Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode. Teil V, Die Wasserbestimmung von getrockneten Milchprodukten = Determination of the water content in milk and milk products by Karl Fischer titration. Part V, Ap...

Autor(en): **Rüegg, M. / Moor, Ursula**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **78 (1987)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982987

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. **78**, 309–316 (1987)
Eingegangen 11. August 1987. Angenommen 24. August 1987

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode*

V. Die Wasserbestimmung von getrockneten Milchprodukten

Determination of the Water Content in Milk and Milk Products by Karl Fischer Titration

V. Application to Dried Milk Products

M. Rüegg und *Ursula Moor*
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld

Einleitung

Der Wassergehalt von Milchpulver und getrockneten Milchprodukten wird meistens indirekt über den Trocknungsverlust bei 102 °C bestimmt (1). Bei säurehaltigen Produkten wird die Trocknungstemperatur häufig auf 87 °C gesenkt, da neben Wasser auch andere leichtflüchtige Bestandteile zu messbaren Gewichtsverlusten führen (2). Obschon die Trocknung das Wasser in vielen Fällen unvollständig entfernt und zu keiner Gewichtskonstanz führt, ist die Wiederholbarkeit infolge der Standardisierung sehr gut. Die Luftfeuchtigkeit während der Bestimmung kann allerdings die Reproduzierbarkeit beeinflussen (3, 14). Trocknungsverluste entsprechen nur angenähert den Wassergehalten. Der Unterschied wird besonders gross, wenn im Pulver ein hoher Anteil kristallisierter Lactose in Form des Monohydrates vorliegt. Aus Thermogrammen von Milchpulver mit kristallisierter Lactose ist ersichtlich, dass das Hydratwasser erst bei Temperaturen über 120 °C vollständig entfernt wird (4).

Die Karl-Fischer-Titration (KF-Titration), die im Gegensatz zur Trockenschrankmethode spezifisch Wasser bestimmt und bei kleinen Probenzahlen kürzere Analysenzeiten benötigt, wurde verschiedentlich als Alternativmethode vorgeschlagen (5–10). Es wurde schon früh festgestellt, dass das Hydratwasser von

* Die Teile I–IV dieser Arbeit sind in Band 77, Seiten 131–138, 139–146, 446–451 und 535–543 (1986) publiziert worden.

Glucose und Lactose erfasst wird (11) und die Wassergehalte von den Gewichtsverlusten im Trockenschrank in der Regel abweichen (5, 6). In sprühgetrockneten Magermilch- und Molkenpulvern wurden mit der KF-Methode 5—6 g/kg und bei entsprechenden walzengetrockneten Pulvern 10—15 g/kg mehr Wasser gefunden (6). Der Unterschied wurde mit dem vom Trocknungsverfahren abhängigen Kristallwassergehalt der Lactose erklärt. Verschiedene Autoren fanden bei ähnlichen und andersartigen getrockneten Milchprodukten mit der KF-Methode ebenfalls um 3 bis 14 g/kg höhere Wassergehalte (7, 9, 10). Bei einer Trocknungstemperatur von 102 °C ergaben die Trocknungsverluste von Lab- und Sauermolkenpulver hingegen grössere Werte als die KF-Titration (9). Die Standardabweichungen der KF-Bestimmungen lagen gemäss den zitierten Arbeiten, je nach Produkt und Arbeitsweise, im Bereich von 0,1 bis 0,5 g/kg. Dies entspricht relativen Streuungen von ca. 0,3 bis 1,2%.

Der vorliegende Bericht befasst sich mit der Verwendung neuerer pyridinfreier KF-Reagenzien und eines Titrationsautomaten für die Wasserbestimmung von Milchpulver und einigen getrockneten Milchprodukten. Es wurde insbesondere versucht, die Titrationszeit und Endpunktstabilität durch Lösungsmittelzusätze zu optimieren und zugleich die Unterschiede zur indirekten Trockenschrankmethode aufzuzeigen.

Methodisches

Apparaturen und Reagenzien

Es wurde mit einem KF-Titrierautomat DL 18 der Firma Mettler mit angeschlossener Analysenwaage AE 163 und Printer GA 44 gearbeitet (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee).

