



INFORMATION

April 1985/137

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld

Beiträge zum Thema Wässerung und Kryoskopie der Milch

Vorträge, gehalten an der Interlab-Informationstagung über Eignung der Kryoskopie zur Beurteilung von roher und erhitzter Milch, vom 27. und 28.10.1983.

Sonderdrucke aus der Alimenta

Grundlagen der Milchkryoskopie – Relative und absolute Messungen

alimenta 23

M. RÜEGG
J. O. BOSSET
B. BLANC
102-108 (1984)

M. Rüegg, J. O. Bosset und B. Blanc
Eidgenössische Forschungsanstalt für
Milchwirtschaft, CH-3097 Liebefeld
Interlab-Informationstagung «Milchkryo-
skopie», Zollikofen, 27.-28.10.1983

Abstract

The physical chemistry of milk cryoscopy – relative and absolute measurements

The thermodynamic basis and experimental techniques of cryoscopic measurements were developed almost one hundred years ago by Raoult, van't Hoff and Beckmann. Van't Hoff's law of the freezing point depression for ideal dilute solutions can be considered as the mathematical basis of cryoscopy. This law links the freezing point depression with the molality of solutes and the freezing point and the heat of fusion of the pure solvent. From this law, equations can be derived which permit the calculation of water added to solution from the difference in freezing points between the two.

Supercooling of the solution during the initial step of a cryoscopic measurement causes a cryoconcentration and therefore introduces a systematic error. The cryoconcentration continues during the freezing process and leads, if equilibrium conditions are established, to a gradual decrease of the freezing point. The supercooling error can either be estimated mathematically or by measuring freezing points after various degrees of supercooling.

NaCl-solutions and pure water are recommended as calibration standards. Urea and sugar solutions, which have widely been used during the past, should no longer be used. They are difficult to prepare and can be kept for a relatively short period only. The authors recommend the preparation of the NaCl-solutions on a gravimetric basis. This allows one to use directly the precise reference values published by Scatchard and Prentiss [J. Am. Chem. Soc. 55, 4355 (1933)].

The so-called absolute temperature scale has been redefined several times (ITS-27, IPTS-48, IPTS-68/75). The shifts of the scale around 0°C were very small and did not influence the cryoscopy of milk significantly.

Thermistor cryoscopes are mainly used today for the measurement of the freezing point of milk and milk products. Collaborative studies revealed repeatabilities in the range of 0.0025°C to 0.0052°C and reproducibilities between 0.0051°C and 0.0082°C. In one case, very experienced laboratories achieved a reproducibility of 0.0032°C.

A test of thermistor-cryoscopes and osmometers has shown an insufficient linearity for some of the instruments. This could explain in part the different values obtained in spite of the use of identical calibration standards and milk samples. Comparison

of the measurements with those obtained using a new reference method has shown, that NaCl-calibration standards and freezing points of milk are in close agreement with the absolute temperature scale (IPTS-68/75).

Résumé

Bases de la cryoscopie – mesurages relatifs et absolus

Bientôt centenaire, le mesurage cryoscopique du lait comme critère de moutillage a passé de l'emploi du célèbre thermomètre Beckmann à celui du thermistor à réponse rapide et précise.

La base mathématique de ce mesurage est l'équation de van't Hoff qui exprime l'abaissement cryoscopique d'une solution en fonction de la molalité du soluté, du point de congélation du solvant pur ainsi que de sa chaleur de fusion. De cette équation, il est possible de tirer et de comparer diverses formules permettant de déterminer la quantité d'eau ajoutée lors d'un moutillage.

Le sous-refroidissement indispensable à l'amorce de la cristallisation entraîne une erreur systématique par cryoconcentration. Cette erreur peut être estimée soit par une relation semi-empirique, soit corrigée par une extrapolation des erreurs dues à des sous-refroidissements croissants donnés.

Le présent travail se penche ensuite sur l'origine et la validité des diverses solutions utilisées pour étalonner les cryoscopes. Il recommande l'abandon définitif des solutions tant d'urée que de saccharose, ainsi que celui du degré Hortvet °H. Il préconise l'emploi exclusif de NaCl séché au four, sur une base purement gravimétrique (g NaCl/kg eau), comme le proposaient déjà Scatchard et Prentiss en 1933, auteurs des valeurs étalons utilisées aujourd'hui encore moyennant quelques interpolations quadratiques. Ce travail rappelle encore les divers systèmes internationaux adoptés successivement comme température de référence (ITS-27; IPTS-48 et IPTS-68/75).

Actuellement, on utilise presque exclusivement les cryoscopes à thermistor pour le mesurage du point de congélation du lait et des produits laitiers. Des essais comparatifs interlaboratoires ont indiqué pour du lait UHT une répétabilité des mesures comprise entre 0,0025 et 0,0052°C et une reproductibilité comprise entre 0,0051 et 0,0082°C. Des laboratoires bien entraînés peuvent améliorer la reproductibilité jusqu'à atteindre 0,003°C.

Ce travail s'achève par le rappel des résultats obtenus par les auteurs lors de la comparaison de 3 cryoscopes et de 3 osmomètres usuels à thermistor quant à leur aptitude à mesurer le point de congélation du lait. Parallèlement, une méthode de référence a été mise au point pour déterminer la tem-

pérature absolue de congélation avec un lait UHT, entachée d'un écart-type de 0,0026°C. Les 6 appareils choisis au hasard présentaient pour certains une réponse non rigoureusement linéaire allant jusqu'à ± 0,004°C, ainsi que des écarts-types différents. Bien qu'étalonnés avec les mêmes solutions étalons (eau et NaCl-0,600°C), ils ont également donné des points de congélation significativement différents pour un même échantillon de lait. A deux exceptions près, les divers appareils testés ont concordé à moins de ± 0,005°C avec la mesure de température absolue susmentionnée (IPTS-68/75).

Zusammenfassung

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Kryoskopie wurden vor bald hundert Jahren durch Raoult, van't Hoff und Beckmann erarbeitet. Als mathematische Grundlage der Kryoskopie kann das sogenannte van't Hoff'sche Gesetz der Gefrierpunktniedrigung für verdünnte Lösungen angesehen werden. Es setzt die Gefrierpunktniedrigung in Beziehung zur Molalität gelöster Stoffe, zum Gefrierpunkt sowie der Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels. Aus der Beziehung können unter anderem Formeln zur Berechnung von Wasserzusätzen aus Gefrierpunktsunterschieden abgeleitet werden.

Die vor der Messung des Gefrierpunktes notwendige Unterkühlung der Lösung verursacht eine Gefrierkonzentration und damit einen systematischen Fehler. Die Gefrierkonzentration geht während der Messung weiter und führt, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet, zu einer ständigen Abnahme des Gefrierpunktes. Der Unterkühlungsfehler kann rechnerisch oder experimentell aus Messungen bei verschiedenen Unterkühlungstemperaturen ermittelt werden.

Als Eichlösungen werden reines Wasser und NaCl-Lösungen empfohlen. Zucker- und Harnstofflösungen sollten nicht mehr verwendet werden, da sie schwieriger herzustellen und weniger lang haltbar sind. Es wird der Vorschlag gemacht, die NaCl-Lösungen einheitlich auf gravimetrischer Basis herzustellen. Diese Herstellungsart ist exakter und ermöglicht die direkte Verwendung der präzisen Referenzwerte von Scatchard und Prentiss [J. Am. Chem. Soc. 55, 4355 (1933)].

Die sogenannte absolute Temperaturskala wurde mehrmals neu definiert (ITS-27; IPTS-48; IPTS-68, mit Änderungen 1975). Die Verschiebungen um 0°C waren sehr gering und haben keine signifikanten Auswirkungen auf die Milchkryoskopie.

Heute werden vorwiegend Thermistorkryoskope für die Messung des Gefrierpunktes von Milch und Milchprodukten verwendet. In Ringversuchen mit UHT-Milch wurden Wiederholbarkeiten zwischen

0,0025°C und 0,0052°C und Reproduzierbarkeiten im Bereich von 0,0051°C bis 0,0082°C festgestellt. Mit erfahrenen Laboratorien soll die Reproduzierbarkeit bis auf 0,003°C verbessert werden können. Eine Prüfung von Thermistorkryoskopen und Osmometern hat gezeigt, dass nicht in allen Geräten eine genügende Linearität vorhanden ist. Dies dürfte ein Hauptgrund dafür sein, dass in einigen Fällen trotz gleichzeitiger Eichung mit den gleichen Standardlösungen statistisch signifikant verschiedene Gefrierpunkte für identische Milchproben erhalten wurden. Ein Vergleich der Messungen mit handelsüblichen Kryoskopen mit denjenigen einer neu entwickelten Referenzmethode hat gezeigt, dass die Eichstandards und Gefrierpunktwerte für Milch weitgehend mit der IPTS-68 vereinbar sind.

1. Einleitung

Die Messung des Gefrierpunktes der Milch dient in den meisten Fällen zum Nachweis von Wässerungen oder Zusätzen löslicher Stoffe zu Milch. Die Messungen sind deshalb aus wirtschaftlicher und rechtlicher Sicht bedeutungsvoll und sollten zuverlässig sein. Seitdem halb- und vollautomatische Thermistorkryoskope im Handel erhältlich sind, können Gefrierpunkte rasch und präzise bestimmt werden (1). Durch die erhöhte Messgenauigkeit und die grosse Anzahl Messungen ist es möglich geworden, auch relativ kleine Unterschiede zwischen verschiedenen Milchproben zu erkennen und natürliche Schwankungen zu ermitteln (zum Beispiel 2-5). Da heute über sehr kleine Gefrierpunktsunterschiede diskutiert wird, stellt sich die Frage, wo die Grenzen der modernen Milchkryoskopie liegen. Die vorliegende Arbeit soll mit einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Kryoskopie und mit der Besprechung verschiedener messtechnischer Aspekte zur Beantwortung dieser Frage beitragen. Der Schwerpunkt liegt dabei bei den heute verbreiteten Thermistorkryoskopen (1). Dampfdruckmessgeräte, die über eine Taupunktmessung den Gefrierpunkt ermitteln (6, 7) sowie Apparate mit Quecksilberthermometern (8, 9) werden nur am Rande erwähnt.

2. Grundlagen der Kryoskopie

Lösungen, deren gelöste Bestandteile nicht flüchtig sind, haben einen niedrigeren Dampfdruck als das Lösungs-

mittel. Damit scheidet sich beim Abkühlen aus der Lösung das feste Lösungsmittel erst bei niedrigerer Temperatur ab als aus reinem Lösungsmittel. Aus der schematischen Darstellung in Abb. 1 ist ersichtlich, dass der Schnittpunkt der Dampfdruck- mit der Sublimationsdruckkurve von C nach C' verschoben und damit der Gefrierpunkt um $\Delta T = T_{LM} - T_L$ erniedrigt wird. Die Dampfdruck- und Gefrierpunkterniedrigung ist in verdünnten Lösungen annähernd proportional der Konzentration des Gelösten. Mit einigen vereinfachenden Ausnahmen gelangt man zu folgender Beziehung (van't Hoff'sches Gesetz, vgl. z.B. [10]):

$$\Delta T = m \cdot \frac{R \cdot T_{LM}^2}{1000 \cdot L_{LM}} = m \cdot E_{LM} \quad I$$

- m: Molalität der gelösten Bestandteile (mol/kg Lösungsmittel)
- R: Gaskonstante
- T_{LM} : Gefrierpunkt des Lösungsmittels
- L_{LM} : spezifische Schmelzwärme des Lösungsmittels
- E_{LM} : kryoskopische Konstante (molare Gefrierpunkterniedrigung)

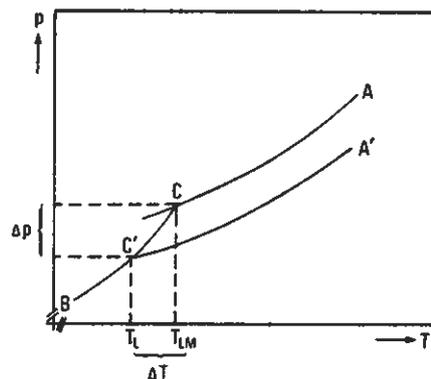


Abbildung 1: Dampfdruck- und Gefrierpunkterniedrigung verdünnter Lösungen AC ist die Dampfdruckkurve des flüssigen, CB die des festen Lösungsmittels. Durch die Dampfdruckerniedrigung der Lösung (A' C') verschiebt sich der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels von T_{LM} nach T_L .

Die Beziehung (I) wird ausgenutzt, um Molekulargewichte und, im Falle von Milch, Konzentrationsänderungen aus Gefrierpunktmessungen zu berechnen. Die Bestimmung von Gefrierpunkten geschieht durch die Aufnahme von Abkühlungs- oder Erstarrungskurven. Aus Abbildung 2a lässt sich ableiten, wie die Zeit-Temperatur-Kurve einer idealen Lösung aussehen müsste: Kühlt man eine Lösung der Zusammensetzung a ab, so beginnt bei der Temperatur T_L das reine Lösungsmittel auszukristallisieren. Durch den Verlust

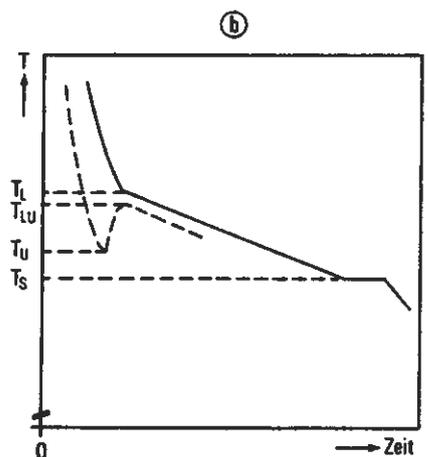
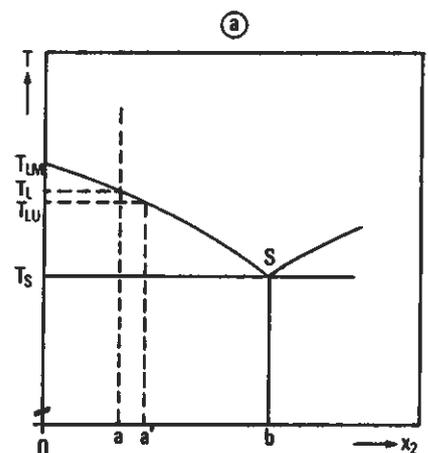


Abbildung 2: Schmelzdiagramm (a) und Abkühlungskurven (b) einer Lösung mit und ohne Unterkühlung (schematisch) X_2 : Konzentration der gelösten Substanz, b: Sättigungskonzentration LM: reines Lösungsmittel, L: Lösung, LU: unterkühlte Lösung

an Lösungsmittel wird die Lösung konzentrierter, und die Temperatur sinkt langsam entlang der Gefrierpunktkurve des Lösungsmittels ($T_{LM} - S$), bis sich im Punkt S eine gesättigte Lösung bildet und sich der gelöste Stoff abzuscheiden beginnt. Im invarianten Punkt S bleibt die Temperatur konstant, bis alles erstarrt ist. Wesentlich ist die Feststellung, dass im Gegensatz zu reinen Stoffen die Abkühlungskurve nach dem Erreichen des Gefrierpunktes kein «Plateau» aufweist (Abb. 2b). Wenn Kristallisationskeime fehlen, lassen sich Lösungen zum Teil beträchtlich unterkühlen. Bei kryoskopischen Messungen wird eine definierte Unterkühlung angestrebt und die Kristallisation durch mechanische Einflüsse, Zugabe von Lösungsmittelkriställchen oder einen punktuellen Kältschock ausgelöst. Eine Abkühlungskurve mit Unterkühlung ist in Abbildung 2b gestrichelt eingezeichnet. Die Kristallisation wird bei der Temperatur T_u ausgelöst. Unter Wärmeabgabe kristallisiert in kurzer Zeit eine gewisse Menge Lösungsmittel und die Temperatur steigt an. Das ausgefrorene Lösungsmittel bewirkt eine Konzentrationserhöhung in der Lösung ($a \rightarrow a'$ in Abb. 2a).

