

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode. Teil II, Vergleich der Wassergehalte von Milch, Kondensmilch und Rahm nach Karl Fischer mit Werten der Trockenschrankmethode = Determination of the water content...

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

Objektyp: Article

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

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 1

PDF erstellt am: **05.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983378>

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.

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

II. Vergleich der Wassergehalte von Milch, Kondensmilch und Rahm nach Karl Fischer mit Werten der Trockenschrankmethode

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

II. Comparison of the Water Content of Milk, Condensed Milk and Cream Determined by Karl Fischer Titration with Values Obtained by the Reference Drying Oven Method

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

Einleitung

Im Rahmen des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes wurde ein Ringversuch zur Beurteilung der gravimetrischen Trockenmassebestimmung von Milch, Kondensmilch und Rahm durchgeführt. Bei Milch und Rahm wurden jeweils 3 Fettgehaltsstufen berücksichtigt. In unserem Laboratorium wurde der Wassergehalt der Proben zusätzlich nach einer Karl-Fischer-Methode (KF-Methode) bestimmt und die daraus berechnete Trockenmasse mit dem gemittelten Wert des Ringversuches verglichen. Eine ausführliche Besprechung des Ringversuches wird an anderer Stelle erfolgen (1). Diese Mitteilung beschränkt sich auf den Vergleich der Resultate der KF-Titration mit denjenigen der Trockenschrankmethode.

Methodisches

Apparatur und Lösungen für die KF-Titration

Die Wasserbestimmungen wurden mit Hilfe eines Karl-Fischer-Titrators Mettler DL18 durchgeführt (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee). Die

Kalibrierung erfolgte mit bidestilliertem Wasser. Aufbauend auf früheren Untersuchungen wurde ausschliesslich mit einem pyridinfreien Einkomponenten-Reagenz gearbeitet (Hydranal-Composite 5, Riedel de Haen, Nr. 34805, vgl. (2)). Für Milch und Kondensmilch wurde reines Methanol (Merck p. a., Nr. 6012) und für Rahm eine 1:1-Mischung aus Methanol und Chloroform (Merck p. a., Nr. 2445) vorgelegt. Die Titration wurde ohne Rührzeit nach dem Einbringen der Proben begonnen. Die Abschaltverzögerung betrug 15 s. Mit dieser Verzögerung wurde ein stabiler Titrationsendpunkt erreicht. Es ist wichtig, dass das Lösungsmittel im Titriergefäss durch kontinuierliche Titration wasserfrei gehalten wird.

Gravimetrische Bestimmung der Trockenmasse

Die Bestimmung der Trockenmasse erfolgte nach einem internationalen Standardverfahren bei 102 ± 2 °C (3). Im Ringversuch wurde von jeder Probe nur eine Bestimmung gemacht (doppelte Blindproben).

Proben und Probenvorbereitung

Die Milch- und Rahmproben stammten aus der Normalfabrikation einer Grossmolkerei. Sie waren UHT-erhitzt und aseptisch in Tetra-Brik-Packungen abgefüllt (Vollmilch, teilentrahmte Milch, Magermilch, Schlagrahm, Halbrahm, Kaffeerahm). 6 Kondensmilchen (ungezuckert) wurden den Teilnehmern des Ringversuches in Weissblechdosen abgegeben. Die 12 Laboratorien, die am Versuch teilnahmen, erhielten von jeder Probenart 2 Packungen und führten Einfachbestimmungen durch.

Alle Proben wurden vorerst in ihren Originalverpackungen im Wasserbad auf 35–40 °C erwärmt. Der Inhalt der Packungen wurde durch mehrmaliges Wenden durchmischt und in eine Glasflasche umgefüllt. Für eine KF-Bestimmung wurden 20–40 mg warme Probe mit einer Plastikspritze in das Titriergefäss überführt. Die genaue Menge wurde aus der Differenzwägung berechnet. Von jeder Packung wurden 10–12 KF-Bestimmungen durchgeführt.

Resultate und Diskussion

Die Resultate der Trockenmasse-Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der Vergleich der Standardabweichungen der beiden Methoden zeigt, dass die Messwerte der KF-Methode durchwegs stärker streuten als diejenigen der Trockenschrankmethode. Die Werte der 12 Laboratorien ergaben für die Gruppe der Milchen durchschnittlich eine Standardabweichung von 0,7, für Rahm 1,5 und ungezuckerte Kondensmilch 1,9 g/kg. Die Einzelbestimmungen der KF-Titration wiesen dagegen für Milch eine mittlere Standardabweichung von 6,8 g/kg auf. Die entsprechenden Werte für Rahm und Kondensmilch betrugen 4,4 g/kg.

Tabella 1. Vergleich der Trockensubstanz von Milch, Kondensmilch und Rahm, ermittelt aus gravimetrischen Messungen mit Werten aus Karl-Fischer-Titrationen

Produkt	Trockensubstanz, g/kg							
	Trockenschrank			Karl Fischer			Differenz	
	\bar{x}	s_x	n^1	\bar{y}	s_y	n^2		$\bar{x} - \bar{y}$
Vollmilch	1a			125,6	9,48	11		
	1b			131,5	10,56	11		
	1a+1b	125,8	0,79	24	128,6	10,26	22	-2,8
	2a			122,9	5,68	12		
	2b			126,4	4,92	11		
	2a+2b	125,3	0,75	24	124,6	5,53	23	0,7
Milch Drink (2,8% Fett)	1a			116,5	7,68	12		
	1b			114,3	7,21	12		
	1a+1b	114,0	0,67	24	115,4	7,38	24	-1,4
	2a			117,0	7,39	12		
	2b			119,5	4,95	10		
	2a+2b	116,9	0,52	24	118,1	6,40	22	-1,2
Magermilch	1a			84,1	4,52	12		
	1b			92,5	7,41	11		
	1a+1b	90,9	0,63	24	88,2	7,35	23	2,7
	2a			95,9	4,32	11		
	2b			94,9	7,33	12		
	2a+2b	92,0	0,66	24	95,4	5,93	23	-3,4
Vollrahm (35% Fett)	1a			413,8	2,03	10		
	1b			412,9	3,08	10		
	1a+1b	415,0	1,15	24	413,4	2,61	20	1,6
	2a			407,7	2,94	10		
	2b			410,9	4,81	12		
	2a+2b	410,0	1,02	24	409,3	4,31	22	0,7
Halbrahm (25% Fett)	1a			305,1	5,08	10		
	1b			313,9	4,77	7		
	1a+1b	319,2	3,10	24	308,7	6,56	17	10,5
	2a			311,3	4,74	10		
	2b			323,3	6,07	11		
	2a+2b	323,8	2,38	24	317,6	8,15	21	6,2

Produkt	Trockensubstanz, g/kg							
	Trockenschrank			Karl Fischer			Differenz	
	\bar{x}	s_x	n^1	\bar{y}	s_y	n^2		$\bar{x} - \bar{y}$
Kaffeerahm (15% Fett)	1a			227,0	3,66	10		
	1b			227,3	5,58	10		
	1a+1b	228,7	0,56	24	227,2	4,59	20	1,5
	2a			226,6	6,02	11		
	2b			228,9	4,01	11		
	2a+2b	230,6	0,67	24	227,8	5,12	22	2,8
Kondensmilch	1a			326,5	4,42	12		
	1b			333,4	3,54	11		
	1a+1b	332,9	2,66	24	330,0	5,30	23	2,9
	2a			248,4	3,65	10		
	2b			255,0	4,77	10		
	2a+2b	254,4	1,57	24	251,7	5,36	20	2,7
	3a			247,3	4,23	9		
	3b			251,0	3,44	9		
	3a+3b	251,7	1,55	24	249,2	4,21	18	2,5
	4a			250,0	5,32	10		
	4b			243,8	4,19	10		
	4a+4b	251,0	1,58	24	246,9	5,62	20	4,1
	5a			251,4	4,16	10		
	5b			252,0	4,51	10		
	5a+5b	251,4	2,67	24	251,7	4,25	20	-0,3
	6a			249,3	5,92	10		
6b			249,7	4,15	10			
6a+6b	250,9	1,60	24	249,5	4,97	20	1,4	

¹12 Laboratorien führten eine blinde Doppelbestimmung durch.

²In einem Laboratorium wurden 10- bis 12fach-Bestimmungen durchgeführt.

Der mittlere, auf den Wassergehalt bezogene Variationskoeffizient betrug bei allen Produkten weniger als 1% (0,6%–0,9%; siehe Tabelle 2).

Mit Hilfe der KF-Titrationsmethode wurden im Mittel tiefere Trockenmassen als mit der Trockenschrankmethode gefunden. Dies ging aus dem Mittelwertvergleich und einer Regressionsrechnung hervor, mit der die Beziehung zwischen beiden Methoden untersucht wurde. *Heinemann* (5) beobachtete früher, dass die KF-Titration von Milch und Kondensmilch auch niedrigere Trockensubstanzwerte als eine Toluol-Destillationsmethode ergab. In Abbildung 1 sind die Werte der KF-Methode in Funktion der Werte der Trockenschrankmethode grafisch dargestellt und in Tabelle 3 sind die wichtigsten Ergebnisse der Regressionsanalyse aufgeführt. Ein F-Test (4) zeigte, dass der Regressionskoeffizient von 0,9836 statistisch signifikant von 1 verschieden war. Aus der Steigung der Regressionsgeraden und den Mittelwertsunterschieden lässt sich abschätzen, dass die Werte der Trockenschrankmethode im Mittel um etwa 1% höher liegen als die KF-Werte.

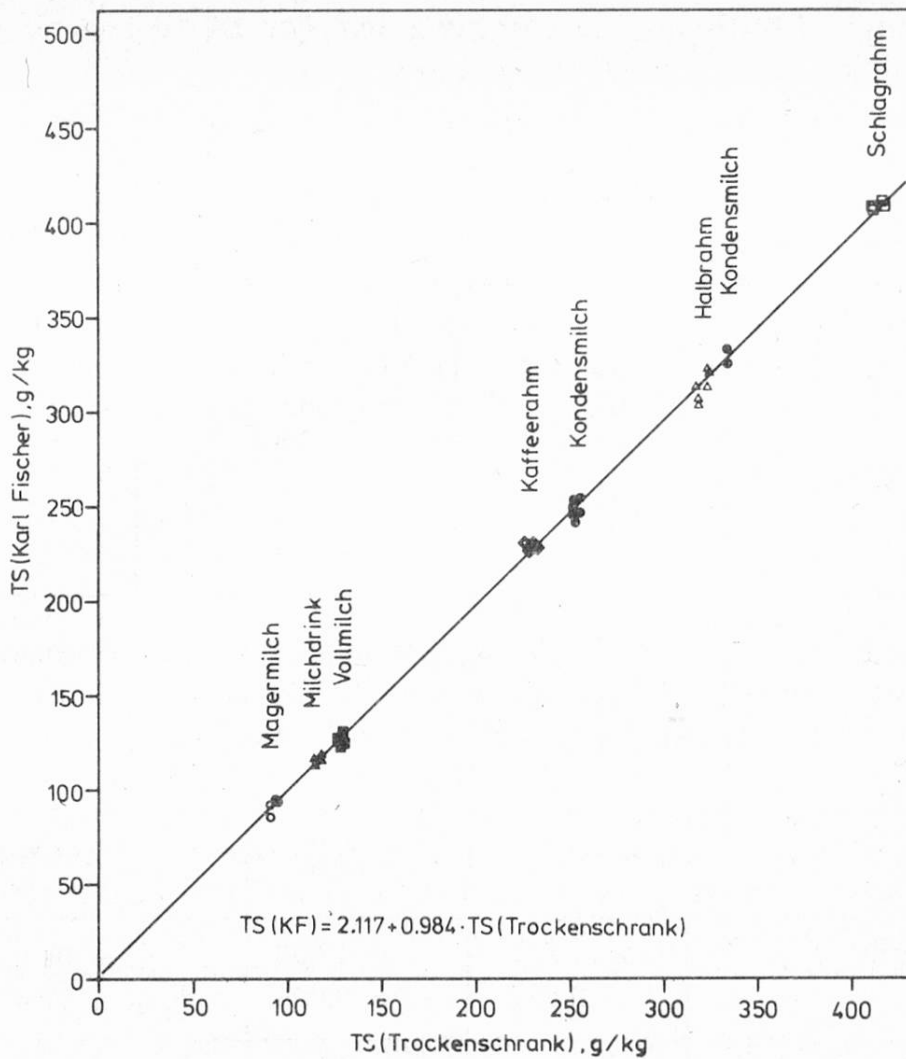


Abb. 1. Vergleich der aus KF-Titrationen berechneten Trockensubstanz von Milch, Kondensmilch und Rahm, mit Referenzwerten der Trockenschrankmethode. Bei den Wertepaaren handelt es sich um Mittelwerte. Die Streuung um die Regressionsgerade darf deshalb nicht auf die entsprechende Streuung der Einzelbestimmungen übertragen werden. Die Resultate der Regressionsanalyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst

Rechnet man die Regressionsgerade für die Trockenschrankwerte in Abhängigkeit der KF-Werte (umgekehrte Achsen in Abb. 1), so bleibt die Steigung signifikant von 1 und die Nullpunktsordinate nicht signifikant von 0 verschieden. Rechnet man in einem dritten Schritt die Gerade ohne Nullpunktsordinate $y = b \cdot x$ ($y =$ Trockenschrankwerte, $x =$ KF-Werte), so ergibt sich für b ein Wert von 1,01. Das bedeutet, dass die KF-Werte mit diesem Faktor multipliziert werden müssen, um angenähert auf den Wert der Trockenschrankmethode zu kommen.

Die signifikante Abweichung des Regressionskoeffizienten b von 1 bedeutet, dass mit der KF-Titration in den untersuchten Produkten mehr Wasser gefunden wurde. Es ist anzunehmen, dass nach der Trocknung bei 102 °C ein Rest stark gebundenen Wassers absorbiert bleibt, d. h., dass die Werte der spezifischen Titrations

Tabelle 2. Durchschnittliche Messstreuung bei der Karl-Fischer-Titration von Milch, Kondensmilch und Rahm

Produkt	Mittlere Standardabweichung g/kg	Mittlerer Variationskoeffizient, %	
		bezogen auf Trockensubstanz	bezogen auf Wassergehalt
Vollmilch	7,7	6,1	0,9
Milch Drink	6,8	5,8	0,8
Magermilch	5,9	6,4	0,6
Vollrahm	3,2	0,8	0,5
Halbrahm	5,2	1,6	0,8
Kaffeerahm	4,8	2,1	0,6
Kondensmilch	4,4	1,7	0,6

Tabelle 3. Methodenvergleich: Regressionsanalyse der Trockensubstanzwerte, ermittelt mit der KF-Titration und Trockenschrankmethode
 $y = a + b \cdot x$; y = KF-Werte; x = Trockenschrankwerte; vgl. Abb. 1

	Koeffizient	Standardabweichung	F-Test
Nullpunktsordinate Steigung	$a = 2,117$ $b = 0,984$	$s_a = 1,600$ $s_b = 0,006$	$F(a = 0) = 1,75$ n.s. $F(b = 1) = 6,79^*$
Bestimmtheitsmass Reststreuung ¹ Anzahl Wertepaare	$B = 0,9986$ $s_r^2 = 14,565$ $n = 36$		$F(P = 0,95) = 4,13$

¹ Siehe Legende in Abbildung 1.

tionsmethode näher beim wahren Wassergehalt liegen. Es ist bekannt, dass das Hydratwasser der Lactose mit der Trockenschrankmethode unvollständig erfasst wird (6).

Schlussfolgerungen

Bei industriell verarbeiteten Milchen, Rahm und Kondensmilch wird mit der KF-Titration mehr Wasser erfasst als mit der konventionellen Trocknung bei 102 °C. Die aus KF-Titrationen ermittelten Trockenmassen müssen durchschnittlich mit einem Faktor von 1,01 multipliziert werden, um auf den Trockenschrank-Referenzwert zu kommen. Dieser Faktor erlaubt nur eine approximative Umrechnung. Für genauere Umrechnungen müsste wahrscheinlich für jede Produktegruppe einzeln ein Faktor aus einer grösseren Zahl Vergleichsanalysen ermittelt werden.

Für die untersuchten Milch und Milchprodukte ist die Wiederholbarkeit bei der Trockenschrankmethode wesentlich besser als bei der KF-Methode. Andererseits dürften die Mittelwerte der spezifischen KF-Methode näher beim wahren Wert liegen.

Milch, Rahm und Kondensmilch können nach Aufwärmen auf 40 °C und sorgfältigem Durchmischen direkt titriert werden. Dies erlaubt eine rasche Analyse (ca. 3 min pro Titration). Der Einsatz der KF-Titration anstelle der Trockenschrankmethode scheint dann angebracht, wenn die Resultate rasch verfügbar sein müssen. Der grösseren Streuung kann durch eine genügende Anzahl Wiederholungen Rechnung getragen werden.