In Vorversuchen wurden Ein- und Zweikomponenten-Reagenzien mit einem ungefähren Titer von 5 mg H_2O/ml verwendet (Hydranal®-Composite 5, -Titrant 5 und -Solvent, Art.-Nr. 34805, 34801 und 34800, Riedel-de Haën, D-3016 Seelze 1/Hannover). Der Titer der KF-Reagenzien wurde mit jeweils 10 Portionen zu 20—40 mg bidestilliertem Wasser bestimmt. Die genauen Wassermengen wurden aus der Differenzwägung der für die Zugabe des Wassers benötigten 2-ml-Plastikspritzen ermittelt.

Die Driftkorrektur für den Titriermittelverbrauch in der geschlossenen Apparatur betrug 6 μl H_2O/min. Die Milchpulver wurden in Portionen von 100—200 mg, mit Hilfe von Wägeschiffchen aus Glas, durch die grösste Öffnung im Deckel des Titriergefässes zugegeben. Die Rührzeit vor der Titration betrug 3 min. Die Abschaltverzögerung wurde auf 30 s erhöht. In einer Lösungsmittelvorlage erfolgten nur 2 Bestimmungen.

Die zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der Pulverteilchen geprüften Lösungsmittelzusätze, wie z. B. Chloroform, Formamid, Dioxan, Triton®X-100 und n-Butylamin, entsprachen einer analytischen Qualität (E. Merck, D-6100 Darmstadt).

In Vorversuchen wurde die Eignung eines mit dem KF-Titrator gekoppelten Trockenofens (Mettler DL 185) zur Entfernung des Wassers und anschliessender Titration geprüft.

Gravimetrische Bestimmung der Trockensubstanz

Die Trockenmasse wurde nach einem internationalen Standardverfahren bei 102 ± 2 °C bestimmt (1). Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

Milchpulver und getrocknete Spezialitäten

Die Proben stammten zum grössten Teil aus dem Milchpulversortiment der Toni Molkerei (Toni Trockenwerk, CH-8021 Zürich). Genauere Angaben über die Produkte des Toni Trockenwerks sind in einer Firmenbroschüre zusammengestellt (12).

Resultate und Diskussion

Anschluss eines Trockenofens an die KF-Apparatur

In Vorversuchen wurde geprüft, ob durch das Ausheizen der Milch-, Protein- und Lactosepulver in einem angeschlossenen Trockenofen das Wasser quantitativ erfasst werden kann. Die Pulver wurden während 20 min bei 102 °C oder bei 120 °C ausgeheizt und der Wasserdampf mit Stickstoffgas in das Titrationsgefäss geleitet. Als Vergleich dienten Wassergehaltswerte, die mit der Trockenschrankmethode und durch direkte KF-Titration in Methanol mit Einkomponenten Reagenz erhalten wurden. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Wasserbestimmungsmethoden

		Wassergehalte in g/kg			
Pulver		Trockenofen-KF[1] 102 °C, 20 min	Trockenofen-KF[1] 120 °C, 20 min	Trockenschrank[2] 102 °C, 3 h	KF-Titration[1] (direkt)
Lactose · H_2O	$\bar{x}$	4,4	7,2	1,0	51,5
	s_x	2,4	0,6	0,03	1,1
Casein	$\bar{x}$	28,7	29,0	28,0	30,6
	s_x	1,9	1,6	0,3	0,7
Magermilch-	$\bar{x}$	45,8	52,2	47,2	49,5
pulver	s_x	3,2	1,4	0,1	1,0

[1] 5fach
[2] Doppelbestimmungen

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass das Wasser im Trockenofen in den meisten Fällen unvollständig ausgeheizt wurde. Die Trockenschrankwerte (102 °C, 3 h) waren erwartungsgemäss durchwegs niedriger als die durch direkte KF-Titration ermittelten Werte. Da die KF-Titrationswerte mit dem vorgeschalteten Trockenofen auch stärker streuten als die übrigen, wurden die Pulver bei den weiteren Vorversuchen direkt in das Titriergefäss eingeführt.

Prüfung von Lösungsmittelzusätzen

Werden Milch- oder Milchproteinpulver in das für die KF-Titration benötigte, nicht wässerige Lösungsmittel eingebracht, so entstehen wegen der schlechten Benetzbarkeit und Löslichkeit grobe Dispersionen. Die grob dispergierten Pulverteilchen geben in der Regel das gebundene oder in Hohlräumen eingeschlossene Wasser nur langsam ab, so dass oft lange Titrationszeiten resultieren. Es wurde deshalb von Anfang an vor der Titration 3 min gerührt. Um die Benetzung zu verbessern und eine feinere Dispersion zu erreichen und damit die Titration zu beschleunigen, wurden zudem einige Lösungsmittelzusätze geprüft.