Diese Konzentrationsverschiebung hat zur Folge, dass die Erstarrungskurve nach der Unterkühlung nicht mehr auf die Höhe des Gefrierpunktes der ursprünglichen Lösung (T_L) ansteigt. Der Unterkühlungsfehler kann annäherungsweise berechnet werden, wenn man annimmt, dass nach der Unterkühlung gerade soviel Lösungsmittel kristallisiert, als für die Erwärmung der Lösung und der Apparateile, die an den Temperaturänderungen teilnehmen, notwendig ist (11, 12). Die Menge auskristallisiertes Lösungsmittel ergibt sich bei diesem Ansatz zu:

$$G'_{LM} = \frac{(G_{LM} \cdot c_{pLM} + C_{App})}{L_{LM}} \cdot (T_U - T_{LU}) \quad II$$

G'_{LM} : ausgefrorene Menge Lösungsmittel
 G_{LM} : Gewicht des Lösungsmittels
 c_{pLM} : spezifische Wärme des Lösungsmittels

C_{App} : Wärmekapazität der Apparateile
($T_U - T_{LU}$): Unterkühlung
 L_{LM} : Schmelzwärme des Lösungsmittels

Die Wärmekapazität der Apparateile (C_{App}) kann experimentell bestimmt werden, indem man, vergleichbar zur Kalorimetrie, eine bekannte Wärmemenge zuführt und die resultierende Temperaturerhöhung misst. Der Unterkühlungsfehler kann auch empirisch ermittelt werden, zum Beispiel durch Extrapolation der bei verschiedenen Unterkühlungstemperaturen erhaltenen Messwerte. *Monier-Williams* (11) fand im Temperaturbereich von $-0,3^\circ\text{C}$ bis $-1,5^\circ\text{C}$ eine lineare Beziehung zwischen Unterkühlung und Gefrierpunkt von Milch. In der zitierten Arbeit wie auch in einer früheren Veröffentlichung von *Hortvet* (16) wird neben dem Unterkühlungsfehler auch der Einfluss der Temperaturgradienten in der Messanordnung während der Kristallisationsphase auf die Messgenauigkeit eingehend besprochen. Aus Formel II kann abgeleitet werden, dass schon bei einer Unterkühlung von weniger als 1°C ein Fehler von 1% in der Konzentration entstehen kann. Wenn die Kryoskope mit Standardlösungen geeicht werden, spielt der Unterkühlungsfehler eine geringere Rolle als bei Absolutmessungen. Er kann zur Streuung von Messwerten beitragen, die mit verschiedener Unterkühlung oder verschiedenen Geräten erhalten werden. Dampfdruckkosmometer, die die Osmolalität oder den Gefrierpunkt über eine Messung des Taupunktes ermitteln, weisen gegenüber den Kryoskopen den Vorteil auf, dass die Temperatur der Probe nicht verändert wird und deshalb kein Unterkühlungsfehler auftreten kann.

3. Berechnung von Wasserzusätzen aus Gefrierpunktmessungen

Unter der Annahme, dass reines Wasser zugesetzt wird und dass sich durch den Zusatz die Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichte nicht verschieben, kann mit Hilfe des *van't Hoff'schen* Gesetzes (Gleichung I) der Wasserzusatz berechnet werden. Es lässt sich leicht zeigen, dass das Verhältnis der Gefrier-

punkterniedrigungen gleich dem umgekehrten Verhältnis der Wassergehalte ist (13, 14):

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = \frac{G_2}{G_1} \quad III$$

$\Delta T_1, \Delta T_2$: Gefrierpunkterniedrigung vor und nach dem Wasserzusatz
 G_1, G_2 : Wassermenge vor und nach dem Zusatz

Aus Gleichung III lassen sich Formeln ableiten, mit Hilfe derer man den prozentualen Wasserzusatz, bezogen auf die ungewässerte (W_1) oder die gewässerte Probe (W_2), abschätzen kann (13, 14):

$$W_1 = \frac{t_1 - t_2}{t_2} \cdot (100 - TM_1) \quad IV$$

$$W_2 = \frac{t_1 - t_2}{t_1} \cdot (100 - TM_2) \quad V$$

W_1 : Gewichts-% Wasserzusatz, bezogen auf die ungewässerte Milch
 W_2 : Gewichts-% Wasserzusatz, bezogen auf die gewässerte Probe
 t_1, t_2 : Gefrierpunkt vor (t_1) und nach (t_2) Wasserzusatz
 TM_1, TM_2 : Trockenmasse in % der nichtgewässerten bzw. gewässerten Milch

Für kleine Wasserzusätze zu Milch gibt auch schon die von *Winter* (15) vorgeschlagene Formel brauchbare Schätzwerte:

$$W_2 = \frac{t_1 - t_2}{t_1} \cdot 100 \quad VI$$

Abbildung 3 veranschaulicht den Verlauf der Funktionen IV und VI im Wassergehaltsbereich 0-50%. Da die Formeln III bis VI auf der Annahme eines Zusatzes von reinem Wasser beruhen, unterschätzen sie wahrscheinlich in der Praxis die Wasserungen geringfügig.

M. RÜEGG
J. O. BOSSET
B. BLANC
102-108 (1984)

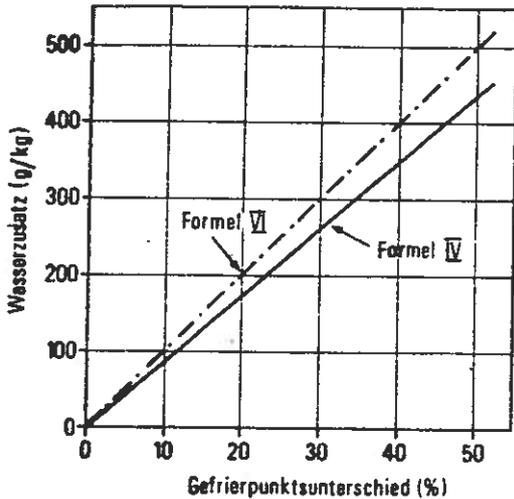


Abbildung 3: Berechnung des Wasserzusatzes zu Milch aus Gefrierpunktsdifferenzen. Für die Berechnungen wurde eine Trockenmasse von 13% angenommen.

4. Eichlösungen und Temperaturskalen

Da es sich bei der üblichen Gefrierpunktsbestimmung von Milch um ein empirisches Verfahren handelt, muss die Messung streng standardisiert und der Eichung besondere Beachtung geschenkt werden. Früher wurden Zucker- (16) und Harnstofflösungen (8) für Kontrollen und Eichungen verwendet, in neuerer Zeit sind es fast ausschliesslich NaCl-Lösungen (1,17). Bei den NaCl-Lösungen erstaunt die Vielzahl verschiedener Angaben in der Literatur. Teilweise ohne Quellenangabe werden NaCl-Eichlösungen empfohlen, die entweder auf volumetrischer oder auf gravimetrischer Basis hergestellt werden müssen. Auf der Suche nach der Originalliteratur für die verschiedenen NaCl-Eichlösungen haben wir bemerkt, dass sich fast alle Werte auf Angaben von *Scatchard* und *Prentiss* (18) aus dem Jahre 1933 zurückführen lassen. Mit grösster Wahrscheinlichkeit sind die heute empfohlenen Werte in den Temperatur-Konzentrationstabellen dieser Autoren interpoliert und zum Teil von der ursprünglich gravimetrischen Basis (mole NaCl pro

kg H₂O) auf eine volumetrische Basis (g NaCl pro 1 l Lösung) bezogen worden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Originalmesswerte und aus geglätteten Kurven interpolierten Werte von *Scatchard* und *Prentiss* (18) stellen damit, zusammen mit dem Erstarrungspunkt des Wassers, die Temperaturbezugspunkte der heute praktizierten Kryoskopie dar. Im Temperaturbereich von -0,27°C bis -0,76°C lässt sich der Verlauf der experimentell bestimmten Gefrierpunkte durch folgendes Polynom 2. Grades gut beschreiben:

$$t = -0,0044 - 3,444 \cdot m + 0,210 \cdot m^2 \quad \text{VII}$$

(-0,27°C > t > -0,76°C)

Für einen grösseren Temperaturbereich wurde aufgrund der gleichen Werte von *Scatchard* und *Prentiss* (18) folgende Interpolationsformel vorgeschlagen (17):

$$t = -3,7202 \cdot m \frac{1 + 2,801 \cdot m^{1/2}}{1 + 3,235 \cdot m^{1/2}} \quad \text{VIII}$$

Im Temperaturbereich von 0°C bis -1°C beträgt die Abweichung der mit dieser Formel berechneten Werte zu den experimentellen Werten im Mittel nur 0,00015°C (17).

Tabelle 1
Gefrierpunkte von NaCl-Lösungen nach *Scatchard* und *Prentiss* (18)¹

Originalmesswerte		Interpolierte Werte ²	
m (mol/kg)	t (°C)	m (mol/kg)	t (°C)
0,000819	-0,0031	0,001	-0,0037
0,001866	-0,0069	0,002	-0,0073
0,005120	-0,0187	0,005	-0,0182
0,008605	-0,0311	0,010	-0,0361
0,013540	-0,0486	0,020	-0,0714
0,022648	-0,0804	0,050	-0,1758
0,033489	-0,1186	0,100	-0,3470
0,054924	-0,1928	0,200	-0,6849
0,078838	-0,2746	0,300	-1,0208
0,10371	-0,3596		
0,12579	-0,4342		
0,15765	-0,5423		
0,18703	-0,6411		
0,22318	-0,7627		

¹ Berechnet aus den in der Originalarbeit angegebenen Werten für die *Lewis*- und *Randall*-Funktion

² Interpoliert aus geglätteten Kurven der *Lewis*-*Randall*-Funktion j (18)

Bei den Gefrierpunkten der Eichlösungen stellt sich die Frage nach der Beziehung zur sogenannten absoluten

Temperaturskala, die im Verlaufe der letzten Jahrzehnte mehrmals korrigiert wurde. Die Werte von *Scatchard* und *Prentiss* dürften sich auf die Internationale Temperaturskala von 1927 (ITS-27) beziehen, wo der sogenannte Eispunkt des Wassers auf 0,000°C festgelegt war. Zurzeit ist die Internationale Praktische Temperaturskala von 1968 (IPTS-68) gültig, wobei die in der verbesserten Fassung von 1975 beschlossenen Änderungen berücksichtigt sind (19, 22). Der Tripelpunkt des Wassers (Eis im Gleichgewicht mit Wasser und Wasserdampf), ist in der IPTS-68 ein definierender Bezugspunkt (Tabelle 2). In der Milchkryoskopie dienen der Erstarrungspunkt des Wassers oder der Eispunkt (Eis im Gleichgewicht mit Wasser, Wasserdampf und Luft) als Fixpunkt. Für praktische Zwecke können die erfolgten Verschiebungen der Temperaturskala in der Nähe von 0°C vernachlässigt werden. Bei -1°C zum Beispiel, beträgt die Differenz zwischen IPTS-68 und IPTS-48 (t₆₈ - t₄₈) 0,000511°C und bei 0°C sogar nur noch 0,000005°C (19). Die Unterschiede zur ITS-27 sind nicht exakt in Erfahrung zu bringen. Da der Eispunkt als definierender Bezugspunkt diente, dürften sie in der gleichen Grössenordnung wie die Differenzen (t₆₈ - t₄₈) liegen.

Tabelle 2
Werte der Internationalen Praktischen Temperatur (IPTS-68) für den Eis- und Tripelpunkt des Wassers (19).

Gleichgewichtszustand	T ₆₈ (K)	t ₆₈ (°C)
Eispunkt	273,15	0
Tripelpunkt*	273,16	0,01

* definierender Fixpunkt

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Eispunkt des Wassers und die von *Scatchard* und *Prentiss* (18) experimentell bestimmten Gefrierpunkte von NaCl-Lösungen als Bezugspunkte für die Milchkryoskopie immer noch brauchbar sind. Allerdings sollten die NaCl-Lösungen einheitlich auf einer Gewichtsbasis hergestellt werden, da die Konzentrationen in der Originalarbeit in mol NaCl/kg Wasser angegeben sind. Das Wägen beider Komponenten hat neben der grundsätzlich hö-

heren Genauigkeit den Vorteil, dass die Temperatur keine Rolle spielt. Nicht vernachlässigen sollte man das Trocknen des Salzes, das Wassereinschlüsse aufweisen kann (17, 20). Zucker und Harnstoff sind schwieriger zu trocknen und in Lösung weniger lang haltbar als NaCl-Lösungen. Sie sollten nicht mehr als Eichlösungen verwendet werden, obschon ihre Gefrierpunkte innerhalb 2-3 m°C in die Reihe der Werte für NaCl-Lösungen passen (17, 20, siehe auch Abb. 4).

5. Messgenauigkeit

Sowohl bei absoluten wie auch bei relativen kryoskopischen Messungen spielen aus den vorgenannten Gründen die Geometrie der Messzelle, die Temperaturverhältnisse und der zeitliche Ablauf eine entscheidende Rolle. Das bedeutet, dass die Messvorschriften und -geräte soweit wie möglich standardisiert werden müssen, wenn die erhaltenen Werte nicht nur innerhalb eines Labors verwendet werden. Im Gegensatz zur Reproduzierbarkeit ist die Wiederholbarkeit der Messungen mit Milchkryoskopern bei sorgfältiger Ausführung der Messungen meistens gut. Zee und van Luin (21) haben kürzlich über die Auswertung verschiedener Ringversuche berichtet. Die wichtigsten Ergebnisse der betrachteten Ringversuche und Angaben für die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit in einigen Normen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass die Wiederholbarkeit bei der Messung von UHT-Milch im Bereich von 0,0028°C bis 0,0052°C und bei NaCl-Lösungen von 0,0025°C bis 0,0028°C liegt (95% Vertrauensbereich für Doppelbestimmungen). Bei einem Vergleich verschiedener Milchkryoskope in unserem Labor war die Reproduzierbarkeit für die Messung der Eichlösungen ebenfalls wesentlich besser als für die Messung von Milch (20). In ein und demselben Labor dürfte unter günstigen Umständen eine Wiederholbarkeit von 0,002-0,003°C (95% Vertrauensbereich) erreichbar sein. Grössere Streuungen treten naturgemäss zwischen verschiedenen Laboratorien auf. In der oben zitierten Arbeit (21) werden für die Reproduzierbarkeit bei der Mes-

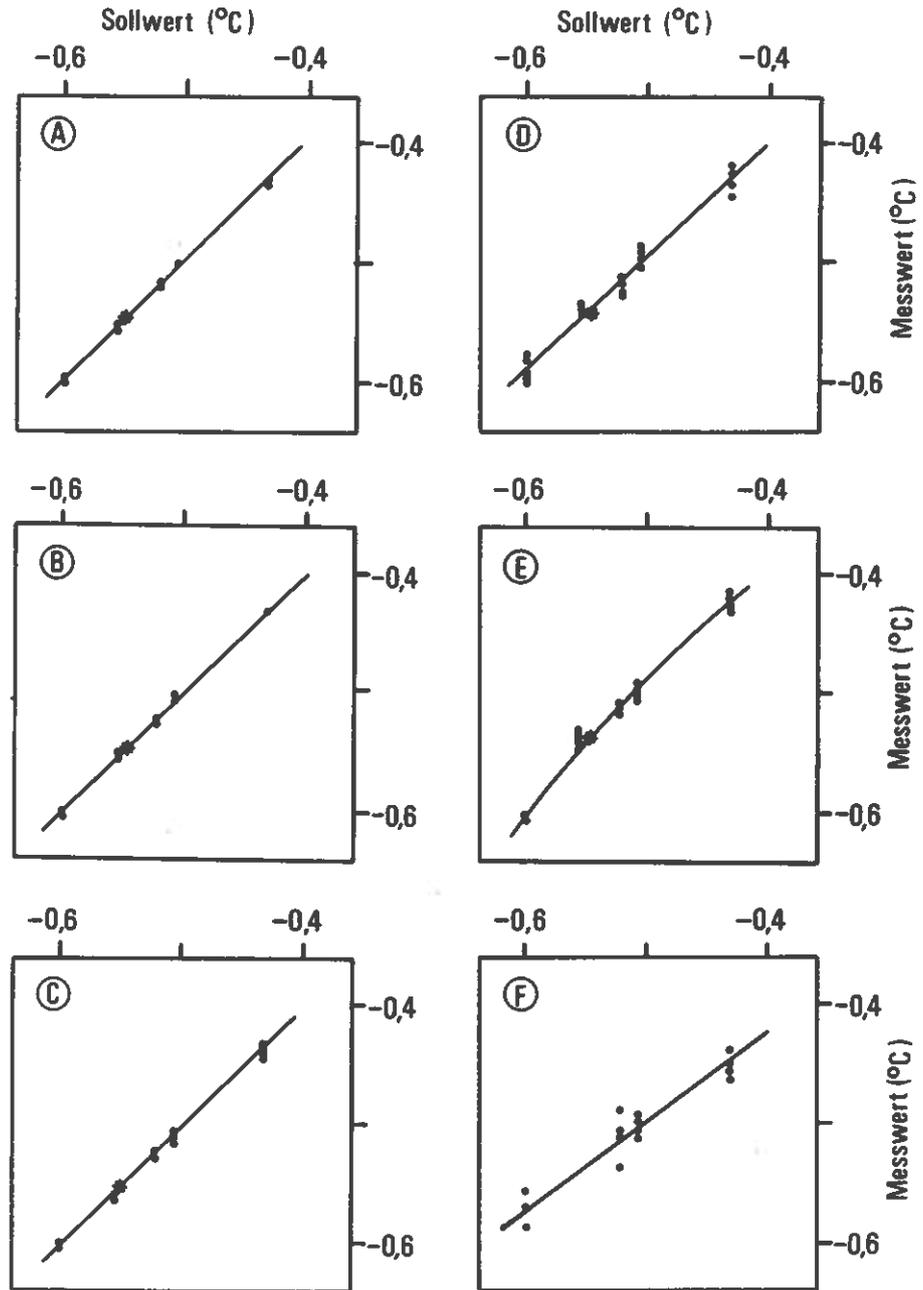


Abbildung 4: Eichkurven von handelsüblichen Milchkryoskopern (A, B, C) und Osmometern (D, E, F) im Temperaturbereich von -0,4°C bis -0,6°C (20). Die Kurven wurden mit den in Tabelle 3 aufgeführten Regressionskoeffizienten berechnet. Das Sternsymbol entspricht dem Mittelwert einer Harnstofflösung, die gemäss der Vorschrift im Schweiz. Lebensmittelbuch (8) hergestellt wurde.

sung von Milch Werte zwischen 0,0051°C und 0,0082°C und für NaCl-Lösungen zwischen 0,0031°C und 0,0042°C angegeben. Diese Werte stammen allerdings aus Ringversu-

chen, bei denen vorwiegend mit einem Gerätetyp gemessen wurde. Mit erfahrenen Laboratorien soll die Reproduzierbarkeit bis auf 0,0032°C verbessert werden können (21).

