Eignung verschiedener Kryoskope und Osmometer für die Messung des Gefrierpunktes von Milch und Rahm = Suitability of various cryoscopes and osmometers for measuring the freezing point of milk and cream

Autor(en): **Rüegg, M. / Bosset, J.O. / Wittwer, A.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **72 (1981)**

Heft 3

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-984618

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 72, 345–358 (1981)
Eingegangen 4. Mai 1981. Angenommen 18. Juni 1981

Eignung verschiedener Kryoskope und Osmometer für die Messung des Gefrierpunktes von Milch und Rahm

Suitability of Various Cryoscopes and Osmometers for Measuring the Freezing Point of Milk and Cream

M. Rüegg und *J. O. Bosset*
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern
(Direktor: Prof. Dr. B. Blanc)

A. Wittwer
Eidg. Amt für Meßwesen, Wabern-Bern (Direktor: Dr. A. Perlstain)

Einleitung

Der Gefrierpunkt von Milch ist sowohl vom praktischen als auch vom rechtlichen Standpunkt aus gesehen nach wie vor ein wichtiges Kriterium beim Nachweis von Wässerungen oder von Zusätzen löslicher Stoffe zu Milch (1–7). In den letzten Jahrzehnten haben sich beide, die Meßmethodik und die Mittelwerte der Gefrierpunkte wesentlich geändert. In der Meßmethodik wurde das klassische Beckmann- und die damit verwandten Quecksilberthermometer (1, 6–7) weitgehend durch Thermistoren verdrängt (2–4) und neue Verfahren, zum Beispiel basierend auf Dampfdruckmessungen (5), wurden zur Bestimmung der Osmolalität oder des Gefrierpunktes angewandt. Parallel dazu ersetzten vermehrt NaCl-Eichlösungen (2–4, 8, 9) die früher bevorzugten Zucker- (6, 9, 10) oder Harnstoffstandardlösungen (1, 7). Wahrscheinlich durch die Züchtung bedingt, erhöhte sich der Mittelwert der Gefrierpunkte in den letzten Jahrzehnten (11, 12). Man wurde sich auch vermehrt klar darüber, daß laktations- (13), rassen-, fütterungs- (14) und gesundheitlich bedingte sowie saisonale und regionale Unterschiede bestehen (siehe z. B. Übersicht in 11, 15, 16). Die Festlegung von Grenzwerten für «normale» Milch ist deshalb schwierig und verlangt vorab zuverlässige Meßgeräte (11, 12, 17). Es stehen heute verschiedene Geräte mit recht unterschiedlichen Meßprinzipien und Meßgeometrien zur Verfügung, die grundsätzlich für den Einsatz im milchwirtschaftlichen Labor geeignet scheinen. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, einige typische handelsübliche Kryoskope und Osmometer zu prüfen und abzuklären, welche Meßanordnung für Milch und Rahm geeignet ist und mit welchen systematischen Unterschieden zur absoluten Temperaturskala zu rechnen ist.

Experimentelles

Kryoskope und Osmometer

Es wurden folgende 6 handelsübliche Geräte, die mit den Buchstaben A bis F bezeichnet werden, für diese Untersuchung verwendet: Das Cryoscope Modell MS™ von Fiske Associates (A), das Modell 4D II von Advanced Instruments Inc. (B), das Cryostar von Funke-Gerber (C), das Halbmikro-Osmometer Modell 23.01 von Knauer GmbH (D), das Mikro-Osmometer Modell OM 801 von Vogel (E) und das Vapor Pressure Osmometer Modell 5100 von Wescor Inc. (F). Die Geräte A, B und C sind speziell für die Messung von Milch konzipiert. Die Geräte D, E und F sind Osmometer, die vorwiegend im biochemischen und medizinisch-chemischen Laboratorium eingesetzt werden. Zwei davon sind Thermistor Kryoskope (D, E), beim dritten (F) handelt es sich um ein Dampfdruck-Osmometer, das den Taupunkt über der Probelösung mißt. Letzteres wurde zu Vergleichszwecken in die Versuche miteinbezogen, weil ihm ein vollständig anderes Meßprinzip zugrunde liegt. Einige wichtige Merkmale der Geräte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Merkmale der verwendeten Meßgeräte

Merkmal	Apparatebezeichnung					
	A	B	C	D	E	F
Meßprinzip	Gefrierpunkt					Taupunkt
Normaler Einsatzbereich	Milch			Osmometer		
Anzeige	°C			mOsm/kg		
Untere Grenze des Meßbereiches (°C)	−1,0	−3,0	−1,0	−7,4	−3,7	−3,7
Kühlung	Kältebad		Peltier-Element			
Bad- oder Blocktemperatur (°C)	−8,0	−7,0	−4,0	−6,0	−11,0	—
Auslösung der Kristallisation	Vibratornadel		Eintauchen gekühlter Nadel	Vibratornadel	Eintauchen gekühlter Nadel	—
Meßzyklus	Vollautomatisch		Halbautomatisch	Vollautomatisch		
Ungefähre Meßzeit (s)	110	120	180	100	90	115
Probenvolumen (ml)	2,0	2,0–2,5	0,200	0,150/0,050	0,050	ca. 0,007
Probengefäß	Glas	Glas	Plastik	Glas	Plastik	Papierfilter
Relativer Preis[1]	0,9	1,0	0,6	0,5	0,5	0,7

[1] Preisvergleich in der Schweiz zur Zeit der Veröffentlichung; gerundet auf eine Dezimalstelle

