

Ueber die Phosphorsäureverbindungen in der Milch.

Von

Dr. Adolf Baginsky.

Privat-Dozent der Kinderheilkunde an der Universität Berlin.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts der Universität Berlin.
(Der Redaktion zugegangen am 27. März 1883).)

Die bisherigen Bestimmungen der Phosphorsäure in der Milch berücksichtigen ausschliesslich das quantitative Verhalten derselben zur Gesamtmilch oder das Verhältniss derselben zum Stickstoffgehalt der Milch, wobei indess wiederum die aus der Gesamtmilch gefundene Zahl einfach der Verhältnissberechnung zu Grunde gelegt wurde. In der Voraussetzung, dass die angewandten analytischen Methoden massgebend waren, ergab sich das Resultat, dass der Phosphorsäuregehalt

der Frauenmilch 22,74 ‰,
der Kuhmilch . . . 28,45 ‰

der Gesamtmilch betrug¹⁾).

Ein phosphorhaltiger Körper, das Lecithin, wurde im reinen Zustande zuerst von Hoppe-Seyler²⁾ dargestellt, seine allgemeine Verbreitung in pflanzlichen und thierischen Protoplasmen wurde ferner durch zahlreiche Untersuchungen³⁾ Hoppe-Seyler's nachgewiesen. Die Constitution desselben wurde durch Diaconow⁴⁾ aus den Spaltungsproducten

¹⁾ König: Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Bd. II.

²⁾ Hoppe-Seyler: Medicinische Untersuchungen. Tübingen, S. 216.

³⁾ Hoppe-Seyler: Medicinische Untersuchungen. Tübingen 1866-1871 u. a. vielen anderen Orten, eine Zusammenstellung findet sich im N. Handwörterbuch der Chemie IV, S. 43.

⁴⁾ Hoppe-Seyler: Medicinische Untersuchungen. S. 221.

des Lecithins ermittelt. In der Milch ist das Lecithin von Tollmatscheff¹⁾ zuerst aufgefunden und quantitativ bestimmt worden; nach der damals herrschenden Ansicht wurde es von Tollmatscheff bei der Analyse nach der Formel des Protogons von Liebreich berechnet.

Weiterhin wiesen Lubavin²⁾ 1871 und Bogomoloff³⁾ in der Kuhmilch einen der Pepsinverdauung widerstehenden Körper nach, welcher phosphorhaltig war, und in seinen Eigenschaften dem von Miescher⁴⁾ aus den Eiterzellen dargestellten Nuclein gleich. Unter solchen Verhältnissen können die Phosphorsäurebestimmungen, soweit dieselben aus der Gesamttasche gemacht wurden, keinen Aufschluss mehr über die Vertheilung der Phosphorsäure in der Milch geben. Es ist aber wichtig, darüber in's Klare zu kommen, wieviel von der, in der Milch überhaupt vorhandenen Phosphorsäure in anorganischen Salzen, (freie), und wieviel in organischen Verbindungen als Lecithin und Nuclein vorhanden ist, schon aus dem Grunde, weil Bokai den Nachweis geführt hat, dass das Nuclein weder, wie auch schon von Miescher gefunden war, vom Magensaft angegriffen wird, noch auch der Darmverdauung zugänglich ist, sodass dasselbe, wenigstens bei Hunden zum grossen Theil in den Fäces wieder erscheint. Auch das Lecithin wird durch den Magensaft wenig angegriffen, während das Pancreasferment eine Zerlegung desselben in Glycerinphosphorsäure, Neurin und fette Säuren bewirkt, drei Körper, deren leichte Assimilirbarkeit vom Darmtractus aus ohne Weiteres anzunehmen ist.

Meine Untersuchungen gingen indess nicht sowohl von diesen mehr theoretischen Gesichtspunkten aus, sondern bezogen sich von Hause aus auf die Frage, in wie weit die neueren Conservirungsmethoden der Milch, welche im Wesentlichen auf eine Ueberhitzung derselben auf 120° C. (Scherff)

¹⁾ Ibid., S. 179.

²⁾ Ibid., S. 277.

³⁾ Bogomoloff: Ueber die Zusammensetzung der Milch. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1871, Nr. 40.

