

# **Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode. Teil III, Die Wasserbestimmung in Butter nach Karl Fischer im Vergleich zur Trockenschrankmethode = Determination of the water content in milk and milk products ...**

Autor(en): **Rüegg, M. / 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 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983392>

## **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

### III. Die Wasserbestimmung in Butter nach Karl Fischer im Vergleich zur Trockenschrankmethode

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

III. Comparison of the Water Content of Butter Determined by  
Karl Fischer Titration with Values Obtained by the Drying Oven Method

*M. Rüegg und Ursula Moor*

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld

#### Einleitung

Gleichzeitig mit der Publikation von *Fischer* (1) über die neuartige massanalytische Wasserbestimmung erschien bereits ein Beitrag von *Richter* (2) über Anwendungen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie. *Richter* untersuchte unter anderem die Eignung der Karl-Fischer-Titration (KF-Methode) für Käse. Er erhielt mit der KF-Methode niedrigere Werte als mit der Trockenschrankmethode, da der Käse offenbar nicht genügend fein verteilt vorlag. *Kaufmann* und *Funke* (3) berichteten vermutlich als erste über eine Anwendung bei der Untersuchung von Butter. Sie lösten 0,5–1,0 g Butter in 10 ml Chloroform und titrierten direkt. Im Vergleich zur Trockenschrankmethode fanden sie durchschnittlich 0,8 g/kg weniger Wasser. Aus ihren Doppelbestimmungen ergeben sich Standardabweichungen von 0,4–0,5 g/kg. *Heinemann* (4), der Butter in Methanol löste (0,7 g in 20 ml), fand durchschnittlich gleich grosse Wassergehalte wie mit der Methode nach *Mojonnier*. Aus seinen Doppelbestimmungen ergeben sich Standardabweichungen von 0,1 bis 1,3 g/kg. Wegen der kleinen Probenmengen empfahl er die KF-Methode zur Untersuchung der Wasserverteilung in Butter. *Kumetat* und *Demmler* (5) verglichen die KF- mit der Trockenschrankmethode und fanden innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werte. Sie erwärmten die Butter im Methanol, um eine homogenere Suspension zu erhalten. *Kleinert* (6), der die Butterproben ebenfalls in Methanol vor der Titration erwärmte, fand dagegen im Vergleich zur Trockenschrankmethode und Infrarottrocknung niedrigere Werte (Differen-

zen von 9,9 bzw. 8,4 g/kg). Der Unterschied wurde damit erklärt, dass im Verlauf der Trocknung eine Art Wasserdampfdestillation stattfindet, bei der auch niedermolekulare Fettsäuren entfernt werden. *Zürcher* und *Hadorn* (7, 8) verwendeten für Butter ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 1:1. Sie empfehlen, Butter in diesem Gemische zu lösen und aliquote Teile davon zu titrieren. Margarine dosierten sie wegen der gleichmässigeren Wasserverteilung direkt mittels einer Injektionsspritze in das Titriergefäss.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der direkten KF-Wasserbestimmung in Butter mit Hilfe eines pyridinfreien Einkomponenten-Reagenzes und dem Vergleich der damit erhaltenen Messwerte mit denjenigen der konventionellen Trockenschrankmethode (9).

## Methodisches

### *Proben und Probenvorbereitung*

Die Butterproben stammten aus Mödéli-Taxationen des Markenbutterinspektors des Zentralverbandes Schweizerischer Milchproduzenten (ZVSM). Von den auf Raumtemperatur aufgewärmten Mödéli wurden aus den Randzonen und dem Zentrum je 10–20 g Butter entnommen und gemäss der Vorschrift im Schweiz. Lebensmittelbuch (9) in zylindrischen Glasgefässen (35 x 140 mm) mit einem Glasstab ( $\varnothing$  9 mm) sorgfältig vermischt. Portionen der damit erhaltenen homogenen Mischung wurden für die Trockenschrank- und KF-Methode verwendet. Es wurden insgesamt 81 Proben aus 3 Taxationen untersucht.

### *Karl-Fischer-Titration*

Die KF-Titrationen wurden mit Hilfe eines Mettler DL18 Titrators durchgeführt (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee). Aufbauend auf früheren Untersuchungen wurde mit einem pyridinfreien Einkomponenten-Reagenz gearbeitet (Hydranal<sup>®</sup>-Composite 5, Riedel-de Haën, Nr. 34805, vgl. (10, 11)). Titriert wurde in einem Methanol-Chloroform-Lösungsmittelgemisch (1:1, Merck p.a., Nr. 6012 und Nr. 2445). Die Bestimmung des Titers der KF-Lösung erfolgte mit Portionen von 20–40 mg bidestilliertem Wasser. Die Butterproben wurden von oben in 2-ml-Plastikspritzen (Once, Asik, Dänemark) eingefüllt und mit dicker Injektionsnadel (2,0 x 80 mm, Terumo, Leuven, Belgien) Portionen von 50 bis 80 mg direkt in das Titrationsgefäss überführt. Die genauen Wasser- und Buttermengen wurden durch Differenzwägung ermittelt (Mettler AE163). Nach einer Rührzeit von 3 min und mit einer Abschaltverzögerung von 15 s wurde ein stabiler Titrationsendpunkt erreicht. Jede Probe wurde mindestens 5fach analysiert. Es ist wichtig, dass das Lösungsmittel im Titriergefäss durch ständige Titration wasserfrei gehalten wird.

## Gravimetrische Wasserbestimmung

Die Bestimmung erfolgte nach der Vorschrift im Schweiz. Lebensmittelbuch bei  $102 \pm 2$  °C (9). Von jeder Butterprobe wurde eine Doppelbestimmung gemacht.

### Resultate und Diskussion

Einzelbestimmungen können mit der KF-Titration in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden als mit der konventionellen Trockenschrankmethode. Um diesen Vorteil nicht preiszugeben, wurden nur direkte KF-Wasserbestimmungen ausgeführt. Da die Portionen für die Analysen in beiden Fällen aus der gleichen, gut durchmischten Butterprobe stammten (9), dürfte die Wasserverteilung vergleichbar gewesen sein. Die Wassergehalte der 81 Butterproben schwankten zwischen 138,6 und 165,5 g/kg (Trockenschrankwerte). 50% der Werte lagen im Bereich zwischen 151,7 und 157,3 und der Mittelwert betrug 154,3 g/kg.

Mit der KF-Methode wurden durchschnittlich 3,2 g/kg weniger Wasser gefunden als mit der Trockenschrankmethode. Dies geht aus Abbildung 1 und Tabelle 1 hervor. In Abbildung 1 ist die Häufigkeitsverteilung der Wassergehaltsdifferenzen grafisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Differenzen angenähert normal verteilt sind, mit einer Standardabweichung von 2,9 g/kg (Tabelle 1). Die Mittelwertsdifferenz von 3,2 g/kg ist statistisch signifikant. Eine zweifache Varianzanalyse mit den Faktoren Probe und Methode zeigt ferner, dass der Methodenunterschied unabhängig von der Probe, d. h. vom Wassergehalt der Butter ist. Aus Tabelle 1 geht hervor, dass 50% der Differenzen in einem Bereich von 1,1 bis

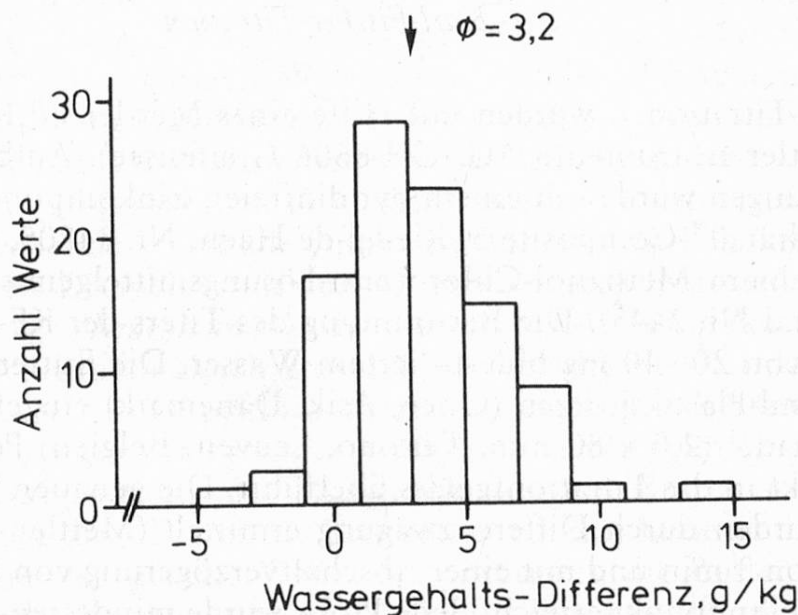


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung der Wassergehalts-Differenzen Trockenschrank- minus KF-Werte, g Wasser/kg Butter