Eichlösungen

Alle Geräte wurden mit bidestilliertem Wasser (Büchi Fontavapor 285, Büchi AG, CH-9230 Flawil) und der gleichen Na-Cl-Eichlösung mit einem Gefrierpunkt von –0,600 °C (10,2060 g NaCl pro kg H_2O (18)) geeicht. Die –0,600 °C werden von verschiedenen Geräteherstellern ohne Referenz in den Bedienungsanleitungen angegeben. Mit größter Wahrscheinlichkeit wurde dieser Wert in den Tabellen von *Scatchard* und *Prentiss* (8) linear interpoliert. Zur Prüfung der Linearität der Geräte wurden noch weitere NaCl-Lösungen verwendet (18; Tabelle 2). Das Natriumchlorid (Merck AG, Darmstadt, Art. Nr. 6405) wurde während 2 Stunden bei 600 °C und anschließend über P_2O_5 getrocknet und in bidestilliertem, mit der Raumluft im Gleichgewicht stehenden Wasser gelöst. Die Herstellung der Harnstoffeichlösung erfolgte nach der Vorschrift im Schweizerischen Lebensmittelbuch (1).

Milch- und Rahmproben

Die Milch- und Rahmproben stammten aus lokalen Molkereien. Es handelte sich um folgende handelsübliche Produkte aus normalen Fabrikationen: Rohmilch, pasteurisierte und uperisierte Vollmilch, uperisierte Magermilch sowie uperisierten Kaffeerahm mit 15% und pasteurisierten Schlagrahm mit 35% Fettgehalt.

Durchführung der Messungen

Für die Überprüfung der Linearität und Streuung wurden die Geräte mit bidestilliertem Wasser und der NaCl-Eichlösung mit –0,600 °C (18) geeicht und anschließend, ohne die Einstellung zwischendurch zu verändern, 5 NaCl-Eichlösungen mit Gefrierpunkten zwischen –0,4 und –0,6 °C sowie die Harnstoffeichlösung (1) fünffach gemessen. Vor der Messung der Milch- und Rahmproben wurden die Geräte regelmäßig bei –0,600 °C überprüft und wenn nötig nachjustiert. Die Bedienung erfolgte gemäß den von den Herstellerfirmen abgegebenen Gebrauchsanleitungen. Die Milch- und Rahmproben wurden ebenfalls mindestens fünfmal nacheinander gemessen.

Methode zur Messung der Absoluttemperatur des Milcherstarrungspunktes

Für die Bestimmung der absoluten Erstarrungstemperatur von Milch in Anlehnung an die Internationale Praktische Temperaturskala von 1968 (IPTS-68, (20)) wurde eine Referenzmethode entwickelt. Diese Referenzmethode beruht auf dem Prinzip und den Erfahrungen, die seit Jahrzehnten auf dem Gebiet der Verwirklichung von Temperaturfixpunkten gemacht wurden (19). Mit einer dafür konstruierten Meßzelle aus Duranglas konnten störende Einflüsse wie Temperaturübergangsfehler oder Wärme- Ab- und Zuleitungseinflüsse entlang dem Meß-

fühler weitgehend vermieden werden. Abbildung 1 zeigt die Meßzelle, die mit ca. 400 ml Meßlösung gefüllt ist. Das Platin-Widerstandsthermometer ist im Zentrumsrohr in einer Aluminiumhülse, die für eine rasche und homogene Temperaturübertragung zwischen der Lösung und dem Temperaturfühler sorgt. Zur weiteren Verbesserung der Temperaturübertragung ist das Zentrumsrohr mit Ethanol gefüllt. Das verwendete Platin-Widerstandsthermometer erlaubt Temperaturmessungen höchster Präzision (20). Obschon der Widerstandswert R dieser Thermometer äußerst geringe zeitliche Schwankungen von höchstens 5.10^{-7} R (bei 0 °C) aufweist, was bei dem verwendeten 25,5 Ω Fühler einer Temperaturänderung von etwa 0,00013 °C entspricht, wurde das Widerstandsthermometer vor und nach jeder Gefrierpunktsmessung am Wassertripelpunkt (273,16 K der IPTS-68 (20)) überprüft. Dies ermöglichte es, die Milcherstarrungspunkte mit einer absoluten Meßunsicherheit von ± 0,0003 °C zu bestimmen. Die Widerstandsmessungen erfolgten mit einer automatisch abgleichenden Wechselstrommeßbrücke (Automatic Systems Laboratories Ltd. Precision Resistance Bridge, Leighton Buzzard, Beds., England LU7 8SX (21–24)). Die Meßwerte wurden in den Abständen von 6 s aufgezeichnet und in einer Rechenanlage (Prime 300, Prime Computer, Inc., Framingham, Ma. 01701, USA) ausgewertet. Der Meßvorgang begann mit einer Thermostatisierung der gefüllten Meßzelle bei –2,0 °C in einem Präzisionskryostaten (Lauda Ultra-Kryostat UK-80 WS, modifiziert im Eidg. Amt für Meßwe-