Systematische Fehler können trotz strenger Standardisierung auftreten, wenn die Temperaturskala im Messbereich nicht linear ist. Kontrollen bei handelsüblichen Geräten, die bei 0°C und -0,600°C geeicht wurden, haben im Bereiche des Gefrierpunktes der Milch statistisch signifikante Abweichungen von der Linearität von 0,002-0,004°C gezeigt (siehe Abbildung 4 und Tabelle 3).

Tabelle 4
Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Gefrierpunktmessung mit Thermistorkryoskop (21)

Quelle, Versuch	Wiederholbarkeit r (10 ⁻³ °C)	Reproduzierbarkeit R
FIL-E-Doc 121	2	4
NEN 3461	3	7
British Standard	3	4
Ringversuche mit Voll- oder Magermilch:		
1968, USA	4,2	10,1
1976/77, NL	5,2	8,2
1977, NL	3,7	5,7
1977/78, UK	2,4	6,7
1979/80, NL	3,7	5,7
1982, UK		3,2
Ringversuche mit NaCl-Lösungen und UHT-Milch:		
1978/79, NL NaCl	2,5	3,1
UHT-Milch	3,1	5,1
1978/79, NL NaCl	2,8	4,2
UHT-Milch	2,8	6,2

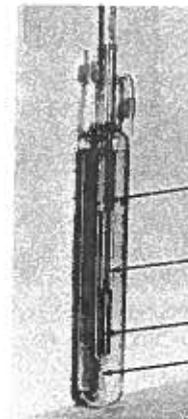
Tabelle 3:
Linearität von je drei handelsüblichen Milchkryoskop und Osmometern (Aus [20], vgl. Abbildung 4)

Parameter der Eichkurve ¹	Milchkryoskope			Osmometer		
	A	B	C	D	E	F
Ordinatenabschnitt	a -0,0316 n.s.	-0,0758	-0,0044 n.s.	-0,0094 n.s.	-0,2254 n.s.	-0,1273
Steigung	s _a 0,0177	0,0361	0,0065	0,0157	0,1301	0,0211
Krümmung	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
Varianzanalyse, F-Wert ²	c -0,1508	-0,3070	n.s.	n.s.	-1,0367	n.s.
	s _c 0,0669	0,1365	-	-	0,4924	-
	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 · x²; 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, die mit handelsüblichen Kryoskop gemessen wurden, also auf einen Eichstandard bezogen sind, wurden unseres Wissens erst einmal mit der sogenannten absoluten Erstarrungstemperatur (IPTS-68) verglichen (20). Die Referenzmethode bedient sich einer Messtechnik und einer Messzelle (Abbildung 5), die normalerweise für die Bestimmung von Temperaturfixpunkten eingesetzt werden. Der Vergleich der gewöhnlichen Routinemessungen und der Referenzmethode ergibt eine gute Übereinstimmung. Da in der Referenzmethode das Präzisions-Widerstandsthermometer vor und nach der Gefrierpunktmessung am Wassertripelpunkt überprüft wurde, konnte der Milcherstarrungspunkt mit einer absoluten Messunsicherheit von ± 0,0003 °C bestimmt werden. Die Standardabweichung der absoluten Erstarrungstemperatur einer UHT-Milch betrug 0,0026 °C. Von 6 geprüften Kryoskop und Osmometern lieferten 5 relative Werte, die um -0,005 °C bis +0,006 °C vom Referenzwert abweichen. Diese vergleichsweise geringen Abweichungen zeigen, dass die verwendeten Eichstandards, d.h. bidestilliertes Wasser und NaCl-Lösungen basierend auf den Werten in Tabelle 1, weitgehend mit der IPTS-68 vereinbar sind.



Zuleitung zum Pt-Widerstandsthermometer
Aethanol-Kontaktmedium
Al-Hülse
Messlösung

Abbildung 5: Zelle zur Messung der absoluten Erstarrungstemperatur von Wasser und verdünnten wässrigen Lösungen (20)

6. Schlussfolgerungen

Theorie und Praxis der Gefrierpunktbestimmung zeigen, dass die Probenvorbehandlung, die Gerätekonstruktion und der Ablauf der Messung streng standardisiert werden müssen. Die Bemühungen des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes in dieser Richtung sind deshalb zu unterstützen und der provisorische Standard (1) weiter zu verfeinern. Für die Eichung eignen sich neben reinstem Wasser NaCl-Lösungen, die einheitlich auf einer Gewichtsbasis hergestellt und deren Gefrierpunkt direkt aus den Originalliteraturwerten (18) interpoliert werden sollten. Unter diesen Voraussetzungen liefern Kryoskope mit linearer Temperaturskala Milchgefrierpunkte, die in verschiedenen Laboratorien auf bis zu 0,0032 °C reproduzierbar sind (21) und die weitgehend mit der absoluten Temperatur (IPTS-68) übereinstimmen. Um die Zuverlässigkeit kryoskopischer Messungen zu überprüfen und Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit von Resultaten verschiedener Laboratorien zu schaffen, sollten periodisch Ringversuche durchgeführt werden.

Dank

Wir danken Herrn A. Wittwer (Eidg. Amt für Messwesen) für seine wertvollen Kommentare bei der Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

- 1 International Dairy Federation (FIL-IDF), Provisional Standard 108, 1982, Brussels.
- 2 Dillier-Zulauf, A., und Doyotte, J.P. (1971). Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 62, 32-41.
- 3 Bosset, J.O., Rüst P., und Widmer, P. (1979). Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70, 254-270.
- 4 Rieder, K., Jegerlehner, T., und Glatthard, R. (1983). Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 74, 99-109.
- 5 International Dairy Federation (FIL-IDF), Document 154, 1983, Brussels.
- 6 Pensiripun, K., Campbell, E.C., und Richardson, G.H. (1975). J. Milk Food Technol. 38, 204-207.
- 7 Official methods of analysis of the AOAC, 13th ed., Washington DC (1980): Vapor pressure method (VPO), method 22; Official first action, nr. 16.105-16.108, p. 251.
- 8 Schweiz Lebensmittelbuch, Bd. 2, Methode 1/32. 5. Auflage, pp. 33-35. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern, 1969.
- 9 Deutscher Normenausschuss: Thermometer und Gefrieröhre, DIN 10 295, Berlin 1963.
- 10 Kortüm, G. (1963). Einführung in die chemische Thermodynamik. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., p. 256-266.
- 11 Monier-Williams, G.W. (1933). Analyst 58, 254-264.
- 12 Fajans, K., und Wüst, J. (1929). Physikalisch-chemisches Praktikum. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, p. 22.
- 13 Elsdon, G.D., und Stubbs, J.R. (1936). Analyst 382-386.
- 14 Brouwer, Th. (1981). Neth. Milk Dairy J. 35, 121-131.
- 15 Winter, J. (1896). Zitiert z.B. durch Brouwer (1981) und Pritzker, J. (1917), Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- u. Genussmittel 34, 69.
- 16 Horvet, J. (1921). Ind. Engng. Chem. 13, 198-208.
- 17 Prentice, J.H. (1978). Analyst 103, 1269-1273.
- 18 Scatchard, G., und Prentiss, S.S. (1933). J. Am. Chem. Soc. 55, 4355-4362.
- 19 Riddle, J.L., Furukawa, G.T., und Plumb, H.H. Monograph 126, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C.
- 20 Rüegg, M., Bosset, J.O., und Wittwer, A. (1981). Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 72, 345-358.
- 21 Zee, B., und van Luin, F.J.P. (1983). Neth. Milk Dairy J. 37, 51-57.
- 22 Preston-Thomas, H. (1976). The International Practical Temperature Scale of 1968. Amended Edition of 1975, Metrologia Vol. 12, 7-17.

Technisch und technologisch bedingte Veränderungen des Wassergehaltes der Trinkmilch von der Gewinnung bis zum Abfüllen

alimenta 23

E. FLÜCKIGER
147-152 (1984)

E. Flückiger

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, CH-3097 Liebefeld

Abstract

Changes in the water content of consumers milk due to dairy techniques and technology from production to packaging

Technical development has made unavoidable the presence of extraneous water in milk and at the same time increased the danger of water intrusion that could be avoided. Avoidable presence of extraneous water in commercial milk mainly comes from non adjustment of former good manufacturing practice to current technical changes. This report tries to differentiate between avoidable and unavoidable watering in the course of milk production and processing. The increased risks of extraneous water in milk makes it necessary to check regularly the freezing point of milk. Freezing point elevations are due partly to extraneous water levels, partly to other factors. The purely water-induced proportion of a freezing point increase varies from one case to the other and to determine it a sufficient number of checks must be made at different stages of milk production and processing.

Résumé

Modification de la teneur en eau du lait de consommation due aux techniques et technologies appliquées de la production à l'emballage

Le développement technique a entraîné comme conséquence inévitable le mouillage du lait et en même temps contribué à augmenter les risques de teneurs en eau accrues qu'on pourrait éviter. Ce mouillage évitable du lait commercial doit être attribué dans la plupart des cas au manque d'adaptation de pratiques de fabrication antérieurement bonnes aux changements techniques intervenus. Cet article vise à délimiter les deux types de mouillage, évitable et inévitable, lors des principales phases de la production et du traitement du lait. Du fait de l'accroissement des risques de mouillage, il est indispensable de contrôler régulièrement le point de congélation. L'augmentation du point de congélation est due en partie au mouillage du lait, en partie à d'autres facteurs. La part d'augmentation imputable au mouillage varie d'un cas à l'autre. Pour la déterminer, il faut effectuer un nombre suffisant de contrôles aux différentes phases de la production et de la mise en valeur du lait.

Zusammenfassung

Die technische Entwicklung hat zu einer unvermeidbaren Wässerung und zu einem erhöhten Risiko einer vermeidbaren Wässerung geführt. Das vermeidbare Fremdwasser in der Handelsmilch ist meistens die Folge davon, dass die gute Herstellungspraxis von früher dem veränderten Stand der Technik nicht angepasst wurde. Im vorliegenden Beitrag wird versucht, die unvermeidbare von der vermeidbaren Wässerung bei den wichtigsten Stationen der Milchgewinnung und -verarbeitung abzugrenzen. Regelmässige Gefrierpunktkontrollen sind angesichts des gestiegenen Wässerungsrisikos unentbehrlich. Die Erhöhung des Gefrierpunktes ist teils wässerungsunabhängig und teils wässerungsbedingt. Der Anteil der ausschliesslich wässerungsbedingten Erhöhung des Gefrierpunktes ist von Fall zu Fall verschieden und nur durch eine genügende Zahl von Stufenkontrollen abzugrenzen.

Einleitung

Die Sicherstellung eines möglichst unveränderten Wassergehaltes der Milch ist eine der wichtigen Sorgfaltspflichten der Milchproduzenten und -verarbeiter. Diese Pflichten beinhalten im allgemeinen 4 Punkte:

- die Kenntnis der gesetzlichen Vorschriften,
- die Überprüfung der Gewinnungs- und Verarbeitungsverfahren im Lichte dieser Vorschriften,
- die Befragung der zuständigen Behörden bei Zweifeln über die Zulässigkeit von Verfahren oder Massnahmen,
- und die Durchführung angemessener Kontrollen im Betriebe.

Milch besteht normalerweise zu etwa 87% aus Wasser. Die Erhöhung des originären Wassergehaltes durch Fremdwasser oder die Verdünnung der Milchinhaltsstoffe, schlicht als Milchwässerung bezeichnet, ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.

Bedeutung der Milchwässerung

Wässerungen der Milch waren früher in erster Linie eine strafrechtliche Affäre. Dabei stand immer die Beweissicherung im Vordergrund. Heute wird infolge der fortgeschrittenen Mechanisierung der Milchgewinnung und -verarbeitung eine gewisse Wässerung als unvermeidbar betrachtet. Die Beschränkung auf das technisch unver-

meidbare Mass ist deshalb nicht nur ein lebensmittelrechtlich, sondern auch ein ökonomisch begründetes Postulat [6]. Gewässerte Milch ergibt bei der Verarbeitung zu Milchprodukten geringere Ausbeuten. Bei der Herstellung von Trinkmilch entstehen, sofern die Wässerung im Verarbeitungsbetrieb erfolgt, illegale «Mehrausbeuten». Das Fremdwasser kann zudem bakteriologisch bedenklich sein [1]. Darüber hinaus erhöht es noch die Kosten für den Transport, die Verarbeitung und die Verpackung der Milch [4]. Nach holländischen Schätzungen kostet den Verarbeiter jedes Kilogramm Fremdwasser pro 100 kg Milch durchschnittlich etwa 3,5 Cent [10].

Formen der Wässerung

Bei der Wässerung der Milch sind im wesentlichen folgende Formen zu unterscheiden:

- die vorsätzliche Wässerung,
- die fahrlässige Wässerung,
- die akzidentielle oder zufällige Wässerung,
- und die technisch unvermeidbare Wässerung.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die technisch unvermeidbare Wässerung. Technisch unvermeidbar ist eine Wässerung dann, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- einwandfreie Entwässerungsmöglichkeit und guter Unterhalt der Anlagen,
- korrekte Durchführung der Entwässerung

- und angemessene Kontrollen der Anlagen, Verfahren und Produkte. Detaillierte Richtlinien über die Erhebung ungewässerter Milchproben zur Festsetzung von Gefrierpunktsgrenzen sind im Dokument 154 der IDF enthalten [4]. Die technisch unvermeidbare Wässerung wird im wesentlichen durch Rest-, Haft- und Kondenswasser verursacht. Es handelt sich dabei meist um Wasser, das nach der Reinigung trotz aller Sorgfalt auf den milchberührten Oberflächen zurückbleibt oder als Kondensat entsteht. Mit welchen Mengen dabei zu rechnen ist, wurde sowohl in Modell- als auch in Praxisversuchen geprüft. Was ergaben die Modellversuche?

