

Rasche gaschromatographische Bestimmung von Buttersäure in Milchaustauschern und Vollmilchpulver

Autor(en): **Hüni, K. / Uebersax, P. / Bovay, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **64 (1973)**

Heft 4

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982304>

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.

Rasche gaschromatographische Bestimmung von Buttersäure in Milchaustauschern und Vollmilchpulver

K. Hüni und P. Uebersax

Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld-Bern
(Direktor: E. Bovay)

1. Einleitung

In der Schweiz muß der Produzent von Milchaustauschern (Milchersatzfuttermittel) seit 1968 4 % Milchfett beimischen. Dies geschieht über die Zugabe von Vollmilchpulver. Die Prüfung des Einhaltens dieser Vorschrift erfolgt einerseits durch die periodische Kontrolle der Bücher, andererseits mit analytischen Methoden durch unsere Anstalt.

Die gaschromatographische Buttersäurebestimmung und Ermittlung des Milchfettgehaltes bearbeiteten unter anderen *Hadorn* und *Zürcher* (1) ausführlich. Die Autoren verseiften mit isopropanolischer Kalilauge und isolierten die Seife, die anschließend mit Ameisensäure zersetzt wurde. Gaschromatographiert wurden die freien Fettsäuren, welche weniger flüchtig sind als die entsprechenden Methylester. Es wurde isotherm gearbeitet bei 160 ° C mit einer Säule mit 10 % Carbowax 20M auf Aeropak 30. Nach dem Eluieren von Capronsäure konnten während ca. einer Stunde die höheren Fettsäuren bei 215 ° C ausgeheizt werden. Das Fettsäuremuster von Milchfett bestimmte *Christopherson* (2) nach Umesterung mit Natriummethylat bei Raumtemperatur und erzielte eine gute Trennung des Buttersäuremethylesters vom Lösungsmittel mit einer Säule mit 10 % EGS auf Anakrom A. Interessant ist auch das Vorgehen von *Barnes* (3). Ohne das Fett vorher zu extrahieren wurde fein gemahlene Untersuchungsmaterial (Erdnuß) direkt mit alkoholischer Lauge behandelt und mit Bortrichlorid/Methanol umgeestert. Anschließend mußten allerdings mit recht großem Aufwand verschiedene Reinigungsoperationen durchgeführt werden.

In unserem Labor wurde bisher so verfahren, daß die Methylester nach Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung mit Schwefelkohlenstoff aus dem Reaktionsgemisch extrahiert wurden. Dann wurde das ganze Spektrum der Methylester aufgenommen und daraus der Buttersäuregehalt berechnet.

Es hat sich nun gezeigt, daß an einer Reoplex-Säule die Methylester der kurz-kettigen Fettsäuren gut getrennt werden können. Der Buttersäure- und damit der Milchfettanteil kann so rasch und mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

2. Methode

Es wird nach der Bortrifluorid-Umesterung nach *van Wijngaarden* (4) gearbeitet: Ca. 150 mg (genau gewogen) isoliertes Fett wird im 50 ml Rundkolben mit 2 ml methanolischer Natronlauge (2 g NaOH in 100 ml) und 2 ml innerem Standard (1 mg Oenanthsäure pro ml) während 5 Minuten am Rückfluß verseift. Dann werden durch den Kühler 2 ml Bortrifluorid (Bortrifluorid/Methanol Komplex, ca. 14 % BF_3) zugegeben und weitere 2 Minuten gekocht. Wieder durch den Kühler werden dann 5 ml n-Hexan reinst zugefügt (*van Wijngaarden* benutzte Heptan). Anschließend noch eine Minute weiter sieden lassen und mit aufgesetzem Kühler abkühlen. Etwas abweichend und vereinfachend von *van Wijngaarden* wird Leitungswasser bis zum Kolbenhals aufgefüllt, verschlossen, geschüttelt und nach der Schichtentrennung die organische Phase eingespritzt. Gaschromatographiert wird isotherm bei 100 °C mit einer Säule mit 10 % Reoplex auf Chromosorb W.