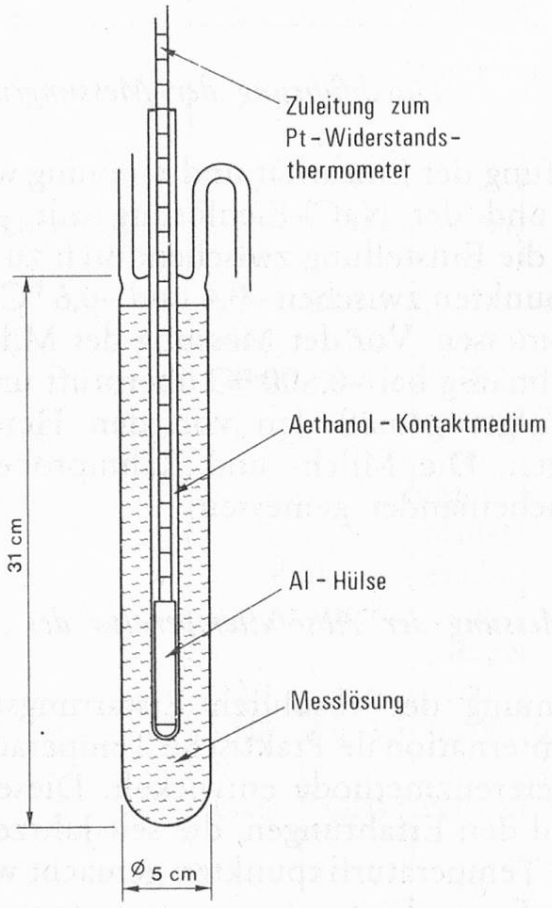

Abb. 1. Zelle zur Messung der absoluten Erstarrungstemperatur von Milch

sen). Anschließend wurde zur Auslösung der Kristallisation die Zelle aus dem Kältebad gehoben, der Boden der Zelle während 20—30 s in flüssigen Stickstoff eingetaucht und darauf wieder in den Kryostaten eingebaut. Nach 3—4 min konnte ein Temperaturanstieg festgestellt werden, der den Beginn der Kristallisation anzeigte. Nach der Auslösung der Kristallisation wurde die Temperatur des Kältebades auf −1,0 °C angehoben.

Resultate

Linearität und Streuung der Kryoskope und Osmometer für Eichlösungen

Zur Prüfung der Linearität der Geräte wurde an die Meßwerte der verschiedenen NaCl-Eichlösungen im Temperaturbereich von −0,4 bis −0,6 °C je ein Polynom ersten und zweiten Grades angepaßt und mittels einer Varianzanalyse

Tabelle 2. Messung von NaCl- und Harnstoffeichlösung mit Milchkryoskopen und Osmometern

Lösung	Molalität (mmol/kg H_2O)	Soll-[2] wert (°C)		Mittelwert $\bar{x}$ (°C) und Standardabweichung s_x (°C)[1]					
				Milchkryoskop			Osmometer		
				A	B	C	D	E	F[3]
NaCl	125,79	−0,434	$\bar{x}$	−0,431	−0,433	−0,439	−0,425	−0,419	−0,449
			s_x	0,0013	0,0004	0,0031	0,0111	0,0055	0,0081
NaCl	147,12	−0,508	$\bar{x}$	−0,504	−0,503	−0,509	−0,493	−0,495	−0,502
			s_x	0,0004	0,0011	0,0041	0,0066	0,0075	0,0081
NaCl	151,90	−0,522	$\bar{x}$	−0,520	−0,523	−0,527	−0,515	−0,512	−0,512
			s_x	0,0004	0,0008	0,0027	0,0047	0,0036	0,0186
NaCl	162,01	−0,557	$\bar{x}$	−0,555	−0,554	−0,561	−0,536	−0,536	—
			s_x	0,0008	0,0009	0,0022	0,0025	0,0055	—
NaCl	174,64	−0,600	$\bar{x}$	−0,599	−0,601	−0,605	−0,587	−0,601	−0,570
			s_x	0,0013	0,0015	0,0036	0,0085	0,0039	0,0108
Harnstoff	(295,70 mmol/l)	−0,550	$\bar{x}$	−0,547	−0,548	−0,555	−0,534	−0,535	—
			s_x	0,0015	0,0011	0,0022	0,0024	0,0107	—

[1] Nach Eichung mit bidestilliertem Wasser und NaCl-Lösung −0,600 °C. Da die Meßreihe zur Prüfung der Linearität diente, wurde die Eichung nach der ersten Einstellung nicht mehr verändert. Dies erkärt geringfügige Verschiebungen gegenüber dem Sollwert bei −0,600 °C. Ein Vergleich der Mittelwerte der verschiedenen Apparate ist deshalb nicht möglich.

[2] Referenz (18) für NaCl- und (1) für Harnstofflösung.

[3] Das Gerät kann im oberen Meßbereich nur mit einer Lösung geeicht werden. Es wurde die NaCl-lösung mit −0,600 °C verwendet.

(F-Test) geprüft, ob eine Krümmung vorhanden sei (Nullhypothese: $y = a + b.x$; Alternativhypothese: $y = a + b.x + c.x^2$). Die wichtigsten Resultate der statistischen Auswertung sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt und eine graphische Darstellung der Eichkurven zeigt Abbildung 2.

Tabelle 3. Linearität der Geräte im Temperaturbereich von –0,4 bis –0,6 °C

Parameter der Eichkurve		Regressionskoeffizient und Standardabweichung					
		Milchkryoskope			Osmometer		
		A	B	C	D	E	F
Ordinaten-abschnitt	a	–0,0316 n.s.	–0,0758	–0,0044 n.s.	–0,0094 n.s.	–0,2254 n.s.	–0,1273
	s_a	0,0177	0,0361	0,0065	0,0157	0,1301	0,0211
Steigung	b	0,8550	0,6900	0,9995	0,9580	–0,0015 n.s.	0,7364
	s_b	0,0691	0,1410	0,0123	0.0298	0,5084	0,0409
Krümmung	c	–0,1508	–0,3070	n.s.	n.s.	–1,0367	n.s.
	s_c	0,0669	0,1365	—	—	0,4924	—
Varianzanalyse, F-Wert		5,08	5,05	1,06	0,21	4,43	0,94

[1] Lineare ($y = a + b.x$) oder quadratische Regression ($y = a + b.x + c.x^2$; y: Meßwert in °C, x: Sollwert der NaCl-Eichlösung in °C).