Dank

Wir danken Frau *H. Haldi* für die sorgfältige Durchführung der Trockensubstanz-Bestimmungen nach der Trockenschrank-Referenzmethode.

Zusammenfassung

Die mit Hilfe von KF-Titrationen ermittelten Trockenmassen von Milch, Kondensmilch und Rahm wurden mit Referenzwerten aus einem Ringversuch mit der konventionellen Trockenschrankmethode (102 °C) verglichen. Im Ringversuch beteiligten sich 12 Laboratorien. Die KF-Titration wurde mit einem pyridinfreien Einkomponenten-Reagenz in einem Laboratorium durchgeführt.

Mit Hilfe der KF-Titration wurden durchschnittlich geringere Trockenmassen gefunden. Die KF-Werte mussten im Mittel um einen Faktor 1,01 multipliziert werden, um auf den Trockenschrank-Vergleichswert zu kommen. Es ist wahrscheinlich, dass im Trockenschrank nicht alles Wasser desorbiert wurde (Lactosehydrat). Die Werte der 12 Laboratorien ergaben für die Gruppe der Milchen eine durchschnittliche Standardabweichung von 0,7, für Rahm 1,5 und für Kondensmilchen 1,9 g/kg. Die Einzelbestimmungen aus den KF-Titrationen wiesen für die Milchen durchschnittlich eine Standardabweichung von 6,8 und für Rahm und Kondensmilch 4,4 g/kg auf. Auf den Wassergehalt bezogen, entspricht dies relativen Standardabweichungen von 0,6 bis 0,9%.

Résumé

12 laboratoires ont procédé à la détermination de la matière sèche selon une méthode de référence à l'étuve dans les produits UHT suivants: lait, lait partiellement écrémé, lait maigre, crèmes à 15, 25 et 35% de matière grasse et 6 laits concentrés différents. Le laboratoire appliquant la méthode de Karl Fischer (KF) a utilisé un système à un seul réactif.

Les valeurs de la matière sèche obtenues par KF sont systématiquement plus basses que celles par la méthode de référence. Il est nécessaire de les multiplier par un facteur moyen de 1,01. Une désorption incomplète de l'eau dans l'étuve donne l'explication de cet écart (lactose-monohydrate). Les écarts-types pour la méthode à l'étuve sont de 0,7 (laits), 1,5 (crèmes) et 1,9 g/kg (laits concentrés). Pour la méthode KF, ces écarts sont de 6,8 (laits) et

de 4,4 g/kg (crèmes et laits concentrés). Les coefficients de variation de la teneur en eau correspondants se situent entre 0,6 et 0,9%.

Summary

12 laboratories determined the total solids content of UHT-treated whole milk, partially skimmed milk, skim milk, creams (35, 25 and 15%) and 6 different condensed milks by a reference drying oven method. Single determinations were made from two samples of each product. In one laboratory the total solids content was determined by Karl Fischer (KF) titration using a one-component reagent.

Total solids content obtained from KF-titrations were systematically lower than those from the reference method. On the average the values from the drying oven method were higher by a factor of 1.01. Desorption of water was probably incomplete after drying in the oven. For milk, cream and condensed milk the values of the drying oven method of the 12 laboratories had standard deviations of 0.7, 1.5 and 1.9 g/kg. The determination in the KF-titrations of milk had average standard deviations of 6.8, those of cream and condensed milk 4.4 g/kg. The corresponding coefficients of variation of the KF water content values were in the range of 0.6 to 0.9%.

Literatur

1. *Steiger, G. et al.*: Publikation in Vorbereitung.
2. *Rüegg, M. und Moor, U.*: Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode. I. Vergleich von 4 käuflichen Titrationslösungen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 77, 131–138 (1986).
3. IDF Standard 21a: Int. Dairy Federation, Square Vergote 41, 1040 Brussels, Belgien (Identisch mit ISO Standard 6731) 1982.
4. *Riedwyl, H.*: Regressionsgerade und Verwandtes. P. Haupt, Bern 1980.
5. *Heinemann, B.*: Volumetric determination of moisture in dairy products. J. Dairy Sci. 28, 845–851 (1945).
6. *De Moor, H. und Hendrix, H.*: Kristallisatie van laktose in melkpoeder. Medd. Rijksfac. Landbouwwetensch. Gent 36, 87–101 (1969).

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