Bei Magermilchpulver, Casein, Molkenpulver und Lactose ergaben 1:1-Mischungen von Methanol mit Chloroform oder Formamid entweder gleiche oder schlechtere Resultate als reines Methanol. Dioxan- oder 10% n-Butylamin-Zusätze störten die Titration. Hingegen führten Zusätze von Triton X-100 teilweise zu höheren Wassergehalten und einer besseren Wiederholbarkeit. In Tabelle 2 sind die Resultate eines systematischen Vergleichs von KF-Bestimmungen mit und ohne Triton X-100 in Ein- und Zwei-Komponenten-Reagenzien zusammengefasst.

Die nach den Methoden-Varianten ermittelten Wassergehaltswerte unterschieden sich bei allen Pulvern nur geringfügig. Die Differenzen waren statistisch nicht signifikant. Es fällt aber auf, dass die Bestimmung mit 1% Tritonzusatz, mit ganz wenigen Ausnahmen, höhere Werte ergaben als ohne Zusatz. Wurde der Tritonanteil auf 5% erhöht, so nahmen die Werte tendenzmässig wieder ab und die Streuung zu.

Aufgrund der schwachen Tendenz zu höheren Wassergehaltswerten und der Reaktivitätsunterschiede der Karl-Fischer-Reagenzien (13) wurden die folgenden Titrationen mit Zusätzen von 1% Triton X-100 und mit Zweikomponentenreagenzien ausgeführt. Eine Bestimmung (Rühr- + Titrierzeit) dauerte mit Einkomponentenreagenz durchschnittlich 7 und mit Zweikomponentenreagenz 6 min.

Vergleich mit Trockenschrankmethode

Tabelle 3 zeigt einen Vergleich der Wassergehaltswerte in verschiedenen Pulvern nach der Karl-Fischer- und Trockenschrankmethode. Die direkte Wasserbestimmung nach Karl Fischer ergab in der Regel höhere Werte. Je nach Art des Pulvers betrug der Unterschied 1–6 g/kg. Nur in drei Fällen war der Wasserge-

haltsunterschied statistisch nicht signifikant (n. s. in Tabelle 3). Die Streuung betrug bei der Karl-Fischer-Titration durchschnittlich 0,66 g/kg oder relativ zum Wassergehalt 1,8%. Für die Trockenschrankmethode ergaben sich entsprechende Werte von 0,13 g/kg und 0,50%.

Tabelle 2. Wasserbestimmung nach Karl Fischer von Lactosemonohydrat, Milch- und Molkenpulver mit und ohne Triton-X-100-Zusätzen mit Ein- und Zweikomponentenreagenzien

		Wassergehalte[1] in g/kg					
				Tritonzusatz			
		ohne Zusatz		1%		5%	
Pulver		1-Komp.	2-Komp.	1-Komp.	2-Komp.	1-Komp.	2-Komp.
Lactose · H_2O	$\bar{x}$	51,0	50,2	51,5	50,3	50,7	50,2
	s_x	0,5	1,3	0,8	0,3	1,4	0,7
Vollmilch-pulver (walzengetrocknet)	$\bar{x}$	32,1	31,0	31,6	31,9	31,4	31,6
	s_x	1,1	0,5	1,2	0,6	0,5	0,7
Vollmilch-pulver (sprühgetrocknet)	$\bar{x}$	41,0	40,6	41,2	42,5	41,1	41,2
	s_x	0,3	1,6	0,7	1,9	1,1	1,6
Magermilch-pulver (sprühgetrocknet)	$\bar{x}$	42,0	41,0	41,9	41,4	41,7	41,5
	s_x	0,9	0,4	0,7	0,7	0,5	0,6
Molken-pulver sprühgetrocknet)	$\bar{x}$	35,6	35,1	36,4	36,9	35,9	36,0
	s_x	2,2	1,9	0,9	0,7	1,6	1,4

[1] 6fach-Bestimmungen

Dank

Die Autoren danken der Toni-Molkerei in Zürich für die zahlreichen Muster aus ihrem Trockenwerk und der Firma Mettler AG, Greifensee, dafür, dass sie uns einen Trockenofen für die Vorversuche zur Verfügung stellte. Herrn *G. Steiger* sei für die wertvollen Kommentare bei der Versuchsplanung und zum Manuskript bestens gedankt.