[2] Vergleich der linearen mit der quadratischen Regression. Kritischer F-Wert bei der Irrtumswahrscheinlichkeit P = 0,05 : 4,30.

n.s. = nicht signifikant von Null verschieden.

Gefrierpunkte der Milch- und Rahmproben

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Messungen von Milch und Rahm sind in der Tabelle 4 aufgeführt. Am meisten Schwierigkeiten bereitete die Messung der Rohmilch und des Schlagrahmes, wahrscheinlich wegen der grobdispersen Fettphase. Beim Gerät D war es besonders schwierig, einen störungsfreien Ablauf der Messung zu erhalten. Bei den übrigen Geräten traten auch Fehlmessungen auf, jedoch mit geringerer Häufigkeit. Die Geräte, die mit Peltier-Kühlelementen ausgerüstet sind, konnten weniger lange in Betrieb gelassen werden, da sich in weniger als einer Stunde eine störende Eisschicht bildete. Eine 5prozentige Verwässerung mit Leitungswasser konnte mit allen Geräten zuverlässig erkannt werden. Die drei Milchkryoskope (A, B und C) und ein Osmometer (E) zeigten eine mittlere Erhöhung der Gefrierpunkte in der gewässerten Milch von 0,025 °C, das Osmometer D eine solche von 0,027 °C.

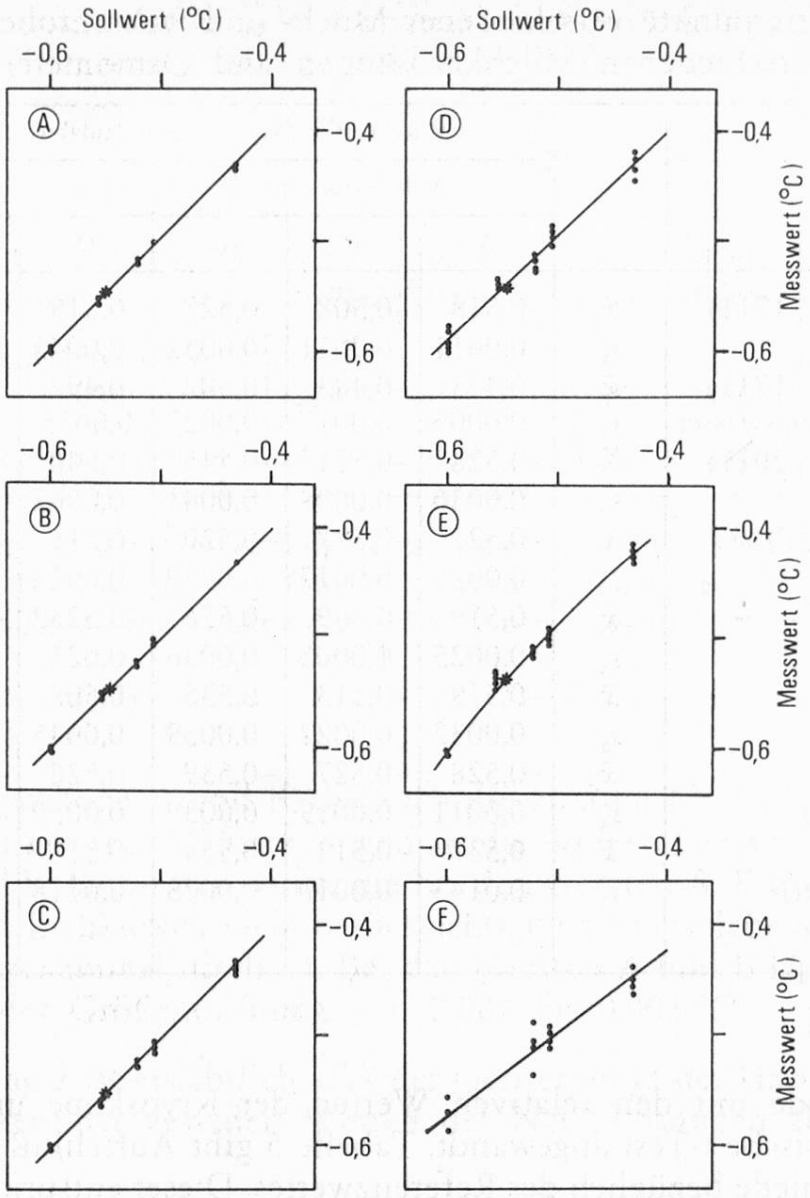

Abb. 2. Eichkurven der Milchkryoskope (A, B, C) und Osmometer (D, E, F) im Temperaturbereich von −0,4 °C bis −0,6 °C.
Die Kurven wurden mit den in Tabelle 3 aufgeführten Regressionskoeffizienten berechnet. Der Wert bei −0,55 °C entspricht dem Mittelwert für eine Harnstofflösung (1), die übrigen Punkte wurden mit NaCl-Lösungen ermittelt (siehe Tabelle 2).