⁴⁾ Miescher. Hoppe-Seyler: Medicinisch-chemische Untersuchungen 1871, S. 456.

und auf Wasserentziehung nach Anwendung hoher Temperatur¹⁾ (Romanshorn) hinauskommen, die Constitution dieses wichtigen Kindernahrungsmittels verändern können? Es lag nahe daran zu denken, dass unter den genannten Verhältnissen gerade die erwähnten phosphorhaltigen Körper, Nuclein und Lecithin, Abspaltungen, resp. Zersetzungen erleiden²⁾. Die Methode der Untersuchung, welche ich nach Anleitung des Herrn Prof. Baumann anwendete, war im Wesentlichen die, dass ich nach der bekannten, von Hoppe-Seyler angegebenen Methode, das Casein mit sehr verdünnter Essigsäure aus der auf das 20fache verdünnten Milch niederschlug, den ausgewaschenen Casein- und fetthaltigen Niederschlag mit Soda und Salpeter zur Schmelze brachte, und aus der kohlenfreien Schmelze die Phosphorsäure nach Ansäuern mit Salpetersäure, mit molybdänsaurem Ammon fälltte, mit Ammoniak den Niederschlag löste, aus der Lösung die Phosphorsäure als pyrophosphorsaures Magnesium ($Mg_2 P_2 O_7$) bestimmte und aus dem Magnesiumsatz die Phosphorsäure ($P_2 O_5$) berechnete.

Im Wesentlichen wurde dasselbe Verfahren bei dem Filtrat (der verdünnten Molke) eingehalten; dasselbe wurde zur Trockene eingedampft, und aus dem Rückstande nach demselben Verfahren die Phosphorsäure bestimmt. Es mag gleich erwähnt werden, dass mir darum zu thun war, auch bezüglich der Frauenmilch ähnliche Bestimmungen vorzunehmen, in der Absicht, die bei der Frauenmilch statthabenden Verhältnisse mit den in der rohen und conservirten Kuhmilch gefundenen zu vergleichen. Es glückte in der That nach dem von Pfeiffer³⁾ neuerdings angegebenen Verfahren durch vorsichtige Erwärmung der Frauenmilch bis 47—50° C. unter

¹⁾ Die Fabrik Romanshorn verweigert die Auskunft über die angewandte Temperatur.

²⁾ Die weiter gehenden Untersuchungen, welche sich auf das Verhalten von Casein und Albumin, die Acidität, Verhalten gegen das Labferment u. s. w. beziehen, werden in dem von mir redigirten «Archiv für Kinderheilkunde» demnächst erscheinen.

³⁾ Pfeiffer: Zur Analyse der Muttermilch. Jahrbuch für Kinderheilkunde 1882, Bd. 19, S. 191.

sehr vorsichtigem Hinzufügen kleiner Mengen verdünnter Essigsäure, ein klares, caseinfreies Filtrat zu erhalten, sodass eine gesonderte Bestimmung der Phosphorsäure möglich war, dagegen glückte diese Art des Vorgehens mit den auf dem Filter verbleibenden, ausserordentlich feinen Caseinniederschlag nicht, weil derselbe vom Filter nicht zu trennen war. Es wurde deshalb der Weg eingeschlagen, aus einem Theile derselben Frauenmilch die Phosphorsäure im Ganzen zu bestimmen und von dem gefundenen Werthe, den in der Molke gefundenen Phosphorsäuregehalt abzuziehen; der Rest ergab den Gehalt des auf dem Filter verbliebenen, aus Fett und Casein bestehenden Niederschlages, an Phosphorsäure.

Den Werth der eingeschlagenen Methode für genügend genaue Bestimmungen konnte man dadurch prüfen, einmal, dass man den Kalkgehalt in dem auf dem Filter gebliebenen fett- und caseinhaltigen Niederschlage bestimmte, um daraus die etwa zurückgehaltene Menge in anorganischer Verbindung befindlicher (freie) Phosphorsäure zu berechnen, ein andermal dadurch, dass man die Menge des in das Filtrat mit übergegangene Lecithin direkt bestimmte.

Nach der ersten Richtung hin wurden von mir zwei Bestimmungen gemacht, und zwar die eine in der rohen, die andere in der Scherff'schen Milch. Es enthielt der Caseinniederschlag aus 100 cc. roher Milch = 0,0029 CaO in 100 cc. der Scherff'schen Milch = 0,0040 CaO, wie man sieht, sehr geringe Mengen.

Die Bestimmung des etwa in das Filtrat übergegangenen Lecithins konnte erspart werden, nachdem Schmidt-Mühlheim¹⁾ in einer jüngsten Arbeit aus 8 Liter Molke, welche ca. 10 Liter frischer Kuhmilch entsprachen, nicht mehr als 0,00962 P₂O₅ fand, welche auf Lecithin zu beziehen war, eine Menge, welche für 100 cc. verschwindend klein erscheint. Weiterhin ergab sich, wie aus meinen Zahlen einleuchten wird, ein so constantes Resultat, dass darin eine gewisse Garantie der genügenden Genauigkeit der angewandten Methode erblickt werden darf.