Im Gaschromatogramm (Abb. 2) erscheinen nur Butter-, Capron- und Caprylsäuremethylester sowie der Methylester des inneren Standards. Alle Methylester höherer Säuren werden auf der Säule zurückgehalten und können am Schluß einer Analysenreihe leicht bei ca. 220 °C vollständig ausgeheizt werden. Mit dieser neuen Arbeitsweise kann die Retentionszeit von ca. 25 Minuten (bei temperaturprogrammierter Trennung auf Säulen mit 2,5 % EGS auf Chromosorb) auf weniger als 10 Minuten verkürzt werden. Zudem fällt das Abkühlen des Gaschromatographen und Wiederaufheizen auf die Starttemperatur weg.

3. Auswertung

Die Peakhöhen von Buttersäuremethylester (aus der Standardlösung mit 0,5; 1,0 und 2,0 mg Buttersäure und je 1,0 mg Capron- und Oenanthsäure pro ml n-Hexan) aufgetragen gegen die Konzentration ergibt eine ideale Gerade (Abb. 1).

Der Buttersäuregehalt von Milchfett wurde nach dieser Methode zu 4,3 % bestimmt. (Mittel aus 12 Bestimmungen von Vollmilchpulvern verschiedener Provenienz. Schwankungsbreite: 3,6—4,7 %).

Der Milchfettanteil eines Milchaustauschers kann aus dem Gesamtfettgehalt und dem mittleren Buttersäuregehalt von Vollmilchpulver berechnet werden.

Zusammenfassung

Isoliertes Fett aus Milchaustauscher oder Vollmilchpulver wird mit zweiprozentiger methanolischer Natronlauge verseift und mit Bortrifluorid/Methanol umgeestert. Die Fettsäuremethylester werden auf einer Säule mit 10 % Reoplex auf Chromosorb W bei 100 °C isotherm gaschromatographiert. Dabei erscheinen im Gaschromatogramm nur die Butter-, Capron- und Caprylsäuremethylester und der Methylester des inneren Standards. Alle Ester höherer Fettsäuren werden auf der Säule zurückgehalten und können am Ende einer Analysenreihe bei 220 °C eluiert werden. Diese neue Arbeitsweise bringt eine wesentliche Zeiteinsparung.

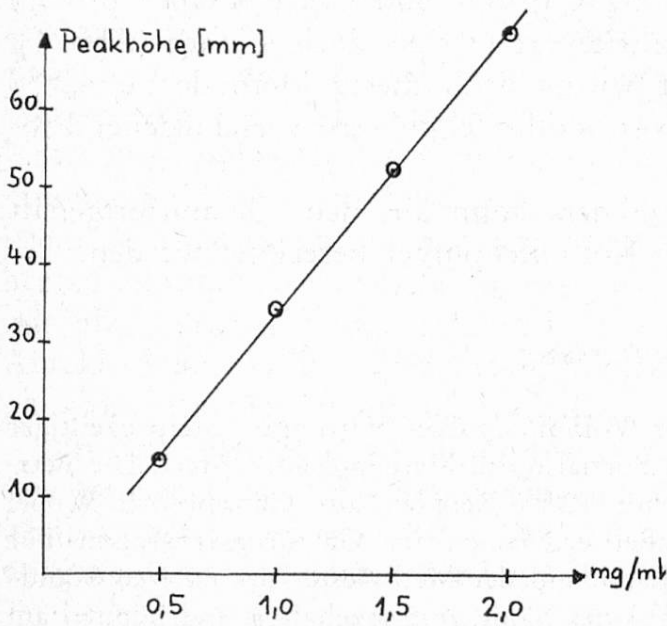


Abb. 1. Eichgerade für Buttersäuremethylester.