Absolute Erstarrungstemperatur einer uperisierten Milch

Am Beispiel einer uperisierten Konsummilch wurde die Richtigkeit der Messungen mit der im experimentellen Teil beschriebenen Referenzmethode überprüft. Mit 12 Messungen wurde eine mittlere absolute Erstarrungstemperatur von −0,5187 °C und eine Standardabweichung von 0,0026 °C ermittelt. Die Erstarrungstemperaturen blieben bei den Messungen jeweils während 3 bis 8 Minuten innerhalb von ± 0,0002 °C konstant. Zum Vergleich des absoluten Wertes der

Tabelle 4. Gefrierpunkte verschiedener Milch- und Rahmproben ermittelt mit verschiedenen Milchkryoskopen und Osmometern

Produkt		Mittelwert $\bar{x}$ (°C) und Standardabweichung s_x (°C)					
		Milchkyroskope			Osmometer		
		A	B	C	D	E	F
Rohmilch (Nr. 1711)	$\bar{x}$	−0,518	−0,508	−0,527	−0,519	−0,524	[1]
	s_x	0,0011	0,0011	0,0032	0,0045	0,0177	
Rohmilch (Nr. 1711) +5% (v/v) Leitungswasser	$\bar{x}$	−0,493	−0,483	−0,502	−0,492	−0,499	[1]
	s_x	0,0007	0,0017	0,0027	0,0055	0,0086	
Rohmilch (Nr. 2011)	$\bar{x}$	−0,528	−0,521	−0,545	−0,540	−0,525	−0,536
	s_x	0,0030	0,0008	0,0041	0,0062	0,0147	0,0041
Magermilch (UP)	$\bar{x}$	−0,527	−0,517	−0,520	−0,516	−0,534	−0,521
	s_x	0,0022	0,0017	0,0039	0,0016	0,0113	0,0109
Past. Milch	$\bar{x}$	−0,519	−0,509	−0,526	−0,5232	−0,529	−0,524
	s_x	0,0025	0,0005	0,0036	0,021	0,0157	0,0084
UP Milch	$\bar{x}$	−0,519	−0,513	−0,535	−0,508	−0,518	−0,516
	s_x	0,0032	0,0022	0,0059	0,0045	0,0168	0,0080
Kaffeerahm (UP, 15% Fett)	$\bar{x}$	−0,528	−0,527	−0,539	−0,528	−0,565	−0,520
	s_x	0,0011	0,0019	0,0039	0,0050	0,0051	0,0121
Schlagrahm (Past., 35% Fett)	$\bar{x}$	−0,537	−0,513	−0,554	−0,536	−0,591	−0,529
	s_x	0,0143	0,0010	0,0023	0,0118	0,0078	0,0333

[1] nicht bestimmt

Referenzmethode mit den relativen Werten der Kryoskope und Osmometer wurde der klassische t-Test angewandt. Tabelle 5 gibt Aufschluß über die gefundenen Unterschiede bezüglich des Referenzwertes. Dieser entspricht der Absoluttemperatur des Erstarrungspunktes der Milch, korrigiert um 0,006 °C. Die Korrektur ist notwendig, weil für den Bezugspunkt der kryoskopischen Messungen, d. h. die 0,17464 molale NaCl-Lösung, ein Erstarrungspunkt von −0,607 °C (anstelle von −0,600 °C) ermittelt wurde.*

Diskussion

Linearität der Meßgeräte zwischen −0,4 °C und −0,6 °C

Die Resultate in den Tabellen 2 und 3 sowie die Abbildung 2 lassen erkennen, daß bei den Geräten A, B und E eine schwache Krümmung der Eichkurve vorhanden war. Bei den übrigen Geräten war wohl die Streuung zu groß, um eine Abweichung von der Linearität feststellen zu können Die zwei vollautomati-

* Eigene Messungen; Publikation in Vorbereitung

Tabelle 5. Vergleich der kryoskopischen Messungen mit denjenigen der Referenzmethode am Beispiel einer uperisierten Milch

Parameter	Milchkryoskope			Osmometer		
	A	B	C	D	E	F
Gemessener Gefrierpunkt $\bar{x}$, °C	−0,519	−0,513	−0,535	−0,508	−0,518	−0,516
Standardabweichung s_x, °C	0,0032	0,0022	0,0059	0,0045	0,0168	0,0080
Differenz zum Referenzwert von −0,513[1] (s = 0,0026) Δt, °C	0,006	0,000	0,022	−0,005	0,005	0,003
t-Wert aus Mittelwertsvergleich[2]	−4,00	0,08	−10,90	2,98	−1,03	−1,16

[1] Absoluttemperatur des Gefrierpunktes, korrigiert mit der Abweichung des Literaturwertes der NaCl-Eichlösung (−0,600 °C (18)) von der neu bestimmten Absoluttemperatur des Erstarrungspunktes (−0,607 °C, eigene Messungen, Publikationen in Vorbereitung).

[2] Kritischer t-Wert bei P = 0,05 : 2,13.

schen Milchkryoskope A und B, die auch die größten Meßvolumen aufweisen, hatten deutlich kleinere Meßstreuungen als die übrigen Geräte. Bei der Messung der Milch- und Rahmproben wurde die bei den Geräten A, B und E festgestellte Krümmung der Eichkurven nicht berücksichtigt, da eine solche Korrektur für die meisten Benützer unrealistisch ist. Bei den Geräten A und B läge die Korrektur für Milch in der Größenordnung von 0,002 bis 0,003 °C.

In Abbildung 2 ist ersichtlich, daß der Gefrierpunkt der Harnstoffeichlösung (1, 7) nicht erkennbar von den Werten der NaCl-Lösungen abweicht.