Zusammenfassung

Der Wassergehalt verschiedener Milch- und Milchproteinpulver sowie Lactosemonohydrat wurde direkt mit einem automatischen KF-Titrator und indirekt durch Trocknung bei 102 °C während 3 h bestimmt. Für die KF-Titration bewährte sich die Verwendung von

Tabelle 3. Vergleich der direkten Wasserbestimmung nach Karl Fischer mit der indirekten Bestimmung im Trockenschrank

Pulver	Trockenschrank (3 h, 102 °C) $\bar{x}$	s_x	Karl Fischer (2-Komp., 1% Triton) $\bar{y}$	s_y	Differenz[1] $\bar{x}-\bar{y}$
Sprühgetrocknete Pulver					
Vollmilchpulver	35,6	0,28	38,1	0,49	– 2,5
Vollmilchpulver	30,1	0,35	30,8	0,41	– 0,7
Milchpulver mit 30% Fettzusatz	21,3	0,00	22,8	0,41	– 1,5
Magermilchpulver	35,3	0,00	39,3	0,24	– 4,0
Magermilchpulver	37,0	0,14	38,9	0,18	– 1,9
Magermilchpulver «low heat»	90,4	0,07	89,3	2,52	1,1 n. s.
Magermilchpulver «high heat»	77,6	0,02	78,0	0,70	– 0,5 n. s.
Süssmolkenpulver	29,6	0,28	32,5	0,79	– 2,9
Buttermilchpulver	39,5	0,01	34,4	0,62	5,1
Molkenpulver	36,7	0,14	36,7	0,24	0,1 n. s.
Miprotin 50	34,1	0,14	40,8	0,74	– 6,7
Miprotin 64	38,5	0,02	44,8	1,33	– 6,4
Miprotin 75	36,3	0,35	43,1	1,02	– 6,9
Miprotin K	45,4	0,14	48,6	0,86	– 3,2
Mipro-Plus 250	39,4	0,07	47,7	0,99	– 8,3
Milola 250	34,5	0,01	38,8	0,42	– 4,3
Milola 500	27,0	0,00	29,7	0,30	– 2,7
Bumilola 660	13,5	0,28	15,6	0,51	– 2,1
«Kiburg»pulver	37,6	0,21	40,8	0,52	– 3,3
Permeat-Pulver	30,1	0,01	34,4	0,65	– 4,3
Butterpulver 500	21,9	0,00	25,0	0,37	– 3,1
Velumin	28,5	0,00	33,2	0,46	– 4,7
Nafag 7	30,1	0,05	32,5	0,76	– 2,5
Walzengetrocknete Pulver					
Vollmilchpulver	25,0	0,14	27,8	0,60	– 2,8
SMP 180	17,1	0,42	20,2	0,63	– 3,1
SMP 250	16,9	0,14	19,9	0,31	– 3,0

[1] n. s. = Unterschied statistisch nicht signifikant; übrige Unterschiede signifikant.

Zweikomponentenreagenzien mit 1% Zusatz von Triton®X-100 im Titrationsgefäss. Der Tritonzusatz begünstigt die Benetz- und Dispergierbarkeit der Pulver und fördert damit die Wasserabgabe. Die aus den Trocknungsverlusten berechneten Wassergehalte liegen je nach Art des Pulvers um 1 bis 6 g/kg tiefer als die KF-Werte, bei lactosehaltigen Pulvern vor allem wegen der unvollständigen Entfernung des Kristallhydratwassers. Die Streuung der KF-Bestimmungen betrug durchschnittlich 0,66 g/kg oder 1,8% relativ zu den Wassergehaltswerten. Bei der Trockenschrankmethode betrugen die entsprechenden Werte 0,13 g/kg und 0,50%. Dem Nachteil der wesentlich grösseren Streuung stehen die Vorteile der Spezifität und kürzeren Analysendauer für kleine Probenserien gegenüber.