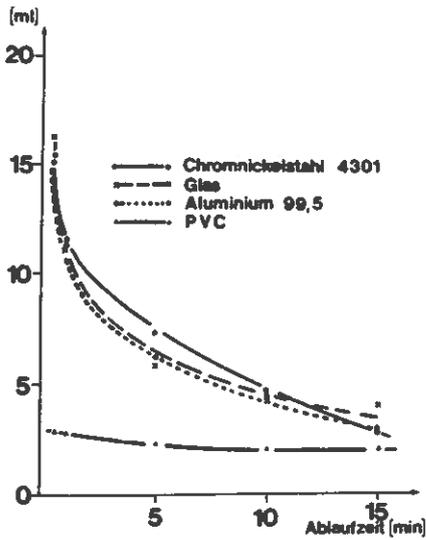


Abbildung 1: Haftwassermengen in ml pro m² nach Ablaufzeiten bis 15 min bei verschiedenen Werkstoffen [9]

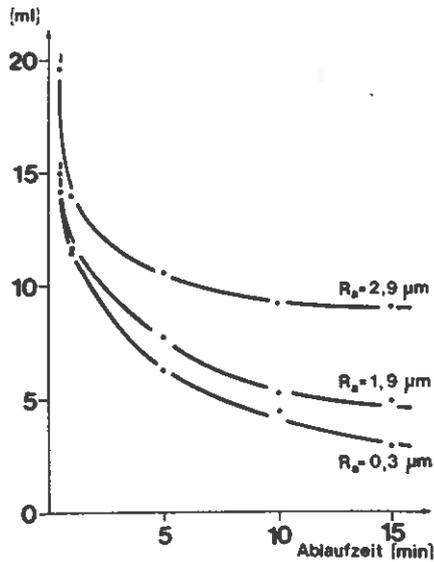


Abbildung 2: Haftwassermengen in ml pro m² nach Ablaufzeiten bis 15 min bei verschiedenen Rauhtiefen (Werkstoff: Aluminium) [9]

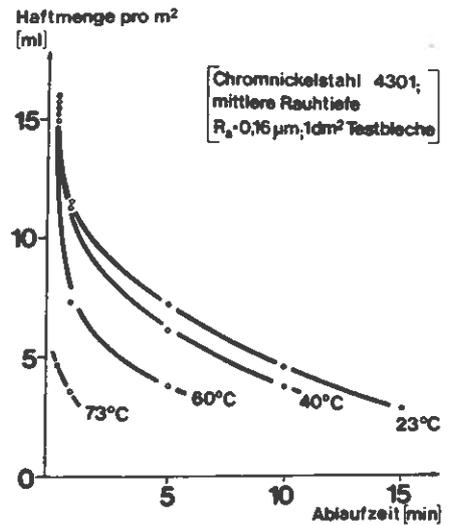


Abbildung 3: Haftwassermengen in ml pro m² nach Ablaufzeiten bis 15 min bei verschiedenen Wassertemperaturen [9]

Einflüsse auf die Haftwassermengen (Modellversuche)

Modellversuche wurden z.B. von Schlüssler und Koch durchgeführt [9]. Sie verwendeten 100 cm² grosse, entfettete Platten in senkrechter Position. Das Ziel bestand darin, den Einfluss verschiedener Faktoren auf Haftwassermengen und Rückstände von Reinigungsmitteln näher kennenzulernen. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Wasserbenetzbare Werkstoffe, halten grundsätzlich mehr Wasser zurück als wasserabstossende wie z.B. PVC (Abb. 1).
- Auf rauhen Oberflächen bleibt mehr Wasser haften als auf glatten (Abb. 2).
- Je wärmer das Wasser ist, desto geringer sind die Haftrückstände (Abb. 3). Im Temperaturbereich zwischen

23 und 73°C beträgt der Unterschied bis zu 100%.

- Auf senkrechten Oberflächen bleibt weniger Wasser zurück als auf geneigten. Bei Ablaufzeiten von 5 bis 10 min ist auf senkrechten, benetzbaren Oberflächen pro m² mit 10 und auf geneigten Oberflächen mit 40 ml Haftwasser zu rechnen. Je grösser die Milchmenge pro Oberfläche ist, desto kleiner wird die technisch unvermeidbare Wässerung der Milch durch Haftwasser (Tabelle 1). Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die Wässerung auch im ungünstigsten Fall, d.h. bei der Flasche, deutlich unter 1% bleibt. Für die Praxis ist besonders festzuhalten, dass die Wässerung ausser Kontrolle gerät, wenn nicht nach jedem Spülen mit Wasser bestimmte Ab- und Auslaufzeiten oder andere Entwässerungsregeln strikte eingehalten werden.

Abbildung 3 zeigt ein Liniendiagramm, das die Haftwassermengen in ml pro m² über die Ablaufzeit in Minuten (0 bis 15) für Chromnickelstahl 4301 bei vier verschiedenen Wassertemperaturen vergleicht: 73°C (untenste Kurve), 60°C, 40°C und 23°C (obenste Kurve). Die Wassertemperatur hat einen erheblichen Einfluss auf die Haftwassermenge, wobei höhere Temperaturen zu niedrigeren Haftwassermengen führen.

Von den Modellversuchen zur Praxis. Vorweg ein Überblick über die wichtigsten Stationen der Milchgewinnung und -verarbeitung (Abb. 4).

Wässerung der Milch bei der Gewinnung

Bei der Milchgewinnung ist die Melkanlage, zu der im weiteren Sinn auch Kühlwanne und Transportbehälter zu zählen sind, die bedeutendste Wässerungsquelle. Es wird aus bakteriologischen Gründen durchwegs empfohlen, die Melkanlagen vor jedem Melken noch zu spülen. Die sorgfältige Entwässerung kommt wegen des zeitlichen Engpasses vor dem Melken oft zu kurz. Aber auch wenn nicht unmittelbar vor dem Melken gespült wird, sind die Anlagen praktisch nie trocken.

Für die Bestimmung des Restwassers in Melkanlagen werden verschiedene Methoden angewendet. Als Mass dienen zum Beispiel:

- die Verdünnung einer in Umlauf gesetzten Salzlösung bestimmter Konzentration;
- der Vergleich des Gefrierpunktes (GP) der ersten, sicher gewässerten

Tabelle 1:

Wässerung der Milch durch Haftwasser von 40 ml/m² bei verschiedenen Behältergrössen [9]

Behälter	Inhalt l	Oberfläche cm ²	Wässerung ml	%
Flasche	0,5	350	1,4	0,290
Kanne	50	9 000	36	0,070
Tank	25 000	490 000	1 960	0,008

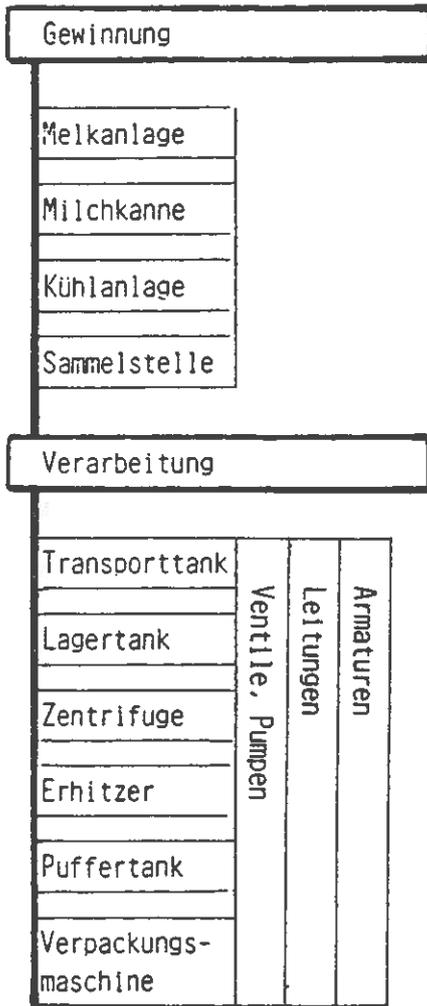


Abbildung 4: Potentielle Wässerungsquellen bei der Gewinnung und Verarbeitung der Milch

Milch, mit dem einer späteren, sicher wasserfreien Fraktion;

- oder der Vergleich der GP der Mischmilch mit und ohne der ersten, also der sicher gewässerten Gemelksfraktion.

Demott et al. [4] bestimmten die Menge Restwasser in einer so gut wie möglich entwässerten Rohrmelkanlage für 24 Kühe. Sie fanden in der Milch der ersten 12 Kühe 0,54% und in der Mischmilch aller 24 Kühe 0,35% Fremdwasser. Die Melkanlage enthielt demnach etwa 1 Liter Restwasser, das als unvermeidbar betrachtet wurde.

Umfangreiche Versuche zur Bestimmung des unvermeidbaren Restwassers in Rohrmelkanlagen wurden in

Holland durchgeführt. Auch hier stand die Entwässerung der Anlagen unter Kontrolle. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate eines dieser Versuche als Beispiel:

Tabelle 2:
Wässerung der Milch durch unvermeidbares Restwasser in Rohrmelkanlagen, n = 64 [10]

GP-Differenz, m°C	1,70
Unvermeidbares Wasser, l	1,30
Gemelksgrösse, l	402
Wässerung der Milch, %	0,32
Standardabweichung der GP-Differenz, m°C	2,2

Das Restwasser in den Anlagen wurde aufgrund der GP-Differenz zwischen der Mischmilch mit und ohne der ersten Milch berechnet. Die Menge betrug im Mittel 1,3 l und die dadurch verursachte Wässerung der Milch 0,32%. Von Hof zu Hof waren grosse, zum Teil methodisch bedingte Streuungen festzustellen (Probenahmen plus Messungen).

Die Menge des Restwassers wird von mehreren Faktoren beeinflusst, darunter vor allem auch vom Typ der Melkanlage. Die folgende Tabelle orientiert über die in einem Versuch festgestellten Zusammenhänge zwischen dem GP der Milch und dem Melkanlagetyp, mit dem sie gemolken wurde [10].

Tabelle 3:
Mittlerer Gefrierpunkt von Mischmilchen aus Betrieben mit verschiedenen Melkanlagen [10]

Typ der Anlage	n	\bar{x}	s
Eimermelkanlage	950	-0,5381	6,6
Rohrmelkanlage	3864	-0,5349	7,1
Messbehälteranlage	1279	-0,5330	6,2

Die Tabelle zeigt, dass der GP der Milch aus Betrieben mit Eimermelkanlagen durchschnittlich um 3 bis 5 m°C tiefer war als der GP der Milch aus Betrieben mit Rohr- oder Messbehälteranlagen. Aus dieser Differenz ergibt sich für die Rohrmelkanlage eine Wässerung von 0,6 und für die Messbehälteranlage eine solche von 1%.

Innerhalb des gleichen Anlagetyps kommen in der Praxis erhebliche Unterschiede an Restwasser vor. Ein Beispiel dafür liefern die Resultate der folgenden Tabelle aus einer Arbeit von Dunsmore et al. [11]. Die Bestimmung des Restwassers erfolgte hier aufgrund

der Neutralisation einer Säure nach vorausgegangener Spülung des Systems mit einer Lauge (pH-Methode).

Tabelle 4:
Restwasser in Melkanlagen und dadurch zu erwartende Wässerung der Milch [11]

Anlage	Restwasser		Wässerung der Milch %
	l	l	
A (8)*	2,0	603	0,33
B (10)	1,5	750	0,20
C (18)	11,8	1254	0,94
D (8)	3,2	539	0,59
E (10)	3,1	747	0,41
F (8)	5,6	595	0,94

* in Klammern Anzahl Melkeinheiten

Mit Ausnahme der Anlagen A und B wurden die unvermeidbaren Mengen an Restwasser deutlich überschritten. Die hohen Werte aus den Anlagen C und F führt Dunsmore nicht in erster Linie auf Unterschiede in der Anlagengrösse, sondern vor allem auf Installationsmängel zurück.

Abbildung 5 zeigt den Wässerungsverlauf bei 2 Melkanlagen, bei Anlage A sind die ersten 10 und bei Anlage B die ersten 15 l Milch stark gewässert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die unvermeidbare Wässerung bei der Gewinnung der Milch mit Rohrmelkanlagen durchschnittlich in der Grössenordnung von 0,3% bewegen dürfte. Die GP-senkende Wirkung der Wasserverdampfung beim Melken unter Vakuum wird durch die GP-erhöhende Wirkung der dabei gleichzeitig stattfindenden Entgasung aufgehoben. Um eine Überschreitung dieser Grenze von 0,3% zu vermeiden, sind bei der Milchgewinnung namentlich zu fordern:

1. Zuverlässige Entwässerungsmöglichkeit aller Anlageteile. Wo nötig, unverzüglich Änderungen vornehmen.
2. Konstruktion und Installation der Anlagen entsprechend der ISO-Norm 5707.
3. Gefälle der Leitungen nach Möglichkeit nicht unter 1%.
4. Guter Unterhalt aller Anlageteile und regelmässige Kontrolle auf Leckagen.
5. Klare Instruktionen der Hersteller an die Milchproduzenten über die Entwässerung der Anlagen.

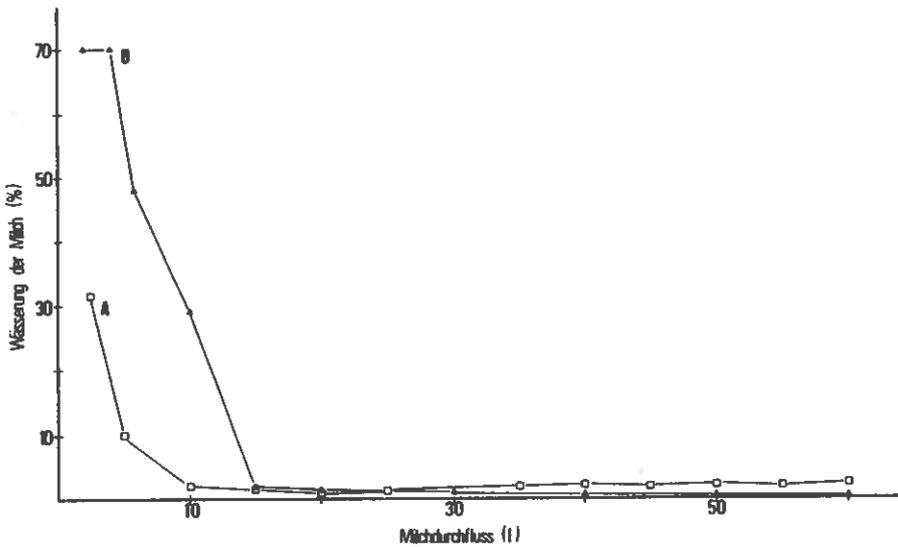


Abbildung 5: Wässerung der Milch bei Melkbeginn mit 2 Rohrmelkanlagen

6. Besondere Beachtung der Wässerungsgefahr am Anfang und Ende des Melkens. Vermehrte Beratung der Betriebe mit Rohrmelkanlagen durch die milchwirtschaftlichen Organe.
7. Verkehrsmilch nicht mit Wasser oder umgekehrt Wasser nicht mit Verkehrsmilch verdrängen.
8. Wo möglich zum Entwässern saubere Schwämme verwenden.
9. Vor Beginn der Reinigung Verbindung zwischen Melkanlage und Milchbehälter trennen.
10. Akzidentielle Wässerung sofort melden, bei Unsicherheit Kontrolle und Beratung anfordern.

Wässerung der Milch bei der Milchverarbeitung

Die wichtigsten technischen Glieder in der Verarbeitungskette für Trinkmilch sind: Sammelstelle oder Sammelwagen, Transporttank, Lagertank, Leitungssysteme und Armaturen, Zentrifuge, Erhitzer, Puffertank und Verpackungsmaschine. Jede dieser Stationen ist an der Summe der unvermeidbaren Wässerung potentiell beteiligt. Die Bestimmung der Summe des Fremdwassers über die GP-Differenz zwischen der eingelieferten Rohmilch und der ausgelieferten erhitzten Milch ist problematisch. Eine Erhöhung des GP kann andere Ursachen haben als die Wässerung [13].

Für die Kontrolle der eigenen Herstellungspraxis ist es dennoch notwendig, die GP der ein- und ausgelieferten Milch zu kennen. Die Ergebnisse aus 8 holländischen Molkereien können hierfür als Beispiel dienen. Sie sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Erhöhung des GP der Milch (m°C) in 8 Verarbeitungsbetrieben [10]

Betrieb	n	GP-Erhöhung in m°C
1	230	6,0
2	237	3,5
3	236	5,5
4	71	3,0
5	96	3,0
6	80	4,5
7	96	4,0
8	77	5,5

Im Mittel aller 8 Betriebe stieg der GP um 4,5 m°C an. Die Variationsbreite zwischen den Betrieben betrug 3 m°C. Sie soll durch Faktoren wie die Chargengrösse, Verpackungsart und Sorgfalt begründet sein.

Anschliessend haben die 8 Molkereien eine Antiwässerungsaktion durchgeführt. Die berechnete Wässerung konnte dabei von 0,9 auf 0,6% gedrückt werden. Dieser Wässerungsgrad wird unter den gegebenen Bedingungen als unvermeidbar betrachtet. Der Entgattungseinfluss ist dabei durch einen Abzug von 1 m°C berücksichtigt worden.

Nikkelsen [12] fand unter dänischen Verhältnissen in der angelieferten Rohmilch 1,3% Wasser gegenüber 1,4% in der Handelsmilch. Daraus zog er den Schluss, dass die Milch bei der Gewinnung, wohl wegen der grösseren Oberflächen pro Einheit Milch, im allgemeinen stärker gewässert wird als bei der Verarbeitung.

Zum Wässerungsbeitrag der einzelnen Glieder in der Verarbeitungskette einige Hinweise:

Kontrollen der über *Sammelstellen* in die Molkerei gelieferten Milch ergaben, dass die Wässerung von Verdachtsproben mehrheitlich in der Sammelstelle stattfand [19]. Dieser Schluss stützt sich auf die Feststellung, dass die erhöhten GP nach Warnung der Sammelstellen meistens normale Werte annehmen. Mangelnde Sorgfalt war die Ursache. Die Milch der Sammelstellen stammte in der Regel von Produzenten mit Eimermelkanlagen.