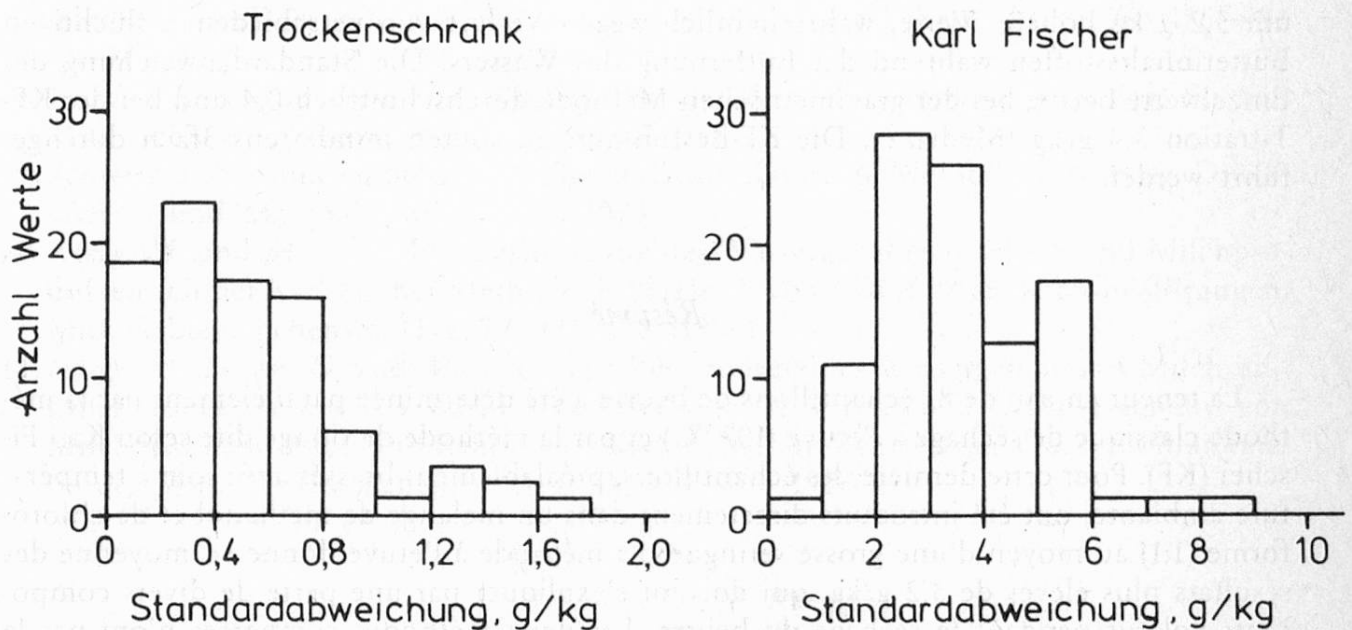
5,2 g/kg liegen (Interquartilbereich). In der gleichen Tabelle sind die aus den mittleren Varianzen berechneten Standardabweichungen für die zwei Methoden aufgeführt. Die aus den Doppelbestimmungen ermittelte Streuung für die Trockenschrankmethode ist wesentlich kleiner als diejenige für die KF-Methode (5-bis 6fach-Bestimmungen). Die Verteilungen der Standardabweichungen sind in Abbildung 2 in Form von Histogrammen zu sehen. 50% der Standardabweichungen der Trockenschrankmethode liegen zwischen 0,2 und 0,7 g/kg. Bei der KF-Methode umfasst dieser Bereich die Werte zwischen 2,5 und 4,6 g/kg. Die relativen mittleren Standardabweichungen betragen 0,4 bzw. 2,6%.

*Tabelle 1.* Vergleich der Wasserbestimmung von Butter nach der Trockenschrank- und KF-Methode. Alle Werte in g Wasser/kg Butter

|   | Mittelwert | Standard-abw. | Median | Interquartilbereich |
|---|------------|---------------|--------|---------------------|
| Wassergehalts-Differenz (Trockenschrank - KF)             | 3,15       | 2,90          | 2,90   | 1,10-5,23           |
| Standardabweichung für Trockenschrankmethode <sup>1</sup> | 0,60       | —             | 0,35   | 0,21-0,66           |
| Standardabweichung für KF-Methode <sup>2</sup>            | 3,87       | —             | 3,40   | 2,47-4,57           |

<sup>1</sup> Aus Doppelbestimmungen.

<sup>2</sup> Aus 5- bis 6fach-Bestimmungen.



*Abb. 2.* Häufigkeitsverteilung der Standardabweichungen für die Wasserbestimmung von Butter nach der Trockenschrank- und KF-Methode. Die Abszissen haben unterschiedliche Skalen!

## Schlussfolgerungen

Der Methodenvergleich zeigt, dass der Wassergehalt der Butter mit Hilfe der KF-Titration direkt und rasch bestimmt werden kann. Die Trockenschrankmethode ergibt im Mittel um 3,2 g/kg höhere Werte als die KF-Titration, wahrscheinlich wegen Verlust von niedermolekularen freien Fettsäuren und anderen flüchtigen Butterinhaltsstoffen während der Entfernung des Wassers bei 102 °C. Wegen der grösseren Streuung sollten die KF-Bestimmungen in der Regel mindestens 3fach durchgeführt werden.

## Dank

Wir danken der Sektion für Analytische Chemie, insbesondere Frau *H. Haldi*, für die sorgfältige Durchführung der gravimetrischen Wassergehaltsbestimmungen und den Herren *G. Steiger* und *J. O. Bosset* für die wertvollen Kommentare zum Manuskript.

## Zusammenfassung

Der Wassergehalt von 81 Butterproben wurde gleichzeitig mit der konventionellen Trockenschrankmethode (102 °C) und aufgrund von KF-Titrationen bestimmt. Für die KF-Bestimmung wurden die Butterproben nach sorgfältigem Durchmischen bei Raumtemperatur direkt in ein Methanol-Chloroform-Gemisch (1:1) gegeben und mit einem pyridin-freien Einkomponenten-Reagenz titriert. Die Trockenschrankmethode lieferte im Mittel um 3,2 g/kg höhere Werte, wahrscheinlich wegen Verlust von verschiedenen flüchtigen Butterinhaltsstoffen während der Entfernung des Wassers. Die Standardabweichung der Einzelwerte betrug bei der gravimetrischen Methode durchschnittlich 0,4 und bei der KF-Titration 3,4 g/kg (Mediane). Die KF-Bestimmungen sollten mindestens 3fach durchgeführt werden.

## Résumé

La teneur en eau de 81 échantillons de beurre a été déterminée parallèlement par la méthode classique de séchage à l'étuve (102 °C) et par la méthode de titrage dite selon Karl Fischer (KF). Pour cette dernière, les échantillons, préalablement brassés avec soin à température ambiante, ont été introduits directement dans un mélange de méthanol et de chloroforme (1:1) au moyen d'une grosse seringue. La méthode à l'étuve donne en moyenne des résultats plus élevés de 3,2 g/kg, qui doivent s'expliquer par une perte de divers composants volatils pendant le séchage du beurre. Les deux méthodes comparées n'ont pas la même précision: 0,4 g/kg pour la méthode à l'étuve; 3,4 g/kg pour la méthode selon KF (valeurs médianes des écarts-types des déterminations individuelles). Aussi est-il recommandé d'effectuer au moins à triple les dosages de l'eau dans le beurre selon KF.

## Summary

The water content of 81 butter samples was determined using the standard drying oven method (102 °C) and Karl Fischer titration. Mixed portions from different zones of moulded butter were transferred directly into a 1:1 methanol/chloroform solution at room temperature and titrated with a pyridine-free one-component KF reagent. The values obtained by the drying oven method were systematically higher. The average difference was 3.2 g/kg. This can be explained by a loss of low molecular weight substances during evaporation of the water in the drying oven. The average standard deviations of the gravimetric and KF methods were 0.4 and 3.4 g/kg (medians). KF determinations should be carried out at least in triplicate.

## Literatur

1. *Fischer, K.*: Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angew. Chem.* **48**, 394–396 (1935).
2. *Richter*: Beitrag zur Abhandlung von Dr. K. Fischer. *Angew. Chem.* **48**, 776 (1935).
3. *Kaufmann, H. P.* und *Funke, S.*: Die massanalytische Bestimmung von Wasser in Fetten, Butter und Margarine, sowie einigen anderen Stoffen. I. (Studien auf dem Fettgebiet, XXXVIII. Mitteilung.) *Fette, Seifen* **44**, 345–346 (1937).
4. *Heinemann, B.*: Volumetric determination of moisture in dairy products. *J. Dairy Sci.* **28**, 845–851 (1945).
5. *Kumetat, K.* und *Demmler, G.*: Über zwei Schnellmethoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in Molkereiprodukten. *Milchwiss.* **4**, 111–115 (1949).
6. *Kleinert, J.*: zitiert in: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösungen, Eberius, E., S. 135–136. Verlag Chemie, Weinheim 1958.
7. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.*: Arbeitsvorschriften zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **70**, 485–496 (1979).
8. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.*: Störungen bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **72**, 177–182 (1981).
9. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Auflage, 2. Band, Kapitel 6, Methode 6/02. Eidg. Druck-sachen- und Materialzentrale, Bern 1973.
10. *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).
11. *Rüegg, M.*, *Steiger, G.* und *Moor, U.*: 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. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **77**, 139–146 (1986).

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