Résumé

On a déterminé la teneur en eau de diverses poudres de lait et de protéines du lait ainsi que du lactose monohydraté directement, à l'aide d'un titrateur KF automatique et indirectement par la méthode à l'étuve à 102 °C pendant 3 h. L'utilisation de réactifs à 2 composantes avec adjonction de 1% de Triton®X-100 s'est avérée très satisfaisante pour la titration KF. L'adjonction de Triton favorise la mouillabilité et la dispersibilité des poudres et par conséquent la libération de l'eau. Les teneurs en eau calculées à partir de la perte de poids au séchage sont plus basses que les valeurs selon KF, entre 1 et 6 g/kg selon le genre de poudre, ceci étant dû au fait qu'à l'étuve, toute l'eau d'hydratation des produits contenant du lactose ne peut être entièrement évaporée. La dispersion des teneurs en eau selon KF fut en moyenne de 0,66 g/kg ou de 1,8% relatif; avec la méthode à l'étuve elle fut de 0,13 g/kg ou de 0,50% en moyenne. Face au désavantage d'une plus grande dispersion des résultats selon KF il faut considérer l'avantage de la spécificité et de la rapidité de cette méthode pour les petites séries.

Summary

The water content of various milk powders, dried milk products and lactose-monohydrate was determined directly by Karl Fischer (KF) titration and indirectly by drying at 102 °C during 3 h. KF titration was carried out using a pyridine-free, two-component reagent. 1% Triton®X-100 was added to the solvent component to improve wetting and dispersing of the powder particles. The water content values obtained indirectly from the weight losses after drying were 1 to 6 g/kg lower compard to the KF-values, mainly because of the imcomplete desorption of water associated with lactose. The average, absolute and relative standard deviations of the KF-determinations were 0.66 g/kg and 1.8%, respectiveley. The corresponding values of the drying oven method were 0.13 g/kg and 0.50%. Beside the poorer repeatability the KF-method has the advantage of the specificity for water and shorter time of analysis for a small number of samples.

Literatur

1. Internationaler Standard FIL-IDF 26: 1964. Determination of the water content of dried milk. Int. Milchwirtschaftsverband, Square Vergote 41, B-1040 Brüssel.
2. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Auflage, 2. Band, Kapitel 2, Methode 2B/02, 2A/02. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1973.
3. *Heinrich, C.:* Thermogravimetrische Untersuchungen zur Wassergehaltsbestimmung von Milchpulver. Milchwiss. **25**, 387–391 (1970).
4. *Berlin, E., Kliman, R.G.* and *Pallansch, M.J.:* Calorimetry and thermogravimetry of bound water in dried milk and whey powders. J. Dairy Sci. **54**, 300–305 (1971).
5. *Heinemann, B.:* Volumetric determination of moisture in dairy products. J. Dairy Sci. **28**, 845–851 (1945).
6. *Kummetat, K.* und *Demmler, G.:* Über zwei Schnellmethoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in Molkereiprodukten. Milchwiss. **4**, 111–115 (1949).

7. *Hendrickx, H., de Moor, H.* und *de Cordier, J.:* (Determination of moisture in spray-dried skim-milk powder by 4 methods) Meded. Rijksfac. LandbWet. Gent **33**, 377–386 (1968). Zitiert in: Dairy Sci. Abstracts **31**, 462, Nr. 3157 (1968).
8. *de Moor, H.* und *Hendrickx, H.:* (Determination of moisture in spray- and roller-dried whole and skim-milk and spray- and roller-dried whey powder by Karl Fischer titration method). Meded. Rijksfac. LandbWet. Gent **33**, 235–246 (1968). Zitiert in: Dairy Sci. Abstracts **31**, 462, Nr. 3158 (1968).
9. *Thomasow, J., Mrowetz, G.* und *Delfs, E.-M.:* Die Bestimmung des Wassergehaltes von getrockneten Milchprodukten mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration. Milchwiss. **27**, 76–81 (1972).
10. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.:* Wasserbestimmung nach Karl Fischer an verschiedenen Lebensmitteln. Deut. Lebensm.-Rundschau **77**, 343–355 (1981).
11. *Zimmermann, A.:* Beitrag zur titrimetrischen Wasserbestimmung nach K. Fischer, Fette, Seifen **46**, 446–450 (1939).
12. Milchpulver und Spezialitäten aus dem Trockenwerk. Toni Trockenwerk Zürich, Förrlibuckstrasse 109, 8021 Zürich (1983).
13. *Scholz, E.:* Karl-Fischer-Titration, S. 15–19. Springer-Verlag, Berlin 1984.
14. *Klein, A.:* Causes of error of the oven method for moisture determination in milk powders. FIL-IDF Bulletin, Doc. 136, 43–45 (1981). International Dairy Federation 41, Square Vergote, B-1040 Brussels.

Dr. M. Rüegg
Ursula Moor
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld