

## **ADR-Empfehlung 1.14**

### **zur Bestimmung und Bewertung von pH-Werten in Milchproben im Rahmen der IR-Routineanalytik**

Die pH-Messung ist ein wichtiges Instrument zur Kontrolle der Milchprobenqualität und zur Absicherung der Untersuchungsergebnisse der IR-Routine-Analytik (DIN ISO 9622). Im Rahmen der ADR Projektgruppe Milchanalytik und Güteprüfung wurden die Grundlagen für ein Routineverfahren zur pH-Messung parallel zur infrarotspektroskopischen Milchinhaltstoffbestimmung erarbeitet.

#### **1. Grundbegriffe**

##### **1.1 pH-Wert**

Dimensionslose Zahl, die den pH charakterisiert. Dieser ist ein Maß für die saure oder basische Reaktion einer wässrigen Lösung entsprechend der Norm DIN 19260. Der pH-Wert ist auf 25°C definiert.

##### **1.2 pH-Wert der Milch**

Normale frische Milch weist einen pH-Wert von 6,6-6,8 auf. Änderungen des pH-Wertes geben Hinweise auf mögliche Ursachen. z.B.

pH > 6,8 = Mastitis / Neutralisationsmittel

pH < 6,5 = Kolostralmilch / beginnende Säuerung

#### **2. Messverfahren**

##### **2.1 Referenzverfahren**

Bei der potentiometrischen pH-Messung mit einem pH-Meter wird die Potentialdifferenz zwischen der eigentlichen pH-Elektrode und der Bezugs-Elektrode gemessen. Damit stellt jedes Potentiometer ein Referenzverfahren dar. Faktoren, die die Genauigkeit der pH-Messung beeinflussen können sind:

- Pufferlösungen
- Temperatur und Temperaturkompensation
- Zustand des Diaphragmas (Verschmutzung)
- Arbeitstechnik

Das pH-Meter sollte eine Genauigkeit von  $\pm 0,01$  pH-Einheiten aufweisen. Zur Anwendung kommen Einstabmessketten diverser Hersteller. Das pH-Meter wird vor

der Verwendung (mindestens einmal täglich) mittels 2-Punkt-Kalibrierung kalibriert und mit einer weiteren Referenzpufferlösung kontrolliert. Die max. Abweichung der Kontrolllösung vom Sollwert darf 0,02 pH-Einheiten nicht überschreiten.

### **2.1.1 Kalibrierung**

Die verwendeten Referenzpufferlösungen (pH 4,00 und 7,00 (Kalibrierung); 4,66 oder 6,00 (Kontrolle)) haben eine Messunsicherheit von  $\pm 0,015$  pH-Einheiten. Wichtig ist, die Kalibrierung bei Raumtemperatur (25°C) oder unter Zuhilfenahme einer automatischen Temperaturkompensationseinrichtung durchzuführen. Zur Kontrolle der Kalibrierung und um den Zustand der Messkette zu überwachen muss die Steilheit im Bereich von 50 – 60 mV liegen.

### **2.1.2 Messung**

Bei der Messung von Milchproben ist auf die richtige Temperierung zu achten. Der pH-Wert ist auf eine Referenztemperatur von 25°C definiert. Alle Angaben in der Literatur basieren auf dieser Definition. Sofern andere Temperaturen verwendet werden, sind diese zusammen mit dem Messwert anzugeben. Eine automatische Temperaturanpassung ist nicht möglich, da verschiedene Lösungen unterschiedlich auf Temperaturänderungen reagieren.