¹⁾ Archiv für die gesammte Physiologie, Bd. 29.

Die Resultate meiner Untersuchungen sind folgende:

Auf 100 cc. Milch.

Art der Milch.	Verwendete Substanz.	Mg ₂ P ₂ O ₇	Daraus P ₂ O ₅	Verhältniss von P ₂ O ₅ in Casein und Filtrat.
1. Rohe Milch sp. Gew. 29,5 (nach Chevallier) bei 10° C.	a) Caseinniederschlag . . .	0,071	0,0454	} 1 : 3,3
	b) Filtrat . . . (Verd. Molke)	0,235	0,1503	
1a. Dieselbe Milch. Controlle.	a) Caseinniederschlag . . .	0,073	0,0466	} 1 : 3,29
	b) Filtrat . . .	0,240	0,1533	
2. Rohe Kuhmilch sp. Gew. 35 bei 17° C.	a) Caseinniederschlag . . .	0,0856	0,0547	} 1 : 3,35
	b) Filtrat . . .	0,2874	0,1838	
3. Milch n. Scherff's Methode conservirt.	a) Caseinniederschlag . . .	0,0588	0,0376	} ?
	b) Filtrat . . .	—	—	
4. Dito auf sp. Gew. 29,5 bei 10° C. gebracht.	a) Caseinniederschlag . . .	0,0504	0,0322	} 1 : 4,0 (?)
	b) Filtrat . . . (etwas verloren durch Verputzen)	0,2020(?)	0,1292	
4a. Dieselbe Milch. Controlle.	a) Caseinniederschlag . . .	0,0522	0,0333	} 1 : 5,3
	b) Filtrat . . .	0,2630	0,1682	
5. Dito sp. Gew. 32 bei 17° C.	a) Caseinniederschlag . . .	0,0740	0,0473	} 1 : 3,94
	b) Filtrat . . .	0,2916	0,1865	
6. Milch von Rommshorn von nahezu Syrupconsistenz. Auf das sp. Gew. von 29,5 gebracht bei 10° C. (auf 1 Milch 2,5 dest. Aqu.)	a) Caseinniederschlag . . .	0,0748	0,0478	} 1 : 3,10
	b) Filtrat . . .	0,2320	0,1383	
6a. Dieselbe Milch. Controlle.	a) Caseinniederschlag . . .	0,0736	0,0470	} 1 : 3,12
	b) Filtrat . . .	0,2300	0,1471	

Ueberblickt man die Zahlen der vorstehenden Tabelle, so fällt zunächst auf, dass eine gewisse Constanz in dem Verhältniss des Phosphorsäuregehaltes zwischen dem, aus Casein und Fett bestehenden, auf dem Filter verbliebenen Niederschlage und demjenigen des Filtrats bei der rohen Milch auftritt. Die Zahlen bewegen sich zwischen 1 : 3,35—1 : 3,29; nahezu dasselbe Verhältniss findet sich in der von der Fabrik Romanshorn¹⁾ gelieferten condensirten Milch, dasselbe beträgt 1 : 3,10. Dem gegenüber weicht die durch sehr hohe Temperaturen zur Conservirung gebrachte Scherffsche²⁾ Milch nicht unwesentlich ab. Die Zahlen bewegen sich zwischen 1 : 3,94—1 : 5,3.

Um den Zufall durch etwaige Ungleichheiten der Milch bei diesem Ergebniss auszuschliessen, kam es darauf an, die Phosphorsäurebestimmungen in ein und derselben Milch und zwar in der rohen und in der darauf mittelst der Conservirungsmethode behandelten, vorzunehmen, und Herr Scherff setzte mich thatsächlich durch Uebersendung der zur Conservirung verwendeten rohen Kuhmilch in die Lage, den Versuch durchzuführen.

Auf 100 cc. Milch.

Art der Milch.	Verwendete Substanz.	$Mg_2 P_2 O_7$	Daraus $P_2 O_5$	Verhältniss von $P_2 O_5$ in Casein und Filtrat.
7. Rohe Milch bei 10° C., spec. Ge- wicht 32 . . .	a) Caseinnieder- schlag . . .	0,0676	0,043236	1 : 3,05
	b) Filtrat . . .	0,2064	0,132013	
7a. Dieselbe Milch conservirt . . .	a) Caseinnieder- schlag . . .	0,0582	0,03722	1 : 3,76
	b) Filtrat . . .	0,219	0,14007	

¹⁾ Erste Schweizerische Alpenmilch-Exportgesellschaft Romanshorn, Schweiz.

²⁾ Fabrik von Gebr. zum Berge Loxstedt und Bremen.

Wie man sieht, ist das Verhältniss in dem Phosphorsäuregehalt zwischen dem auf dem Filter verbliebenen Niederschlage und dem Filtrat zwischen roher und conservirter Milch nicht in dem Maasse abweichend, wie in den oben gegebenen Zahlen, indess ist dasselbe immerhin nicht unwesentlich verändert (3,05 : 3,76).

Man könnte geneigt sein, aus dieser eigenthümlichen Veränderung des Verhältnisses den Schluss zu ziehen, dass durch die Conservirung der Milch mittelst hoher Temperaturen nicht allein die dauernde Erhaltung derselben Statt hat, welche thatsächlich, wenn die Conservirungsmethode exact ausgeführt worden ist, vorhanden ist, sondern dass auch gleichzeitig eine wesentliche Verbesserung der Milch eingetreten ist. Diese Auffassung wäre dann zulässig, wenn sich erweisen liesse, dass der Phosphorsäuregehalt in dem auf dem Filter verbliebenen Niederschlage wesentlich dem Nuclein der Milch angehört; denn da bei der Werthbestimmung der Milch, wie Hoppe-Seyler¹⁾ dies vorgeschlagen hat, der Gehalt an Nuclein wegen der oben erwähnten, von Bökai erwiesenen Unverdaulichkeit desselben, im negativen Sinne in Anrechnung zu bringen wäre, so würde die Ueberführung der Phosphorsäure aus dem an Nuclein gebundenen Zustande in das Filtrat nichts anderes als die Aufschliessung eines Theiles des Nucleins für die Assimilirbarkeit bedeuten.

Es kann sein, dass diese Auffassung zutrifft; indess ist zu erwägen, dass ein grosser Theil der im Caseinniederschlage vorhandenen Phosphorsäure dem der Verdauung zugängige und auch in der Milch reichlich vorhandenen Lecithin angehört und bei der relativ leichten Assimilirbarkeit des Lecithins, welche durch die oben erwähnte, mittelst des fettverdauenden Pancreasfermentes vor sich gehende Zerlegung in Glycerinphosphorsäure u. s. w. bedingt ist, würde ein vorzeitiges Zerlegen des Lecithins möglicherweise für die Nährfähigkeit der Milch nicht bedeutungslos sein; insbesondere fielen mit Rücksicht auf die für das kindliche Alter so überaus

¹⁾ Hoppe-Seyler: Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. I, S. 347.

wichtige Resorption der Kalksalze, bei welcher die Anwesenheit von Glycerinphosphorsäure im Darmkanal des Kindes mit Wahrscheinlichkeit eine wesentliche Rolle spielt, der Verlust an Lecithin in's Gewicht. Es ist dies um so bedeutender, als gerade die Frauenmilch in ihren Verhältnissen der Phosphorsäurevertheilung sich eher der rohen, als der conservirten, überhitzten Milch anzunähern scheint, wenigstens haben die von mir nach dieser Richtung hin, wenngleich spärlichen Analysen dieses Ergebniss gehabt.

Es fanden sich in der Frauenmilch:

	Verwendete Substanz.	Mg. P ₂ O ₇	P ₂ O ₆
1. Lactation im 5. Monat.	In der Molke .	0,0504	0,0322
2. Milch derselben Frau von einem anderen Tage.	Ganze Milch .	0,0640	0,0409
	In der Molke .	0,0448	0,0286
	Im Casein .	0,0192	0,01228
3. Lactation im 4. Monat.	In der Molke .	0,048	0,0307

1:2,3

Leider stand mir nicht ausreichendes Material zur Verfügung, um in allen drei Untersuchungen in wünschenswerther Weise das Verhältniss festzustellen, indess erscheint es nach den gegebenen Ausführungen wichtig, die Untersuchung nach der angedeuteten Richtung weiterzuführen, insbesondere aber auch durch genaue, an Kindern, welche mit Frauen- und Kuhmilch ernährt sind, vorgenommene und in Vergleich gebrachte quantitative Phosphorsäurebestimmungen in den Fäces weitere Aufschlüsse zu gewinnen.