Wiederholbarkeit der Messungen

Schon aus Abbildung 2 geht hervor, daß die Geräte mit unterschiedlicher Streuung arbeiten. Um Anhaltspunkte über Unterschiede in der Messgenauigkeit zu erhalten, wurden die aus den Fünffach-Bestimmungen berechneten Varianzen mit einem Bartlett's chi^2-Test (25) geprüft. Dabei wurden die mit dem Dampfdruck-Osmometer erhaltenen Resultate, wegen des grundsätzlich verschiedenen Meßverfahrens, nicht berücksichtigt. Da sich das reine Wasser in seinem Gefrierverhalten von den Salzlösungen unterscheidet, wurden die entsprechenden Werte ebenfalls nicht berücksichtigt. Der Test zeigte, daß sowohl bei den Eichlösungen wie auch bei den Milch- und Rahmproben signifikante Unterschiede zwischen den Geräten bestanden. Im allgemeinen waren die Varianzen für die Werte der Milchkryoskope A und B, die das größte Meßvolumen aufwiesen und vollautomatisch arbeiten, bei den Eichlösungen und den Proben am kleinsten. Die Unterschiede zwischen den Varianzen waren bei den Salzlösungen aus-

geprägter als bei den Milch- und Rahmproben, wenn man die Vollrahmprobe, die sich wegen des hohen Fettgehaltes anders als die übrigen Proben verhielt, ausgeklammert. Bei jedem Gerät für sich dagegen waren die Varianzen für die Gruppe der Salzlösungen oder diejenige der Milchproben ohne den Vollrahm nicht signifikant verschieden. *Henningson* (26) fand in einem Ringversuch mit Thermistor-Kryoskopen einen Zufallsmeßfehler von durchschnittlich 0,004 °C bei der Messung von Eichlösungen und 0,0015 °C bei der Messung von Rohmilch. Diese Werte sind größer als diejenigen der Milchkryoskope A und B, liegen aber in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der übrigen geprüften Geräte.

Vergleich der Mittelwerte der Milch- und Rahmproben

Eine einfache Varianzanalyse ergab, daß auch die für die Milch- und Rahmproben erhaltenen Mittelwerte der Gefrierpunkte signifikant verschieden waren. Da keines der Geräte systematisch tiefere oder höhere Werte anzeigte, können nicht ohne weiteres Gründe für die Unterschiede angegeben werden. Das Osmometer E zeigte die größten Abweichungen vom Gesamtmittelwert. Besonders groß war der Unterschied beim Kaffee- und Vollrahm. Dieses Gerät wies auch schon durchschnittlich die höchste Streuung auf. Ein Grund dafür könnte die schlechte Möglichkeit zur Reinigung der Eintauchnadel sein, die eine Quelle für Verunreinigungen darstellt. Dazu kommt das relativ geringe Probenvolumen, das schon als ungünstiger Faktor für die Reproduzierbarkeit der Messungen erkannt wurde. Das Dampfdruck-Osmometer (F) lieferte trotz seiner relativ großen Streuung einen Mittelwert, der sehr nahe dem Gesamtmittelwert aller Messungen lag. In Abbildung 3 sind die Abweichungen der Mittelwerte vom Gesamtmittelwert graphisch dargestellt. Man erkennt unter anderem, daß die Abweichungen mit steigendem Fettgehalt zunehmen.

Beziehung zur absoluten Temperaturskala

Mit einer Ausnahme (Gerät C) waren die Abweichungen der für die uperisierte Milch erhaltenen Mittelwerte zum Referenzwert gering (siehe Abb. 3 und Tabelle 5). Sie bewegten sich zwischen –0,005 und +0,006 °C und waren bei Geräten mit relativ großer Meßstreuung statistisch nicht signifikant (E und F).

Schlußfolgerungen

Die Prüfung der Milchkryoskope und Osmometer hat gezeigt, daß verschiedene Gerätetypen bei Verwendung der gleichen Eichlösung unterschiedliche Gefrierpunktswerte liefern. Schon bei den spezifischen Milchkryoskopen wurden

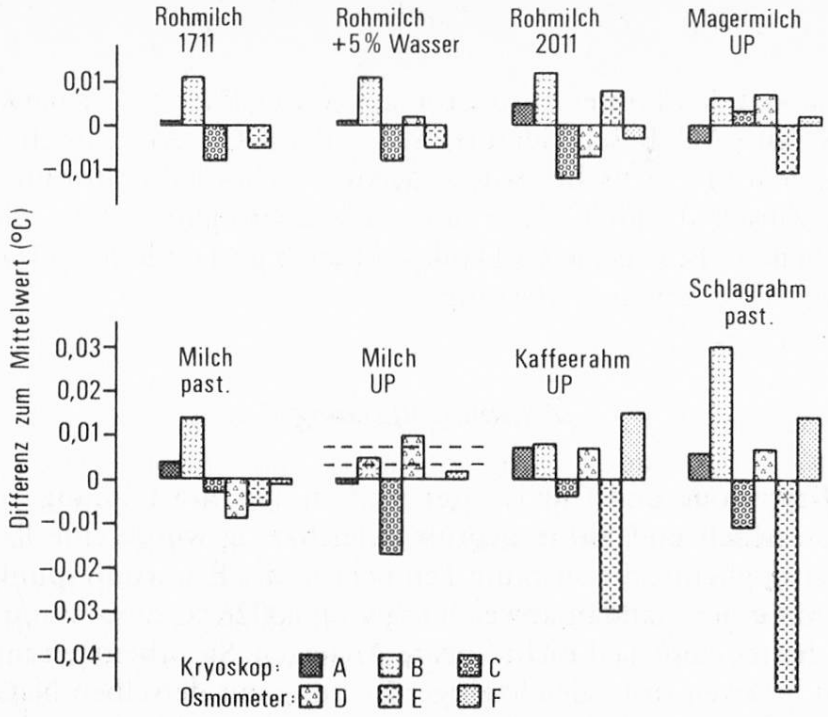

Abb. 3. Abweichungen der mit den Geräten A—F gemessenen Gefrierpunkte vom Gesamtmittelwert für verschiedene Milch- und Rahmproben
Die gestrichelten Linien bei der uperisierten Milch entsprechen dem 95%-Vertrauensbereich des mit der Referenzmethode ermittelten Absolutwertes.

für Rohmilch Unterschiede zwischen Mittelwerten aus Fünffachbestimmungen von mehr als 0,02 °C festgestellt. Für Milch und Milchprodukte scheinen vor allem folgende Faktoren für zuverlässige Ergebnisse wichtig zu sein: ein möglichst grosses, konstantes Messvolumen, ein guter Kontakt zwischen Meßgefäß und Umgebung, reproduzierbare Unterkühlung, eine gute Zugängigkeit zum Thermistor und der Nadel für die Auslösung der Kristallisation (Reinigung) sowie im Falle von Vibratoren eine nicht zu hohe Rührfrequenz (Lufteinschluß und Schaumbildung). Aufgrund der vorliegenden Resultate kann nicht entschieden werden, welches Prinzip zur Auslösung der Kristallisation (vibrierende Nadel oder Eintauchen kalter Nadel) besser ist. Da nicht bei allen Geräten mit einer genügenden Linearität gerechnet werden kann, sollte die Eichung möglichst nahe dem Wert der Probelösung liegen. Es ist möglich, mit den handelsüblichen Kryoskopen und Osmometern auch fettreiche Rahmproben zu messen. Dabei muß allerdings bei einigen Geräten mit einer größeren Zahl Fehlmessungen und größerer Streuung gerechnet werden. Die von *England* et al. (27) erwähnten Punkte, die zur Erzielung zuverläßiger kryoskopischer Messungen zu beachten sind, bleiben u. E. weiterhin aktuell. Wird mit den heute gebräuchlichen NaCl-Eichlösungen gearbeitet, deren Gefrierpunktswerte mit größter Wahrscheinlichkeit alle in den Basistabellen von *Scatchard* und *Prentiss* (8) linear interpoliert wurden, so liefern die Kryoskope und Osmometer mit wenigen Ausnahmen Milch-Gefrierpunkte, die innerhalb von ± 0,005 °C mit der absoluten Temperaturskala übereinstimmen.

Dank

Die Autoren danken den Firmen Infochroma AG, Zug (Gerät E), Knauer-Schweiz, Lausanne (Gerät D), Sarasin AG, Basel (Gerät B), Schneider & Co. AG, Zürich (Gerät A), Uniequip GmbH, München und Äbischer & Co., Medizinisches Laboratorium, Bern (Gerät F) sowie Wisag AG, Zürich (Gerät C), die mit der Zurverfügungstellung der Geräte diese Arbeit ermöglicht haben. Ein spezieller Dank geht auch an Fräulein *U. Moor* und Fräulein *B. Martin* für ihre Hilfe bei den Messungen.

Zusammenfassung

6 Thermistor-Kryoskope und Osmometer wurden auf ihre Eignung zur Messung des Gefrierpunktes von Milch und Rahm geprüft. Gleichzeitig wurde eine Referenzmethode entwickelt, die es ermöglichte, die absolute Temperatur des Erstarrungspunktes einer uperisierten Vollmilch mit einer Standardabweichung von 0,0026 °C zu bestimmen. Die 6 kommerziellen Geräte hatten zum Teil nicht-lineare Anzeigen. Sie arbeiteten mit unterschiedlicher Streuung und lieferten trotz gleichzeitiger Eichung mit derselben NaCl-Lösung signifikant verschiedene Gefrierpunkte für die gleichen Milch- und Rahmproben. Es war nicht mit allen Geräten möglich, von Rahmproben mit 35% Fett zuverlässige Werte zu erhalten. Die geprüften Geräte lieferten mit zwei Ausnahmen Milch-Gefrierpunkte, die innerhalb von ± 0,005 °C mit der absoluten Temperaturskala (IPTS-68) übereinstimmten.

Résumé

6 cryoscopes et osmomètres usuels à thermistor ont été testés quant à leur aptitude à mesurer le point de congélation du lait et de la crème de lait. Parallèlement, une méthode de référence a été mise au point pour déterminer la température absolue de congélation d'un lait entier upérisé avec un écart-type de mesure de 0,0026 °C. Les 6 appareils, choisis dans le commerce au hasard, présentaient pour certains une réponse non rigoureusement linéaire, ainsi que des écarts-types significativement différents. Bien qu'étalonnés simultanément avec la même solution étalon de chlorure de sodium, ils ont également donné des points de congélation significativement différents pour un même échantillon de lait ou de crème. Pour la crème à 35% MG, il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs fiables avec tous les appareils. Les appareils testés, à deux exceptions près, concordent à moins de ± 0,005 °C avec la mesure de la température absolue (IPTS-68).

Summary

6 thermistor cryoscopes and osmometers were tested with a view to their use for measurements of the freezing point of milk and cream. Also, a high precision reference method was developed which allowed the determination of the absolute freezing temperature of UHT milk with a standard deviation of 0.0026 °C. Not all of the commercial instruments showed a perfectly linearized temperature readout. The variance of the freezing point measurements and the mean values were significantly different for the instruments tested, although the calibration was carried out using the same NaCl standard. Some instruments

did not give reliable measurements of cream with 35% fat content. 4 of the instruments tested determined the freezing point of milk within ± 0.005 °C of the absolute value obtained by the reference method (IPTS-68).

Literatur

1. Schweiz. Lebensmittelbuch, Bd. 2, Methode 1/32, 5. Auflage, pp. 33–35. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969.
2. International Dairy Federation Draft method: E-Doc 121 (1980): Determination of the freezing point of milk.
3. *Jamotte, P.:* Les méthodes cryoscopiques de détection du mouillage du lait; *Jamotte, P.* et *Duchateau, J.:* Détermination du point de congélation du lait. Rapports de la Commission pour l'étude de la qualité du lait cru et de la crème de l'Administration de la Recherche agronomique du Ministère (français) de l'agriculture. Station laitière de l'Etat-Gembloux 1/73 et 3/1972.
4. Official methods of analysis of the AOAC, 13th ed., Washington DC (1980): Cryoscopic methods (milk): Thermistor method (21) – Official final action, vo 16.100–16.104, pp. 250–251.
5. Dito et ibidem: Vapor pressure osmometric (VPO) methode (22) – Official first action, no 16.105–16.108, p. 251.
6. Official methods of analysis of the AOAC, 12th ed., Washington DC (1975): Cryoscopic method (18) – Official final action, no 16.086–16.093, pp. 264–267.
7. Deutscher Normenausschuß: Bestimmung des Gefrierpunktes von Milch. DIN 10 319, Berlin 1970 und: Thermometer und Gefrierröhre, DIN 10 295, Berlin 1963.
8. *Scatchard, G.* and *Prentiss, S. S.:* The freezing points of aqueous solutions. IV. Potassium, sodium and lithium chlorides and bromides. J. Am. Chem. Soc. **55**, 4355–4362 (1933).
9. *Prentice, J. H.:* Freezing-point data on aqueous solutions af sucrose and sodium chloride and the Hortvet test: a reappraisal. Analyst **103**, 1269–1273 (1978).
10. *Hortvet, J.:* The cryoscopic examination of milk. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **5**, 470–484 (1922).
11. *Bosset, J. O., Rüst, P.* et *Widmer, P.:* Etude statistique du point de congélation du lait de vache. Trav. chim. aliment. hyg. **70**, 254–270 (1979).
12. *Eisses, J.* and *Zee, B.:* The freezing point of authentic cow's milk and farm tank milk in the Netherlands. Neth. Milk Dairy J. **34**, 162–180 (1980).
13. *van der Have, A. J., Rinske Deen, J.* and *Mulder, H.:* The composition of cow's milk. V. The contribution of some milk constituents to the freezing point depression studied with separate milkings of individual cows. Neth. Milk Dairy J. **34**, 1–8 (1980).
14. *Bartsch, B. D.* and *Wickes, R. B.:* The freezing point of milk as influenced by nutrition of the cow. Australian J. Dairy Technol. **34**, 154–157 (1979).
15. *Bråten, G.:* Der Gefrierpunkt der Milch: Theorie, Bestimmung, Variationen und seine Bedeutung für den Nachweis eines Wasserzusatzes. Meieriposten **65**, 393–399, 431–436, 503–514, 534–539 (1976). Zusammenfassung aus: Milchwissenschaft **32**, 43 (1977).
16. *Zee, B.:* Freezing of milk. Zuivelzicht **70**, 40–43, 90–93, 112–115 (1978). Zitiert in: Dairy Sci. Abstr. **42**, 798, no 6882 (1980).
17. *Kahlhofer, H.:* Erfahrungsbericht über ein neues Gerät zur Gefrierpunktsbestimmung von Milch (aus dem VI. Laborpersonal-Seminar in Wolfpassing am 27. und 28 April (1978). Milchwirtsch. Ber. **56**, 185–188 (1978).

18. Fiske Associates, Quaker Highway, Junction Rte 146, Uxbridge, Massachusetts, 01569, USA: User's quide of the MS cryoscope, p. 10.
19. *Barber, C. R.* and *Herington, E. F. G.:* The preparation and use of cells for the realisation of the triple point of water. Brit. J. Appl. Phys. **5**, 41–44 (1954).
20. *Riddle, J. L., Furukawa, G. T.* and *Plumb, H. H.:* Platinum Resistance Thermometry, NBS Monograph 126 (1973).
21. *Hill, J. J.* and *Müller, A. P.:* An a. c. double bridge with inductively coupled ratio arms for precision platinum resistance thermometry. Proc. I. E. E., Vol. 110, No. 2, 453–458 (1963).
22. *Palm, A.:* Elektrische Meßgeräte und Meßeinrichtungen. 4. Auflage, S. 281–290, bearb. v. W. Hunsinger und G. Münch, Springer, Berlin 1963.
23. *Pflier, P. M.* und *Jahn, H.:* Elektrische Meßgeräte und Meßverfahren. 3. Aufl. S. 203–209, Berlin 1965.
24. *Stöckl, M.* und *Winterling, H.:* Elektrische Meßtechnik, 3. Aufl. S. 141–144, Stuttgart, 1963.
25. *Sachs, L.:* Statistische Auswertungsmethoden. 3. Aufl., S. 384–385, Springer-Verlag., Berlin, Heidelberg, New York 1972.
26. *Henningson, R. W.:* Collaborative study of the thermistor cryoscopic method for the determination of the freezing point value of milk. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists. **51**, 816–821 (1968).
27. *England, C. W.* and *Neff, M.:* The accuracy of the cryoscope methods. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists. **46**, 1043–1049 (1963).

A. Wittwer
Eidg. Amt für Meßwesen
Lindenweg 50
CH-3084 Wabern

Dr. M. Rüegg
Dr. J. O. Bosset
Eidg. Forschungsanstalt für
Milchwirtschaft
Schwarzenburgstraße 155
CH-3097 Liebefeld