Von sorgfältig entleerten *Sammelwagen* ist eine messbare Wässerung der Milch nicht zu erwarten, zumal die Wagen nicht mehr nach jeder Tour gereinigt werden [10]. *Asperger* und *Binder* [14] stellten aufgrund einer Untersuchung von 16 Tanks mit 3000 bis 17000 l Inhalt fest, dass die Wässerung durch Restwasser aus gut entleerten Tanks ebenfalls sehr gering und kaum messbar sei. Bei Atmosphärendruck entsteht aus 1700 l Dampf 1 kg Wasser. Aus 10000 l Dampf resultieren demnach etwa 6 l Wasser. Die Wässerung durch solches Kondensat ist vermeidbar. Milcheigenes Kondensat kann ebenfalls zu Wässerungen führen, zum Beispiel dann, wenn das Kondensat einer relativ grossen Milchmenge in ein relativ kleines Milchquantum gelangt [20].

Bei den *Erhitzern* ist die Wässerungsfrage komplexer. Die Apparate werden in der Regel mit Wasser an- und ausgefahren. Nach Einstellung der gewünschten Temperatur wird das Wasser mit Milch ausgeschoben und bei Betriebsende die Milch mit Wasser. In beiden Fällen entstehen Mischzonen. Das Umschalten aufgrund der visuell erfassten Farbänderung gilt offenbar als mit guter Herstellungspraxis noch vereinbar [10]. In einem Betrieb wurde ermittelt, dass dabei immerhin gegen

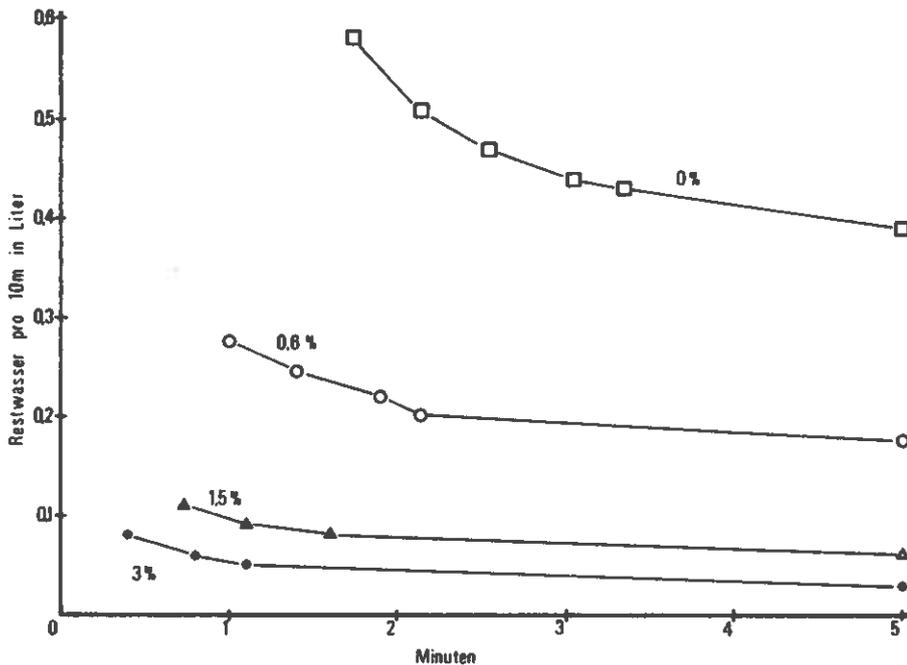


Abbildung 6: Einfluss des Gefälles auf die Entleerung von Leitungen (Durchmesser: 1 Zoll, Länge: 3 m) in Auslaufzeiten bis 5 min

65 l Wasser in den Puffertank vor der Verpackungsmaschine gelangten. Mittels spezieller Behälter für das Auffangen der Mischzone könnte dies aber vermieden werden.

Die direkte UHT-Behandlung der Milch gilt mit Recht als klassischer Fall der Überlagerung von Wässerungs- und Entgasungsphänomenen. Die auf 70–80°C vorerhitzte Milch wird dabei durch direkte Dampfeinspritzung auf 140–150°C hochoverhitzt. Anschliessend gelangt sie in einen Vakuumbehälter. Durch spontane Verdampfung kühlt sich die Milch sofort auf 70–80°C ab. Der Druck ist so zu bemessen, dass genau die gleiche Menge Wasser verdampft wie vorher als Dampf zugeführt wurde. Arandola und Brezzi [15] fanden im Mittel von 25 Proben UP-Milch einen um 10 m°C erhöhten GP. Theoretisch entspräche dies einer Wässerung von 1,84%. Praktisch zeigte sich aber bei Milch, die ohne Erhitzung unter Vakuum entgast worden war, eine ähnliche Veränderung des GP.

Der zeitliche Verlauf und der Grad der Entwässerung von Leitungssystemen wird stark vom Gefälle der Leitungen bestimmt. Es ist deshalb auch dann ein

Gefälle von mindestens 2% anzustreben, wenn die Leitungen zur Grobentwässerung ausgeblasen werden. Die folgende Abbildung illustriert den grossen Einfluss des Gefälles auf die Entwässerung von Leitungen an Hand der Ergebnisse eines Modellversuches (Abb. 6).

Bei der Milchverpackung sind die ersten Einheiten in der Regel erheblich gewässert. Die Zahl der deshalb abzusondernden Einheiten muss im Einzelfall durch GP-Kontrollen bestimmt werden [18]. Im Gegensatz zu Einwegpackungen kommen in Flaschen mehr oder weniger grosse Mengen Restwasser vor. Sato et al. [16] stellten zwischen Milch in Einwegpackungen und solcher in Mehrwegflaschen eine GP-Differenz von 7 m°C fest. Dies entspräche einer mehrheitlich vermeidbaren Wässerung von etwa 1,4%. Bei guter Herstellungspraxis bleiben in 1-Liter-Flaschen nicht mehr als 1 bis 2 g Haftwasser zurück, was einer Wässerung von 0,1 bis 0,2% entspricht. Asperger und Binder [14] verglichen den GP der Milch aus dem Abfülltank mit dem der Flaschenmilch in 13 Molkereien. Aus der mittleren Differenz berechneten sie eine Wässerung von etwa 0,2%.

Es ist unbestritten, dass die genaue Bestimmung der relativ kleinen Wassermengen, die trotz Beachtung der Sorgfaltspflicht in die Milch gelangen, schwierig ist. Aufgrund der vorliegenden Informationen kann eine Wässerung der Milch in der Grössenordnung von etwa 0,3% für viele Verarbeitungsbetriebe als unvermeidbar angenommen werden. Zusammen mit der Wässerung bei der Milchgewinnung in Betrieben mit Rohmelkanlagen gelangen somit etwa 0,6% Fremdwasser in die Handelsmilch.

Um einer Überschreitung der unvermeidbaren Wässerung bei der Verarbeitung zu begegnen, wurde in Holland z.B. folgendes unternommen:

1. Der GP der Roh- und Konsummilch aus den verschiedenen Verarbeitungsbetrieben wird von einer Stelle aus regelmässig kontrolliert.

2. Die Betriebe werden über die Kontrollergebnisse laufend informiert. Sie werden beraten, falls die Milch ihres Betriebes durch einen hohen durchschnittlichen GP oder durch eine grosse Streuung des GP auffällt.

3. Die Molkereien installierten von sich aus Tanks, um darin die Milch der Mischzonen abzusondern. Zudem wurden Steuerung und Automation z.B. in Verbindung mit Entwässerungsventilen zur Verringerung der personenabhängigen Wässerung eingesetzt.

4. Bei Neuinstallationen wird grosser Wert auf lange Standzeiten gelegt, d.h. auf die Wahl von Apparaten, die weniger oft gereinigt werden müssen. Zudem wird vermehrt auf ein grosses Gefälle der Leitungen geachtet.

Diskussion

Der Begriff «unvermeidbare Wässerung» ist lebensmittelrechtlich nicht definiert. Wegen der Abhängigkeit seiner Grösse vom allgemeinen Stand der Technik und von speziellen Verhältnissen des Einzelbetriebes dürfte eine Festlegung auch schwierig sein. Was in jedem Fall gewährleistet sein muss, ist eine einwandfreie Entwässerungsmöglichkeit aller Anlageteile. Vermeidbare Fremdwassergehalte in der Handelsmilch von 1 bzw. 2 und mehr Prozent sind oft darauf zurückzuführen, dass die gute Herstellungspraxis von früher dem veränderten Stand der Technik

von heute nicht angepasst wurde [17]. Probleme bereitet vor allem die additive Wässerung von einem Glied der Verarbeitungskette zum anderen. Primär muss dies durch direkte Kontrollen an den Quellen verhindert werden. Der GP ist gerade für Stufenkontrollen ein geeigneter Wässerungsindikator. Es muss allerdings zwischen unvermeidbarer GP-Erhöhung und unvermeidbarer Wässerung klar unterschieden werden. Ein Prozent Fremdwasser bedeutet eine GP-Erhöhung von etwa 5 m°C. Eine ähnliche Erhöhung kann als Folge der Entgasung z.B. auch bei der Kühlung oder Pasteurisation vorkommen. Der GP von Abendmilch ist im Mittel um 7 m°C tiefer als der von Morgenmilch und der von Kannenmilch um 6 m°C tiefer als der von Tankmilch [10]. Der höhere GP der Tankmilch war aber nur zu 25% wässerungsbedingt. Der Rest liess sich auf eine stärkere Entgasung zurückführen. Die Beispiele wässerungsunabhängiger GP-Erhöhlungen liessen sich vermehren. In der Schweiz werden die Vorschriften für die GP-Bestimmung und die Richtlinien für die Beurteilung der Resultate zurzeit revidiert. Eine Schwierigkeit besteht darin, einen Grenz-GP landesweit und ganzjährig festzulegen. Die Holländer schlagen je nach Region und Jahreszeit eine Ober-

grenze von -0,530, -0,525 oder -0,520 °C vor [2]. Nach Rieder et al. [18] schwankte der GP der Lieferantemilch im Kanton Bern 1978 zwischen -0,520 und -0,528 °C. Das Jahresmittel betrug -0,523 °C. Der GP der Genossenschaftsmilch lag um 2 m°C höher als der GP der entsprechenden Lieferantemilch. Bei der Pasteurisation erhöhte sich der GP um 2-4 m°C. Die Basiswerte müssen in jedem Fall gut abgesichert sein. Sie sollen weder wässerungsfreundlich sein, noch sollen sie Lieferanten leichtfertig verdächtigen. Überschreitungen der Basiswerte rechtfertigen zunächst nur einen Wässerungsverdacht, der im Einzelfall durch Kontrolluntersuchungen bestätigt werden muss. Bei der Berechnung der Wässerung kann die Übereinstimmung mit dem effektiven Fremdwasserzusatz durch Einbeziehung des Trockenmassegehaltes in die Formel verbessert werden [7]. Um die Milch gut zu überwachen, ist es notwendig, Proben oft und in genügend grosser Zahl zu untersuchen.

Literatur

1 Von Bockelmann, I.: Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 33, 325-327 (1981).
2 Eisses, J.; Zee, B.: Neth. Milk Dairy J. 34, 162-180 (1980).

3 Krienke, W.A., and Arrington, L.R.: Dairy Sci. 32, 699-700 (1949).
4 International Dairy Federation, Doc. 154 (1983).
5 Schmid H., und Guthy, Kl.: Deutsche Molkerei-Zeitung 104, 1162-1168 (1983).
6 Kynast, S.: Deutsche Molkerei-Zeitung 104, 487 (1983).
7 Thomasow, J.: Die Molkerei-Zeitung, WDM, 36, 813-816 (1982).
8 Bosset, J.O.; Rüst, P.; Widmer, P.: Trav. chim. aliment. hyg. 70, 254-270 (1979).
9 Schlüssler, H.J., und Koch, F.: Monatsschrift für Brauerei 32, 80-88 (1979).
10 Rapport van de werkgroep onvermijdelijke watervermenging, Nr. 30 van de verlagensreeks van de Koninklijke Nederlandse Zuivelbond FNZ, 1979.
11 Dunsmore, D.G.; Murphy, B.T., and Heyes, J.H.: N.Z.J. Dairy Sci. Technol. 12, 152-155 (1977).
12 Nikkelsen, V.S.: Dansk Veterinaertidskrift, 62, 705-713 (1979).
13 Bosset, J.O.; Rüegg, M.; und Blanc, B.: Einfluss der thermischen Behandlung, der Entgasung und Lagerung auf den Gefrierpunkt und die Dichte der Milch, Interlab-Informationstagung, 27. und 28.10.1983, Zollikofen-Bern.
14 Asperger, H., und Binder, W.: Österr. Milchw. Wiss. Beilage 24, 19-22 (1969).
15 Armandola, P., und Brezzi, G.: Latte 38, 1013-1017 (1964).
16 Sato, I.; Hankinson, C.L.; Gould, I.A., und Armstrong, T.V.: J. Dairy Sci. 40, 410-417 (1957).
17 Jürgens, R.: Deutsche Molkerei-Zeitung 104, 1212 (1983).
18 Rieder, K.; Jegerlehner, T., und Glatthard, R.: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 74, 99-109 (1983).
19 von Allmen, W.: Praktische Erfahrungen mit dem Gefrierpunkt der Rohmilch, Interlab-Informationstagung, 27. und 28.10.1983, Zollikofen-Bern.
20 Dillier-Zulauf, A.: Probleme um den Gefrierpunkt von Kuhmilch, Interlab-Informationstagung, 27. und 28.10.1983, Zollikofen-Bern.

mts
baut für die
Zukunft
Sterilanlagen
Sterilventile

Beratung
Planung
Lieferung
Montage
Service

Unsere Ideen,
Erfahrungen und
internationalen Referenzen
überzeugen auch Sie.
Sie sollten mit uns in
Verbindung treten.

mts
Milchtechnik AG
Ingenieurbüro
und Anlagenbau
Flurhofstrasse 109
CH-9000 St. Gallen
Telefon 071/25 43 95
Telex 71796 mts

Filiale BRD: MTS Milch-
technik GmbH,
Memmingen

Einfluss der thermischen Behandlung, der Entgasung und der Lagerung auf den Gefrierpunkt und die Dichte der Milch

alimenta 23

J. O. BOSSET UND M. RÜEGG
163–170

J. O. Bosset und M. Rüegg
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, CH-3097 Liebefeld-Bern

Abstract

Influence of thermal treatments, degassing and storage upon the freezing point and the density of milk

The results of a study of the effect of heat treatments, purging with N₂, degassing with ultrasonics and extended storage on the freezing point and the density of milk are presented. These parameters are often used for watering control. The published data on this subject are scarce and sometimes contradictory. The following extreme experiments have been made: 1) purging with N₂ at 20 °C for 4 hours at constant water vapour pressure, 2) heating at 93 °C for 2 hours under reflux, before and after purging with N₂, 3) heating in an high pressure vessel at 150 °C for one hour, 4) reaeration with ambient air at 20 °C for one hour after purging with N₂ or heating. Freezing point measurements and determinations of the CO₂ content have shown that: 1) the freezing point can rise by up to 0.010 °C in extreme cases after a thermal treatment (usually 0.002 to 0.006 °C); 2) the increase can be explained to a great extent by the loss of gaseous or volatile compounds, especially CO₂; 3) the increase is reversed, at least partially by reequilibration with ambient air; 4) degassing with ultrasonics did not modify the freezing point of milk (no loss of CO₂). No significant heat induced changes in the density of milk could be observed ($\leq 10^{-4}$ g/cm³).

Cryoscopic measurements were also made during a study of the keeping quality of UHT- and sterilized milk (UHT-direct, -indirect, sterilized in glass or plastic bottles). In this study no significant differences in freezing points due either to the different thermal treatments, or to storage at 5 °C or 25 °C and no zonal gradient in the packages could be detected. However, a significant density-gradient was observed which increased during storage. The gradient was more pronounced at 25 °C than at 5 °C. Chemical analysis has shown that the gradient was caused by creaming as well as by sedimentation of casein and casein-fat complexes. The observed phase separation indicates the advantage of cold storage of UHT and sterilized milk and must be taken into consideration when sampling milk for analytical work.

Résumé

Influences du traitement thermique, du dégazage et de la conservation sur le point de congélation et sur la densité du lait

Le présent travail a pour objet l'étude de l'influence du traitement thermique, du dégazage aux ultrasons et par barbotage avec N₂ et de la conservation sur le point de congélation PC et sur la densité du lait, paramètres importants généralement utilisés pour le contrôle d'un mouillage éventuel. La littérature parue dans ce domaine est très lacunaire et parfois contradictoire. Les essais extrêmes suivants ont été entrepris au laboratoire, isolés ou combinés: 1° dégazage à 20 °C pendant 4 heures avec N₂, à p H₂O contrôlée; 2° échauffement à 93 °C pendant 2 heures sous reflux, avant et après dégazage avec N₂; 3° échauffement à 150 °C pendant 1 heure dans récipient à haute pression étanche aux gaz; 4° réaération à 20 °C pendant 1 heure à l'air ambiant. Les mesurages de PC, effectués parfois parallèlement à ceux de la teneur en CO₂ du lait, montrent que: 1° l'élévation du PC par suite d'un traitement thermique peut atteindre 0,010 °C dans les cas extrêmes (en général: 0,002–0,006 °C); 2° qu'elle ne provient pratiquement que du dégazage du lait (pertes en substances volatiles dissoutes et surtout en CO₂); 3° qu'elle est réversible, en tout cas partiellement, au contact de l'air ambiant; 4° qu'un dégazage aux ultrasons reste sans effet sur le point de congélation (pas de perte en CO₂). Les variations de densité mesurées lors de ces essais sont insignifiantes en pratique (diminution $\leq 10^{-4}$) même dans les cas extrêmes.

L'étude entreprise sur des laits industriels homogénéisés et conditionnés (UHT-direct, -indirect; stérilisés dans bouteille de verre ou de plastique) ne révèle aucune modification du PC statistiquement significative, ni entre les traitements thermiques appliqués, ni au cours de 10 mois consécutifs de stockage à 5 °C et 25 °C, ni entre les zones considérées. Cette étude révèle en revanche l'apparition – à l'intérieur de chaque emballage – de gradients de densité croissant au cours du stockage. Ces gradients, nettement plus prononcés à 25 °C qu'à 5 °C, sont dus à une démixion par crémage et par sédimentation de protéines et d'aggrégats de protéines et de globules gras, comme le montre une investigation zonale de ces laits. Une telle démixion parle en faveur d'une conservation à basse température des laits UHT et stérilisés et entraîne l'adoption de mesures particulières lors du prélèvement d'échantillons à des fins analytiques.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der thermischen Behandlung, der Begasung mit N₂, der Entgasung mit Ultraschall und der Lagerung auf den Gefrierpunkt GP und die Dichte der Milch studiert. Diese Messgrößen sind wichtige Parameter, die bei der Überprüfung einer eventuellen Wässerung der Milch allge-

mein verwendet werden. Die Literatur zu diesem Thema ist lückenhaft und oft widersprüchlich.

Um den Einfluss der Erhitzung und der Entgasung zu erfassen, wurden folgende Extremversuche im Laboratorium einzeln oder kombiniert durchgeführt: 1. Begasung mit N₂ während 4 h bei 20 °C und kontrolliertem p H₂O; 2. Erhitzung unter Rückfluss während 2 h bei 93 °C vor und nach der Begasung mit N₂; 3. Erhitzung während 1 h bei 150 °C in gasdichtem Hochdruckgefäß; 4. Wiederbelüftung während 1 h bei 20 °C mit Raumluft. Die GP-Messungen, die teilweise gleichzeitig mit den Bestimmungen des CO₂-Gehaltes in der Milch durchgeführt wurden, zeigen, dass: 1. die GP-Erhöhung durch die thermische Behandlung im Extremfall 0,010 °C erreichen kann (im allgemeinen 0,002–0,006 °C); 2. die GP-Erhöhung praktisch nur der Entgasung der Milch, vor allem dem Verlust an CO₂ und andern gelösten flüchtigen Stoffen zuzuschreiben ist; 3. die GP-Erhöhung im Kontakt mit der Raumluft wenigstens teilweise reversibel ist; 4. die Entgasung mit Ultraschall keinen Einfluss auf den GP der Milch hat (keine CO₂-Abgabe). Die während der Versuche gemessenen Dichteschwankungen erwiesen sich als unbedeutend (Abnahme $\leq 10^{-4}$).

Die Untersuchung der thermisch behandelten homogenisierten und verpackten Milchen (UHT-direkt, UHT-indirekt, sterilisiert in Glas- oder Plastikflaschen) zeigt wider Erwarten keine statistisch signifikanten GP-Unterschiede, weder zwischen den Hitzebehandlungen noch im Laufe der 10monatigen Lagerung bei 5 oder 25 °C noch zwischen den untersuchten Zonen. Dagegen stellte man im Innern jeder Verpackung Dichtegradienten fest, die im Laufe der Lagerung zunahmten. Diese Gradienten, die bei 25 °C eindeutig stärker sind als bei 5 °C, entstehen durch Aufrahmen und Sedimentation von Protein- und Fettkügelchenaggregaten. Dies geht aus zonalen Analysen der Milchen hervor. Die beobachtete Entmischung spricht für eine Kühlungslagerung von UHT- und Sterilmilchen und zeigt, dass bei Probenahmen für analytische Zwecke je nach gewünschter Information besondere Massnahmen zu treffen sind.

Einleitung

Die Messung des Gefrierpunktes und der Dichte gehört zu den häufigsten Untersuchungsmethoden zur Erfassung und Beurteilung einer eventuellen Wässerung der Milch. Um der wachsenden Nachfrage nach standardisierten, bakteriologisch annehmbaren und gut haltbaren Produkten gerecht zu werden, sind in der Milchtechnologie, vor allem durch die allgemeine Einführung der Hitzebehandlungen und der

Tabelle 1:
Übersicht über einige wichtige Arbeiten zum Einfluss verschiedener Behandlungen auf den Gefrierpunkt GP von Milch

Autoren	Jahr	Zusammenfassung der Resultate	Ref.
Pritzker	1917	Kochen unter Rückfluss: Kein Effekt auf GP	1
Elsdon et al.	1933	Steril. (offene Flaschen): +0,006 °C Steril. (verschlossene Flaschen): Kein Effekt auf GP	2
Staub et al.	1954	Past., Sieden unter Rückfluss: Kein Effekt auf GP	3
Sato et al.	1957	Past., Homogen.: Kein Effekt auf GP	4
Pinkerton et al.	1958	Past.: +0,006 °C bzw. +0,008 °C (je nach Verfahren)	5
Aschaffenburg et al.	1958	UHT oder/und Steril.: Kein Effekt auf GP	6
Blackmoor	1959	Past.: +0,004 °C bzw. +0,006 °C	7-8
Henningson et al.	1959	HTST-Past.: Kein Effekt auf GP	9
Moore et al.	1960	Vakuumpast.: GP-Schwankungen (±) Einfluss von CO ₂ ↗, flüchtige Komp. ↗	10 11
Lazar et al.	1960	Vakuumpast.: GP-Schwankungen (±), HTST-Past.: Kein Effekt auf GP	12
Henderson	1963	Vakuumpast.: GP-Schwankungen (±) Past.: +0,001 °C; Homog.: +0,0016 °C	13
Shipe	1964	Vakuumpast.: GP-Schwankungen (±), Einfluss von CO ₂ ↗ und H ₂ O ↗	14
Armandola et al.	1964	UHT sowie Entgasung mit Vakuum: +0,01 °C; Past.: Kein Effekt auf GP	15
Demott	1967	Vakuumpast.: +0,0065 °C Einfluss von CO ₂ ↗ und/oder H ₂ O ↗	16
Asperger et al.	1969	Past.: etwa +0,002 °C, kumulativ. Gleich für 2 verschiedene Verfahren	17
Dillier-Zulauf et al.	1971	Entgasung: +0,005 °C (CO ₂ ↗) Past. (allein): +0,002 °C Past. (alle Faktoren): +0,010 °C UHT (allein): +0,009 °C UHT (alle Faktoren): +0,016 °C Lagerung (1 Monat, 22 °C): +0,006 °C	18
Rieder et al.	1983	Past.: +0,002 °C bis +0,004 °C	19

Homogenisierung, bedeutende Fortschritte erzielt worden. Dabei tauchen aber auch neue Probleme bei der Bewertung der Messergebnisse von Gefrierpunkt und Dichte auf. Ein wichtiges Problem, das milchwirtschaftliche Kreise, Kontrollaboratorien und Konsumenten betrifft, besteht darin, die Einflüsse der sogenannten technologischen Wässerungen*, der thermischen und mechanischen Behandlungen und der Lagerung der Milch zu bestimmen. Die Resultate, die man in den Publikationen zu diesem Thema findet, sind oft fragmentarisch und manchmal widersprüchlich, wie dies aus der Übersichtstabelle 1 hervorgeht. Aus diesen Gründen haben wir im Rahmen eines breitangelegten Projektes, das in unserer Anstalt realisiert wird [20], folgende

* Siehe Beitrag von E. Flückiger zur gleichen Interlab-Tagung.

zusätzliche Versuche – einzeln oder kombiniert – über den Einfluss der thermischen Behandlung, der Entgasung und der Lagerung auf den Gefrierpunkt und die Dichte der Milch ausgeführt:

- Begasung mit N₂ bei Raumtemperatur;
- Erhitzung unter Rückfluss vor und nach der Begasung mit N₂;
- Erhitzung in gasdichtem Hochdruckgefäß;
- Wiederbelüftung bei Raumtemperatur mit Raumluft.

Zusätzlich wurden 4 in der Praxis allgemein angewandte Hitzebehandlungen (Pasteurisation, UHT direkt, UHT indirekt, Sterilisation) an ein und derselben Milch verglichen. Diese behandelten Milchen wurden danach im Laufe einer 5- bzw. 10monatigen Lagerung (ausser Pastmilch) bei 5 °C und 25 °C untersucht.

Material und Methoden

Die Milchproben stammten aus unserer Versuchskäserei Uettligen. Magermilch setzte man ein, wenn wegen des Aufrahmens der Milch Messprobleme entstanden.

Für die Extremversuche im Labor wurden folgende Bedingungen gewählt:

Die Erhitzung der Magermilch auf 93 °C erfolgte unter Rückfluss in einem Sulfierkolben mit 0,5 l Inhalt und 4 Hälsen (Mitte: mechanischer Rührer; seitlich: Rückfluss, Thermometer, Probenehmer). Der Kolben mit 400 ml Magermilch wurde in einem Wasserbad bei 95 °C gehalten. Die Milchproben von je 25 ml wurden durch Absaugen zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen und dann unter Luftabschluss (Pillengläser mit Deckel) auf Raumtemperatur gebracht und gemessen.

Eine noch intensivere Erhitzung der Voll- und der Magermilch wurde in einem gasdichten 100-ml-Hochdruckgefäß aus Teflon und Stahl durchgeführt, das man gewöhnlich für Nassveraschungen verwendet. Dieses mit 40 ml Milch gefüllte Gefäß wurde während einer Stunde bei 150 °C in einen Ofen gestellt, dann mit kaltem Wasser bis auf die Raumtemperatur abgekühlt und erst unmittelbar vor den Messungen geöffnet.

Die Begasung der Magermilch (1,5 l) erfolgte bei Raumtemperatur unter Zufuhr von reinem Stickstoff, dessen Wasserdampfdruck durch Waschen mit destilliertem Wasser und mit derselben Magermilch (2 Gaswaschflaschen in Serie) dem Dampfdruck der Milch angepasst wurde. Damit wurden sowohl eine Konzentrierung als auch eine Verdünnung der Milch vermieden.

Die Wirkung einer Ultraschallentgasung wurde ebenfalls geprüft (Ultraschallbadtyp TUC-150, Firma Telsonic AG, CH-9552 Bronschhofen). Die Behandlung erfolgte während 2 Stunden in einem bei 20 °C thermostatisierten, offenen Gefäß (100 ml Magermilch). Die Wiederbelüftung der Milch mit Raumluft wurde durch kräftige und schnelle Wirbelbewegungen in einem Becherglas mit einem Magnetrührer bewirkt.

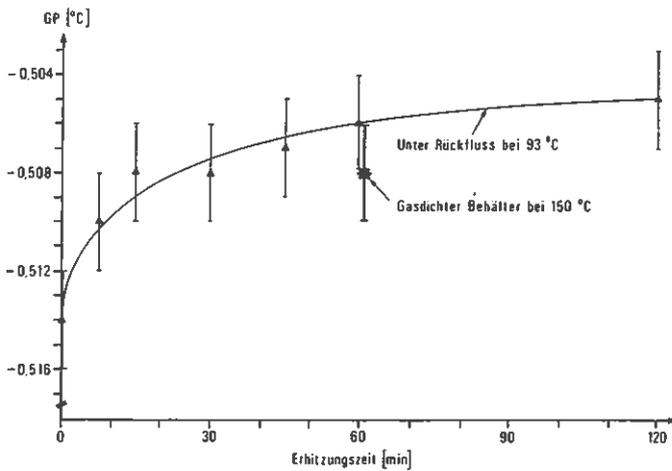


Abbildung 1: Änderung des Gefrierpunktes GP von Magermilch bei zwei verschiedenen thermischen Behandlungen*

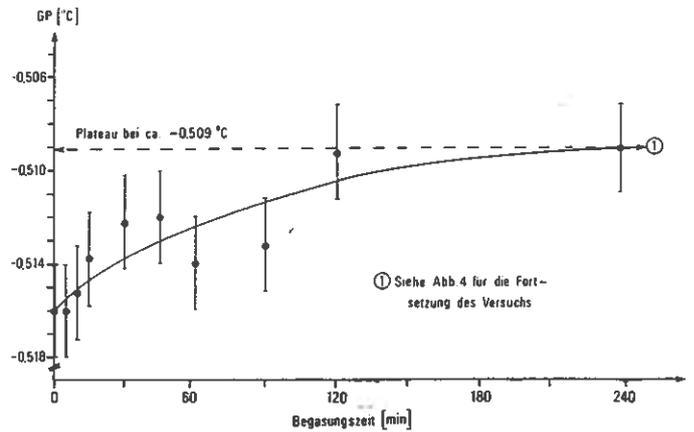


Abbildung 2: Änderung des Gefrierpunktes GP von Magermilch im Laufe der Begasung mit N₂ bei 20 °C*

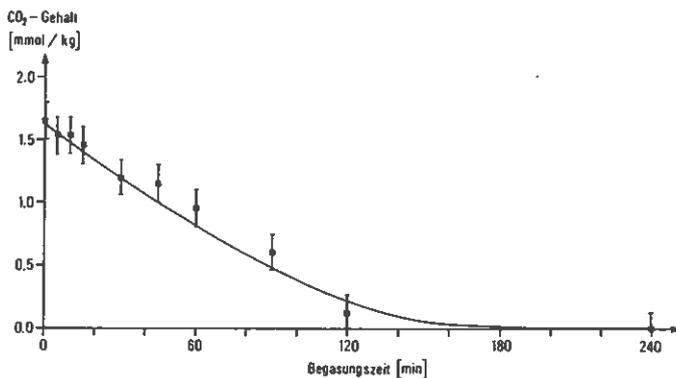


Abbildung 3: Verdrängung des in Magermilch gelösten CO₂ im Laufe der Begasung mit N₂ bei 20 °C

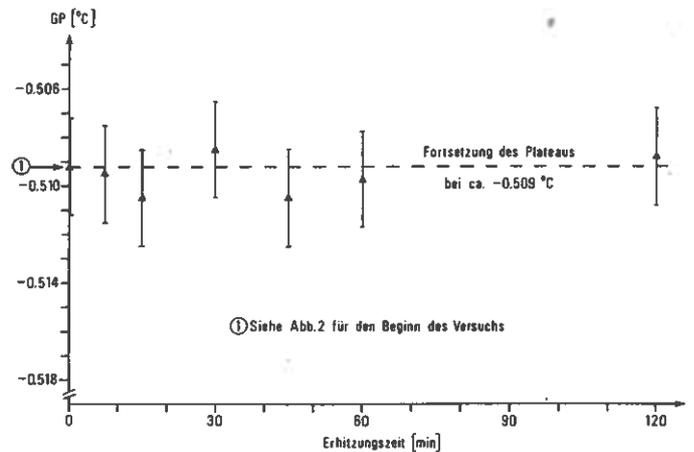


Abbildung 4: Stabilität des Gefrierpunktes GP der mit N₂ bei 20 °C begasten Magermilch trotz nachfolgender Erhitzung bei 93 °C*

* Doppelbestimmungen; die Messwerte lagen in allen Fällen innerhalb des eingezeichneten Streubereiches von ± 2 m°C, der auch vom Gerätehersteller angegeben wird.

Zur Untersuchung des Einflusses praxisnaher Verfahren wurden folgende Hitzebehandlungen angewandt [20]:

- Pasteurisation: 82 °C, 15 s Haltezeit (Homogenisation einstufig bei 110 bar);
- UHT direkt «Uperizer»®: 147 °C, 2,4 s;
- UHT indirekt «Steritherm»®: 137 °C 10,2 s;
- UHT direkt plus Sterilisation in Glasflaschen (Temperaturprofil siehe [20]);
- UHT direkt plus Sterilisation in Polyäthylenflaschen (Temperaturprofil siehe [20]).

Die für den Lagerungsversuch verwendeten Milchen wurden 5 bzw. 10 Monate bei 5 °C und 25 °C gelagert. Zudem wurden diese Milchen genauen zonalen Analysen unterzogen. Wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, handelte es sich um folgende Zonen (Abb. 6-9):

- oberste Schicht bei allen Verpackungen;
 - mittlere Schicht (halbe Höhe) bei Literflaschen;
 - unterste Schicht bei allen Verpackungen.
- } je 15 ml

Der Gefrierpunkt GP wurde mit einem Thermistorkryoskop der Firma Fiske

Associates, Modell MSTM, die relative Dichte d_{20}^{20} (s. Fussnote der Tabelle 3) mit einem elektronischen Dichtemessgerät der Firma Paar, Modell DMA 55, und der Gehalt an gelöstem Kohlendioxid mit einem nichtdispersiven Infrarotabsorptionsphotometer, Typ Binon 1, der Firma Leybold/Heraeus nach der von Bosset et al. [21] beschriebenen Methode bestimmt.

Resultate und Diskussion Gefrierpunkt

Erhitzung unter Rückfluss

Abbildung 1 zeigt, dass sich der Gefrierpunkt der Magermilch während

der Erhitzung leicht erhöht. Diese Erhöhung ist zu Beginn der Erhitzung stärker, um sich dann allmählich zu stabilisieren. Die anfängliche Gefrierpunkterhöhung ist in Wirklichkeit sogar noch steiler als auf der Abbildung, wenn man in Betracht zieht, dass im Zeitpunkt $t = 0$ die getestete Milch eine Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist und dass es einige Minuten braucht, bis die Gleichgewichtstemperatur von $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht ist. Die Resultate in der Abbildung entsprechen Mittelwerten ± 1 Standardabweichung aus dem 3mal ausgeführten Versuch, bei dem zudem jede Messung 3mal vorgenommen wurde ($N = 3 \times 3$).

Erhitzung im Hochdruckgefäß

Abbildung 1 zeigt mit einem Stern bezeichnet das Resultat, das man nach der Intensiverhitzung (60 min bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) und nachfolgender kurzer und schneller Abkühlung im Hochdruckgefäß erhält (Durchschnittswert ± 1 Standardabweichung; $N = 3 \times 3$). Verglichen mit der Ausgangsmagermilch wird ein statistisch signifikanter GP-Unterschied von $+0,006\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgestellt ($z\text{-Test} = 6,36 > 1,96$ bei $P = 0,975$). Dieser Unterschied erscheint jedoch, verglichen mit den vorstehenden unter Rückfluss erhaltenen Werten, relativ gering. Diesen scheinbaren Widerspruch hinsichtlich Stärke und Dauer der Erhitzung werden wir bei der Diskussion der Resultate der kombinierten Versuche aufklären.

Derselbe Versuch mit Vollmilch ausgeführt, der hier aber nicht detailliert beschrieben wird, ergab ebenfalls eine GP-Erhöhung von ungefähr $+0,004\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 60 min Erhitzung bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Begasung mit Stickstoff

Abbildung 2 zeigt den Verlauf des Gefrierpunktes bei Begasung von Magermilch mit Stickstoff. Die Punkte entsprechen Mittelwerten (± 1 s) aus Vierfachbestimmungen. Die deutliche Erhöhung des Gefrierpunktes lässt sich etwa mit derjenigen im Rückflussversuch vergleichen, erfolgte aber zu Beginn weniger rasch. Abbildung 3 zeigt, wie ein Spiegelbild von Abbildung 2, die Verdrängung des wichtig-

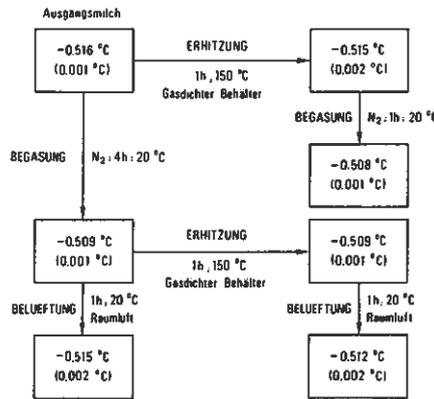


Abbildung 5: Einfluss der Erhitzung, der Begasung und der Wiederbelüftung auf den Gefrierpunkt von Magermilch (in Klammern die Standardabweichung)

sten flüchtigen Stoffes, nämlich des gelösten Kohlendioxids.

Entgasung mit Ultraschall

Die Ultraschallbehandlung hatte keinen signifikanten Einfluss auf den Gefrierpunkt. Nach 15 Behandlungen streuten die Werte nur um $\pm 0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine Begasung mit N_2 im Anschluss an die Ultraschallbehandlung führte wie in den oben beschriebenen Versuchen zu einer Erhöhung des Gefrierpunktes. Die Ultraschallbehandlung hatte offenbar keinen Einfluss auf den CO_2 -Gehalt.

Kombinierte Versuche

Der vorstehende Begasungsversuch mit Stickstoff bei Raumtemperatur (Abb. 2) wurde unmittelbar mit der vorerwähnten thermischen Behandlung unter Rückfluss bei $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ fortgesetzt. Um jede unerwünschte Belüftung zu vermeiden, wurde die Milchprobe unter Stickstoffatmosphäre in den Sulfierkolben umgegossen. Abbildung 4 zeigt diesmal, dass der Gefrierpunkt im Verlaufe der gleichen Erhitzung unter Rückfluss konstant bleibt ($N = 4$).

Abbildung 5 enthält zusammengefasst die Ergebnisse kombinierter Versuche, bei denen wechselweise Erhitzung ohne Begasung, Begasung ohne Erhitzung und Wiederbelüftung eingesetzt

wurden. Dabei wurde darauf geachtet, dass im Hochdruckgefäß die thermisch in den Dampfraum verdrängten gasförmigen oder flüchtigen Bestandteile durch Abkühlen und Schütteln in der Milch wieder gelöst wurden. Man stellte fest, dass die thermische Behandlung unter gasdichtem Verschluss, ob sie vor oder nach der Begasung mit N_2 ausgeführt wurde, den Gefrierpunkt nicht signifikant verändert ($\Delta t \leq +0,001\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die nach der N_2 -Begasung beobachtete, hochsignifikante Gefrierpunkterhöhung von $+0,007\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist ausschliesslich der CO_2 -Abgabe zuzuschreiben. Durch Wiederbelüftung der entgasten Proben sank der Gefrierpunkt wieder annähernd auf seinen ursprünglichen Wert ab. Die durch CO_2 -Entgasung entstandene GP-Änderung ist also mindestens teilweise reversibel.

Industrielle thermische Behandlungen

Innerhalb des erwarteten Mess- und Eichfehlerbereiches von $\pm 0,002\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheinen die verschiedenen thermischen Behandlungen, auf dieselbe Vollmilch angewendet, den Gefrierpunkt der Ausgangsmilch nicht wesentlich zu beeinflussen. Dies geht aus Tabelle 2 hervor. Dabei ist aber zu bemerken, dass bei diesen Milchen eine eventuelle Entgasung während der Hitzebehandlung durch eine Selbstbelüftung der Proben während der Messvorbereitung vielleicht teilweise kompensiert wurde. Die während der Lagerung festgestellten Konzentrationsgradienten der Inhaltsstoffe hatten uns nämlich veranlasst, die Proben durch kräftiges Rühren wieder homogen zu machen.

Lagerung bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nach 10monatiger Lagerung bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die Gefrierpunkte der thermisch behandelten Milchen statistisch eingehend miteinander verglichen worden. Der Vergleich umfasst auch die genannten zonalen Untersuchungen. Die Varianzanalyse ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den:

- verschiedenen thermischen Behandlungen (UHT direkt, UHT indirekt, Sterilisierung in Glas oder Plastik);

Tabelle 2:

Vergleich der Gefrierpunkte von Milch nach verschiedenen industriellen thermischen Behandlungen

Thermische Behandlung	Gefrierpunkt (°C)	
	1. Serie	2. Serie
Rohmilch	-0,514	-0,532
Past. (82 °C)	-0,516	-0,533
UHT direkt	-0,519	-0,534
UHT indirekt	-0,516	-0,532
UHT direkt + steril	-0,516	-

- Lagerungstemperaturen (5 °C und 25 °C);
- untersuchten Zonen (oberste, mittlere und unterste Schicht).

Auch die Dauer der Lagerung (1, 2, 4, 8 und 10 Monate) scheint auf den Gefrierpunkt keinen Einfluss zu haben [30]. Als Schwankungen treten nur die erwarteten zufälligen Mess- und Eichfehler auf. Auch hier gilt jedoch derselbe Vorbehalt betreffend Selbstbelüftung der Proben durch Rühren zur Vermeidung der Inhomogenität des Messgutes.

Dichte

Thermische Behandlung und N₂-Begasung

Die Dichte der Milchen – Magermilch und Vollmilch – wurde durch die verschiedenen vorstehend beschriebenen Extrembehandlungen (Erhitzung unter Rückfluss, Erhitzung im Hochdruckgefäß, Begasung mit N₂, kombinierte Versuche) nicht beeinflusst. Bei einigen Versuchen schien zwar während der Hitzebehandlungen die Dichte der Milch etwas abzunehmen, aber es ist nicht auszuschliessen, dass die äusserst geringen Schwankungen (von weniger als 10⁻⁴), die mitunter gemessen wurden, einer leichten Inhomogenität des Messgutes zuzuschreiben sind (Bildung von Aggregaten aus Protein und/oder Fettkügelchen infolge der Versuchsbedingungen).

Lagerung bei 5 °C und 25 °C

Bei der Untersuchung der thermisch behandelten und homogenisierten Vollmilchen im Laufe der Lagerung sind hingegen ausgesprochen starke Dichtegradienten innerhalb ein und

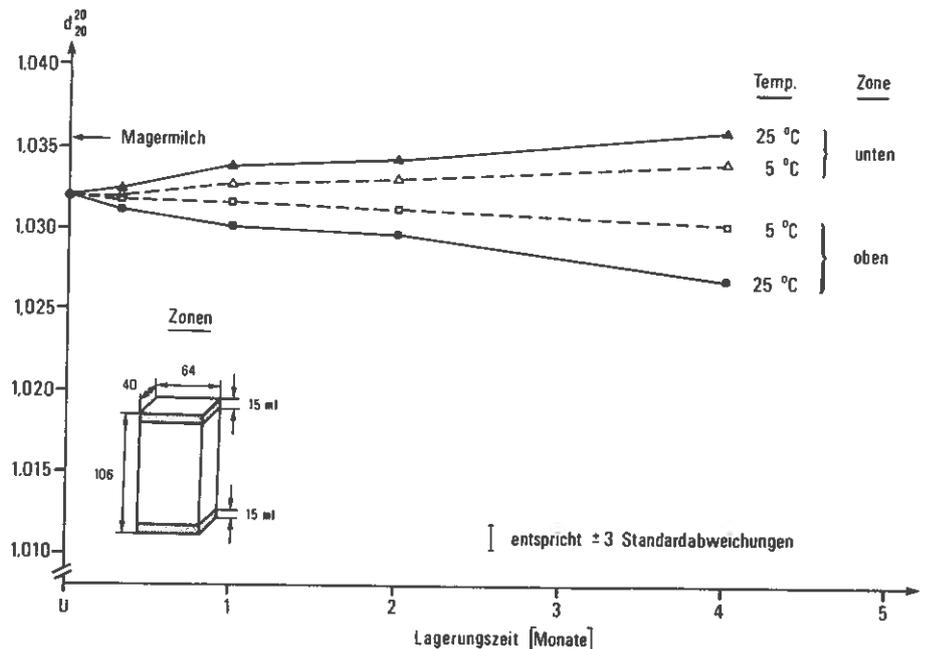


Abbildung 6: Änderung der Dichte von UHT-direkt-Vollmilch in ¼-l-Tetra-Brik im Laufe der Lagerung bei 5 °C oder 25 °C

derselben Verpackung (¼-Liter-Tetra-Brik oder 1-Liter-Flasche) aufgetreten. Diese Gradienten erscheinen bereits nach einigen Tagen Lagerung, wie dies aus den Abbildungen 6 bis 9 hervorgeht.

Sie sind der Instabilität der dispergierten Partikel der Milch zuzuschreiben, d.h. der Aufrahmung und der Sedimentation von Fett und Caseinpartikeln und Aggregaten aus beiden [22]. Dabei stellt man fest, dass diese Entmischung bei allen Milchen viel ausgeprägter bei 25 °C Lagertemperatur ist als bei 5 °C. Ausserdem bemerkt man, dass die Dichte aus der mittleren untersuchten Zone in den Literflaschen (sterilisierte Milch) während der Lagerung lange konstant bleibt. Das lässt sich wahrscheinlich damit erklären, dass der Fluss der Partikel, die durch Aufrahmung oder Sedimentation in diese Zone einströmen, durch die ausströmenden Partikel kompensiert wird.

Zonale Untersuchungen in Milchpackungen im Verlauf der Lagerung

Um die Ursachen der Dichtegradienten besser interpretieren zu können, wurden zonale chemische Analysen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden von jeder Milchsorte als Stichproben zwei Verpackungen herausgegriffen und jede aufgeteilt in:

- 2 Zonen von je 125 ml, d.h. untere und obere Hälfte der ¼-Liter-Tetra-Brik (UHT direkt und indirekt; 5 °C und 25 °C);
- 3 Zonen von je 333 ml, d.h. oberer, mittlerer und unterer Drittel der Literflasche (sterilisierte Milch in Glas oder Plastik; 5 °C und 25 °C).

Beim Transport und bei der Probenahme wurde jedes Rühren oder Mischen vermieden. Die folgenden Messungen wurden nach sorgfältigem Durchmischen des Inhaltes jeder Zone durchgeführt:

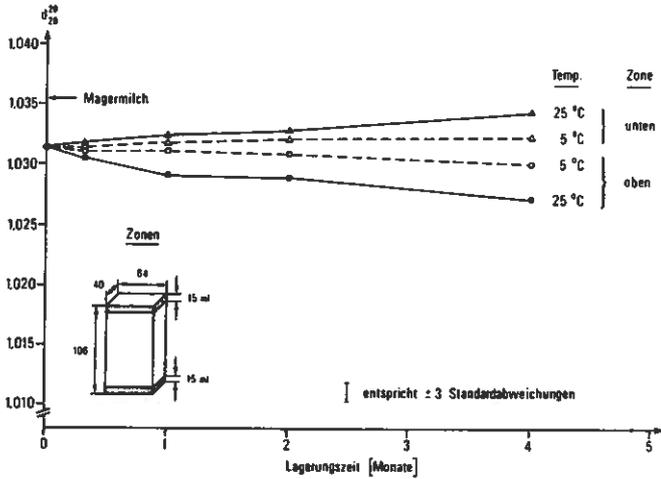


Abbildung 7: Änderung der Dichte von UHT-indirekt-Vollmilch in 1/4-l-Tetra-Brik im Laufe der Lagerung bei 5 °C oder 25 °C

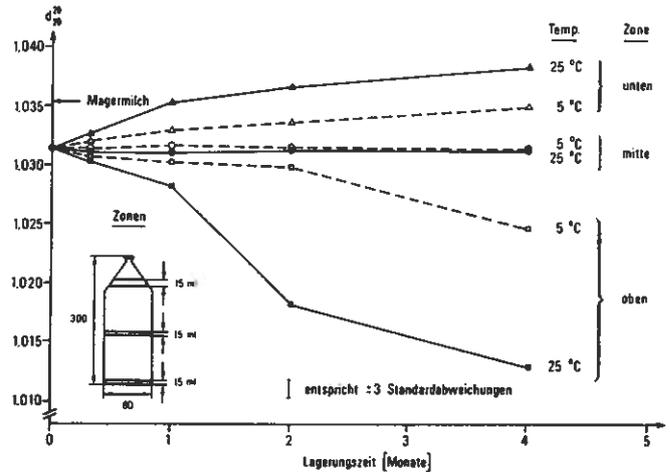


Abbildung 8: Änderung der Dichte von sterilisierter Vollmilch in 1-l-Glasflaschen im Laufe der Lagerung bei 5 °C oder 25 °C

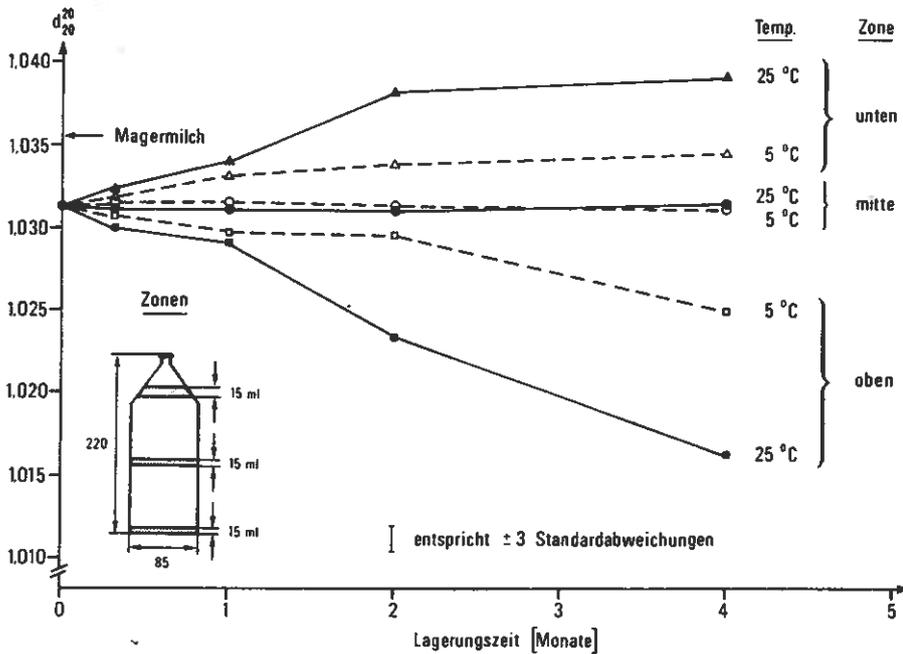


Abbildung 9: Änderung der Dichte von sterilisierter Vollmilch in 1-l-Plastikflaschen im Laufe der Lagerung bei 5 °C oder 25 °C

Milchsorte in einer dritten Verpackung nach sorgfältigem Mischen und Rühren die Durchschnittswerte und Standardabweichungen bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 3 und 4 enthalten.

Schlussfolgerung

Bei der Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlungen auf den Gefrierpunkt der Milch gibt es sowohl in der Literatur (Übersichtstabelle 1) wie auch in dieser Arbeit scheinbare Widersprüche zwischen den Resultaten (Abb. 1). Sie lassen sich damit erklären, dass die GP-Schwankungen fast ausschliesslich der schwer kontrollierbaren Entgasung bzw. Begasung der Milch zuzuschreiben sind. Sobald das Gleichgewicht nach der Abkühlung wieder hergestellt ist, machen sich die übrigen, irreversiblen Auswirkungen der Erhitzung – wie Verschiebung der ionischen Gleichgewichte, Ausfällung einzelner osmotisch aktiver Komponenten usw. – nur schwach bemerkbar.

Das Ausmass der GP-Änderung zufolge der thermischen Behandlung hängt vor allem von der Art des Verfahrens, vom Typ der Anlage und von der anfänglichen Konzentration der in der Milch gelösten flüchtigen oder gasförmigen Substanzen (vor allem vom CO₂-Gehalt [9, 11, 14, 27-29]) ab. Die

- butyrometrische Bestimmung des Fettgehaltes nach Gerber [23];
- Bestimmung des Totalstickstoffgehaltes nach Aufschluss, Destillation nach Kjeldahl und Titration (TN) [24];
- Bestimmung des Nichtcaseinstickstoffes nach Rowland (NCN) [25];

- Bestimmung des Caseinstickstoffes (NC = TN-NCN);
 - relative Dichte (d_{20}^{20});
 - Gefrierpunkt (GP);
 - Bestimmung des Sedimentes in der leeren Verpackung nach einer französischen Methode [26].
- Zum Vergleich wurden von jeder

Tabelle 3:

Chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen einzelner Zonen von Vollmilch nach thermischen Behandlungen und 5 Monaten Lagerung bei 5 °C oder 25 °C

Zone	Sterilisierte Vollmilch (1-l-Glasflaschen)							Sterilisierte Vollmilch (1-l-Plastikflaschen)					
	T	Fett G/V%	TN G/G%	NCN G/G%	CN G/G%	d ₂₀ ²⁰	GP °C	Fett G/V%	TN G/G%	NCN G/G%	CN G/G%	d ₂₀ ²⁰	GP °C
Oben	5 °C	4,95	0,473	0,041	0,432	1,02995	-0,519	4,68	0,474	0,043	0,431	1,03012	-0,522
	25 °C	6,24	0,440	0,042	0,398	1,02691	-0,521	4,90	0,442	0,045	0,397	1,02875	-0,522
Mitte	5 °C	4,00	0,496	0,041	0,455	1,03150	-0,518	3,94	0,495	0,042	0,453	1,03140	-0,522
	25 °C	3,32	0,492	0,046	0,446	1,03152	-0,521	3,65	0,491	0,045	0,446	1,03123	0,522
Unten	5 °C	3,35	0,511	0,041	0,470	1,03238	-0,519	3,18	0,526	0,042	0,484	1,03271	-0,523
	25 °C	2,17	0,521	0,044	0,477	1,03351	-0,521	2,45	0,546	0,046	0,500	1,03384	-0,522
Gemischt	25 °C	3,95	0,502	0,043	0,459	1,03082	-0,520	3,95	0,502	0,049	0,453	1,03095	-0,520
	UHT-Direkt-Vollmilch (¼-l-Tetra-Brik)							UHT-Indirekt-Vollmilch (¼-l-Tetra-Brik)					
Zone	T	Fett G/V%	TN G/G%	NCN G/G%	CN G/G%	d ₂₀ ²⁰	GP °C	Fett G/V%	TN G/G%	NCN G/G%	CN G/G%	d ₂₀ ²⁰	GP °C
Oben	5 °C	4,72	0,473	0,062	0,411	1,03027	-0,521	4,23	0,473	0,045	0,428	1,03058	-0,520
	25 °C	4,50	0,444	0,080	0,364	1,02976	-0,524	4,85	0,440	0,045	0,395	1,02860	-0,522
Unten	5 °C	3,35	0,510	0,062	0,448	1,03246	-0,524	3,68	0,503	0,044	0,459	1,03175	-0,520
	25 °C	2,28	0,521	0,084	0,437	1,03371	-0,523	2,82	0,505	0,045	0,460	1,03226	-0,521
Gemischt	25 °C	3,95	0,502	0,085	0,417	1,03143	-0,520	3,95	0,496	0,045	0,451	1,03067	-0,520

*) Zur Umrechnung in absolute Dichte müssen die d₂₀²⁰-Werte mit der Dichte des Wassers bei 20 °C, d.h. mit 0,999834 multipliziert werden.

normale GP-Erhöhung einer Milch nach Erhitzung liegt zwischen 0,002 °C und 0,004 °C (höchstens 0,010 °C [14, 19]). Nach dem *Vant't-Hoff'schen* Gesetz kann man einen Anstieg von $1,86 \cdot 10^{-3} \text{ °C}$ pro mmol verdrängtes CO₂ erwarten (das sind etwa +0,003 °C für Abb. 3), wobei der CO₂-Gehalt einer frisch gemolkenen Milch gemäss Alais [28] 8 V/V% erreichen kann. Der Verlust anderer flüchtiger Bestandteile, besonders der Aromakomponenten der Milch, kann diese GP-Differenz noch erhöhen. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, dürften keine anderen möglichen Einflüsse der thermischen Behandlung, wie z.B. Freisetzung von Wassermolekülen durch Bildung von HMF, durch *Maillard-Amadori*-Reaktionen oder durch Änderung der Proteinhydratation messbare GP-Änderungen der Milch verursachen ($\leq +0,001 \text{ °C}$).

Eine thermisch bedingte Entgasung ist mit einer N₂-bedingten Begasung bei Raumtemperatur vergleichbar. Eine Sterilisation in gasdichten Gefässen erzeugt keine messbare Veränderung des GP [2].

Selbst eine lange Lagerung scheint den GP der Milch nicht messbar zu beeinflussen, obschon dabei für gewisse Inhaltsstoffe (wie z.B. Casein-N) sehr

Tabelle 4:

Bestimmung des Sedimentes in der Verpackung nach 10 Monaten Lagerung [24]

¼-l-Tetra-Brik	(UHT direkt, Lagerung bei 5 °C):	3,8 g/l
¼-l-Tetra-Brik	(UHT direkt, Lagerung bei 25 °C):	4,1 g/l
¼-l-Tetra-Brik	(UHT indirekt, Lagerung bei 5 °C):	1,2 g/l
¼-l-Tetra-Brik	(UHT indirekt, Lagerung bei 25 °C):	1,6 g/l
1-l-Gasflasche	(steril. Milch, Lagerung bei 5 °C):	0,17 g/l
1-l-Gasflasche	(steril. Milch, Lagerung bei 25 °C):	0,78 g/l
1-l-Plastikflasche	(steril. Milch, Lagerung bei 5 °C):	0,36 g/l
1-l-Plastikflasche	(steril. Milch, Lagerung bei 25 °C):	0,95 g/l

ausgeprägte Konzentrationsgradienten entstehen. Die Konstanz des GP während der Lagerung bei 5 °C und bei 25 °C lässt sich damit erklären, dass er ausschliesslich von den in der Milch gelösten, ionischen oder nichtionischen Inhaltsstoffen abhängt. Ihre Konzentration bleibt in der Milch während der Lagerung praktisch konstant und homogen, vorausgesetzt dass keine Hydrolyse- und Säuerungsreaktionen eintreten.

Bei der Interpretation von GP-Unterschieden darf jedoch nicht ausser acht gelassen werden, dass die Standardabweichungen bei der Messung und der Eichung zwischen 0,001 und 0,002 °C liegen. Es ist schwierig festzustellen, ob einzelne GP-Schwankungen dieser Grössenordnung statistisch signifikant sind oder nicht.

Was den Einfluss der thermischen Be-

handlung auf die Dichte betrifft, sind die festgestellten Abnahmen auch bei extremen Erhitzungsbedingungen für die Praxis unbedeutend ($\Delta d_{20}^{20} \leq 10^{-4}$). Diese Unterschiede könnten ebenfalls auf die Entgasung der Milch zurückzuführen sein. Trotz starker Homogenisierung entstehen hingegen schon nach kurzer Lagerzeit hohe Dichtegradienten durch Entmischung der Milch. Diese Feststellung zeigt, wie wichtig eine gute Durchmischung des gesamten Inhaltes der Verpackung vor analytischen Untersuchungen ist. Neben den Gradienten in der flüssigen Phase muss auch die Sediment- und Belagsbildung auf den Verpackungswänden berücksichtigt werden (Tabelle 4). Die grosse Temperaturabhängigkeit der Entmischung spricht im weiteren für eine vermehrte Kühlung von UHT- und Sterilmilch.

Verdankung

Die Autoren danken allen ihren Kollegen und Mitarbeitern in der Forschungsanstalt, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, besonders Herrn R. Gauch für die sorgfältige Ausführung der Messungen und der graphischen Darstellungen und Frl. E. Morf für ihre Hilfe bei der Übersetzung.

Literatur

- 1 Pritsker, J.: Zur Kryoskopie und Refraktometrie der Milch. Z. Unters. Nahrungs- und Genussmittel. 34, 69-112 (1917).
- 2 Eklund, G.D., and Stubbs, J.R.: The freezing point of pasteurized and sterilized milks. Analyst 58, 7-10 (1933).
- 3 Staub, M., und Krähenbühl, R.: Der Wässerungsnachweis in gekochter Milch. Mitt. Lebensmitt. Hyg. 45, 477-483 (1954).
- 4 Sato, I., Hankinson, C.L., Gould, I.A., and Armstrong T.V.: Some factors affecting the freezing point of milk. J. Dairy Sci. 40, 410-417 (1957).
- 5 Pinkerton, F., and Peters, I.I.: Conductivity, percent lactose and freezing point of milk. J. Dairy Sci. 41, 392-397 (1958).
- 6 Aschaffenburg, R., Burton, H., Rowland, S.J., and Thiel, C.C.: An investigation of the effect of ultra-high-temperature treatment on the freezing-point and composition of milk. J. Soc. Dairy Technol. 11, 93-95 (1958).
- 7 Blackmoore, E.H.: One year survey of Ohio raw and pasteurized milk for added water. Milk Dtr. 49, 43, 54 and 56 (1959). Ref.: DSA 22, no 1737 (1960).
- 8 Blackmoore, E.H.: Added water present in Ohio milk during 1959. J. Milk Fd Technol. 23, 150-151 (1960). Ref.: DSA 22, no 2973 (1960).
- 9 Henningson, R.W., and Lazar, J.T., Jr.: Effect of vacuum pasteurization on the freezing point of milk. J. Ass. off. agric. Chem. 42, 417-419 (1959).
- 10 Moore, J.M., and Smith, A.C.: The freezing point observations of vacuum treated milk. J. Dairy Sci. 43, 299 (1960).
- 11 Moore, J.M., and Smith, A.C.: Effect of carbon dioxide removal upon the freezing point of vacuum treated milk. J. Dairy Sci. 43, 1888 (1960).
- 12 Lazar, J.T., and Henningson, R.W.: Influence of vacuum pasteurization upon the freezing points, total solids and concentration of milk. J. Dairy Sci. 41, 701-702 (1958).
- 13 Henderson, J.L.: The effect of handling and processing on the freezing point of milk. J. Ass. off. agric. Chem. 46, 1030-1035 (1963).
- 14 Shipe W.F.: Effect of vacuum treatment on freezing point of milk. J. Ass. off. agric. Chem. 47, 570-572 (1964).
- 15 Armandola, P., Brezzi, G.: Influenza dell'uperizzazione sul punto crioscopico, sul residuo secco, sull'indice di rifrazione e sulla densità del siero del latte. Latte 38, 1013-1017 (1964).
- 16 Demott, J.: The influence of vacuum pasteurization upon the freezing point and specific gravity of milk. J. Milk Food Technol. 30, 253-255 (1967).
- 17 Asperger, H., und Binder, W.: Beeinflussung des Gefrierpunktes der Milch durch die Behandlung und Verarbeitung. Österr. Milch-wirtschaft, Wiss. Beil. 24, 19-22 (1969).
- 18 Dillier-Zulauf, A., et Doyotte, J.P.: Elévation du point de gelation du lait de vache: Mesures sur le lait cru, pasteurisé et upérisé®. Trav. chim. aliment. hyg. 62, 32-41 (1971). Zum Nachweis der Verwässerung von roher, pasteurisierter und uperisierter Kuhmilch mit Hilfe der Thermistor-Kryoskopie. Deutsch. Molkerei-Ztg 40, 1704-1710 (1971).
- 19 Rieder, K., Jegerlehner, T., und Glatthard, R.: Gefrierpunkt der Milch. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 74, 99-109 (1983).
- 20 Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Sektion Technologie, CH-3097 Liebefeld-Bern, Interne Berichte Nr. 18, 19 und 21: Einfluss der Rohmilchqualität und verschiedener Erhitzungsverfahren auf die Qualität der erhitzten und gelagerten Milchen, Mai 1984 (Publikation in Vorbereitung).
- 21 Bosset, J.O., Pauchard, J.-P., Flückiger, E., et Blanc, B.: Nouvelle méthode de dosage du gaz carbonique dans les produits alimentaires et application au fromage. Anal. Chim. Acta 115, 315-321 (1980).
- 22 Blanc, B., Flückiger, E., Rüegg, M., und Steiger, G.: Einfluss der Kühlagerung der Rohmilch mit und ohne Anreicherung psychrotropher Keime auf die Qualität von UHT-Milch. Alimenta 23, 53-60 und 71-79 (1984).
- 23 Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Auflage, Band II, Methode I/19, Seiten 20-21, Verlag EDMZ, Bern (1969).
- 24 Norme internationale FIL-IDF 20: 1962: Détermination de la teneur en azote total du lait par la méthode Kjeldahl.
- 25 Rowland, S.J.: The determination of the nitrogen distribution in milk. J. Dairy Res. 9, 42-46 (1938).
- 26 Cerf, J., INRA, Jouy-en-Josas (F): Communication personnelle (1982).
- 27 Moore, J.M., Smith, A.C., and Gosslee, D.G.: The effect of carbon dioxide removal upon the freezing point of vacuum treated milk. J. Food Technol. 24, 176-179 (1961).
- 28 Smith, A.C.: The carbon dioxide content of milk during handling processing and storage and its effect upon the freezing point. J. Food Technol. 27, 38-41 (1964).
- 29 Van den Berg, M.G.: The partial pressure of carbone dioxide in milk and its relation to the freezing point. Neth. Milk Dairy J. 33, 91-111 (1979).
- 30 Demott, B.J., and Burch, T.A.: Influence of storage upon the freezing point of milk. J. Dairy Sci. 49, 317-318 (1966).