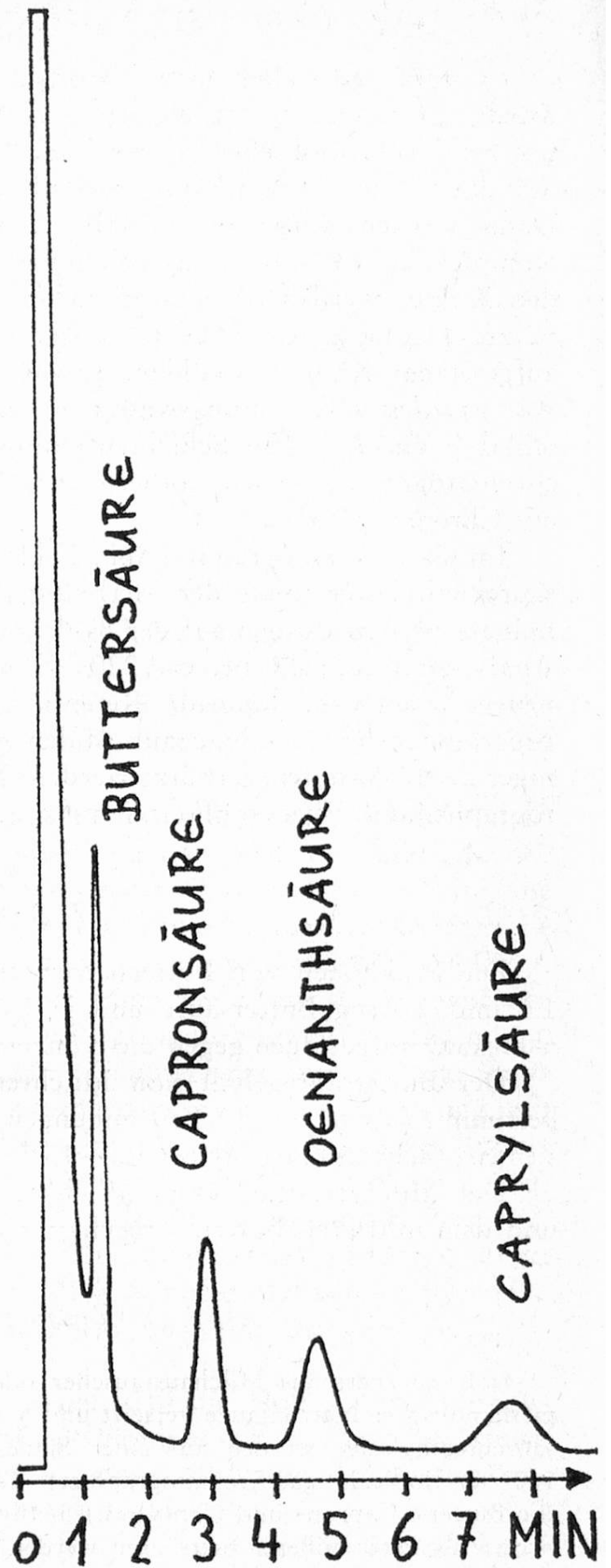


Abb. 2. Gaschromatogramm von Fettsäuremethylester aus Milchfett, isoliert aus Vollmilchpulver.

Summary

Rapid determination of butyric acid in milk replacers and whole milk powder by GLC

Isolated fat from milk replacers or whole milk powder is saponificated with a 2% methanolic solution of sodium hydroxide. The methyl esters are prepared by adding borontrifluoride/methanol. The fatty acid methylesters are separated on a column coated with 10% of Reoplex on Chromosorb W isothermally at 100 °C. Only the peaks of butyric, caproic and caprylic acid appear in the gaschromatogram. All esters of higher acids are retentionned on the column and at the end of a serie of analysis they can be eluted by heating up the apparatus on 220 °C. This new method allows to reduce the time for one determination to about three fourth.

Résumé

Détermination rapide par chromatographie en phase gazeuse de l'acide butyrique dans les succédanés de lait et les poudres de lait complet

La graisse isolée des succédanés de lait et des poudres de lait entier est saponifiée au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2% dans le méthanol, puis estérifiée au moyen de trifluorure de bore en solution méthanolique. L'ester méthylique de l'acide butyrique est séparé par chromatographie en phase gazeuse isotherme, à 100 °C, sur une colonne chromosorb W à 10% de Reoplex.

Dans le chromatogramme n'apparaissent alors que les esters méthyliques des acides butyrique, capronique et caprylique et du standard interne. Les esters des acides supérieurs sont retenus par la colonne et peuvent être élués à 220 °C à la fin d'une série d'analyses. Cette nouvelle méthode analytique procure un gain de temps appréciable.

Literatur

1. Hadorn, H. und Zürcher, K.: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **59**, 369—387 (1968).
2. Christopherson, Susan, W. and Glass, R. L.: J. Dairy Sci. **52**, 1289—1290.
3. Barnes, P. C. and Holaday, Charles, E.: J. Chrom. Sci. **10**, 181—183 (1972).
4. van Wijngaarden, D.: Anal. Chem. **39**, 484 (1967).