## **2.2 Routineverfahren**

Das Routineverfahren basiert auf einer Infrarotmessung (Milkoscan FT 6000) mit mehreren Messwellenlängen (6) unter Zuhilfenahme einer PLS Kalibrierung. Zur Anwendung kommt derzeit die Basiskalibrierung Version 1.0.0 der Firma Foss. Diese ist mit folgenden Daten charakterisiert:

- Genauigkeit (abs) 0.06373 pH (rel) 1.007%
- Wiederholbarkeit (abs) 0.01964 pH (rel) 0.3105%

Faktoren, die die Messgenauigkeit beeinflussen können sind:

- Kalibriermilch / Standards
- Anwärmtemperatur / Verweildauer im Wasserbad
- Zustand der Küvette (Verschmutzung)
- Konservierung
- Unspezifische Milchzusammensetzung

### **2.2.1 Kalibrierung**

Gemäß der Herstellerdokumentation sollte nur eine Interceptkorrektur vorgenommen werden. Dieses wird durch die praktischen Erfahrungen bestätigt. Es ist darauf zu achten, mind. monatlich eine Standardisierung (Equalizer) der Milkoscan durchzuführen. Der Intercept wird entsprechend den Messwerten von mehreren Vergleichsuntersuchungen eingestellt.

Zur Kontrolle während des Messbetriebes kann eine Standardmilch, die für die Milchhaltsstoffe Verwendung findet, eingesetzt werden. Hierzu ist ein Sollwert festzulegen. Abweichungen bis zu  $\pm 0,03$  pH-Einheiten über einen

Untersuchungstag sind möglich. Hieraus resultierte eine Standardabweichung von 0,01 bis 0,015.

### 2.2.2 Messung

Es wird analog der Inhaltsstoffbestimmung verfahren.

Bei der Messung von Routineproben beeinflusst eine unspezifische Milchzusammensetzung die Messgenauigkeit. Die Übereinstimmung mit dem Referenzwert wird schlechter, aber der Trend (Säuerung der Probe) wird noch ausreichend gut erkannt.

## 3. Bewertung der Messergebnisse

### 3.1 Milchgüteprüfung

Bei den gemessenen pH-Werten liegt die Masse der Proben in dem Bereich 6,6 bis 6,8. Nachfolgend wird die Häufigkeitsverteilung der pH-Werte von unkonservierten Milchgüteproben (n = 13.602 Proben) dargestellt. (Dr. Rensing; Mai 02)

PH – Wert (Gruppen)	% Anteil
< 6,2	0,04
6,2 – 6,3	0,03
6,3 - 6,4	0,03
6,4 - 6,5	0,12
6,5 – 6,6	0,38
6,6 – 6,7	33,34
6,7 – 6,8	64,22
> 6,8	1,84

Aus der Darstellung ergibt sich ein „normaler“ pH-Wert von > 6,6. Oberhalb dieses pH-Wertes sind 99,4 % der Proben zu finden. Wird nun unterstellt, dass eine frische Milch (s.o.) mindestens einen pH von 6,6 aufweist, dann sind, abgeleitet von den aufgeführten Ergebnissen aus den Versuchen des MPR Bayern sowie des MKU Uelzen, Proben ab einer pH-Erniedrigung von 0,2 von der Untersuchung auszuschließen. Die ermittelten Messwertveränderungen liegen teilweise über den Wiederholbarkeitsgrenzen der Methode.

Da nicht der pH-Wert zu „falschen“ Untersuchungsergebnissen führt, sondern die mikrobiellen und enzymatischen Veränderungen in der Milchprobe kann der gemessene pH-Wert nur einen Hinweis auf mögliche Messfehler geben.

***Milchgüteproben mit einem pH-Wert < 6,40 sollten daher nicht zur Bewertung herangezogen werden.***

### 3.2 Milchleistungsprüfung

Für die Proben der Milchleistungsprüfung kann derzeit kein eindeutiger Grenzwert bestimmt werden, da diese von Einzeltieren (unspezifische Milchzusammensetzung) entnommen werden und unterschiedlich konserviert und gelagert werden. Erste Auswertungen zeigen den gleichen Trend wie bei den Milchgüteproben.

Die ermittelten Messwertveränderung liegen teilweise deutlich über den Wiederholbarkeitsgrenzen der Methode.

*Es wird empfohlen Proben aus der Milchleistungsprüfung nach folgendem Schema zu beurteilen.*

**> 6,40** = *in Ordnung*  
**6,4 – 6,00** = *Warnbereich (bei Auffälligkeiten die Messwerte verwerfen)*  
**< 6,00** = *Grenzwert (Messwerte verwerfen)*

#### **4. Inkrafttreten**

Die Empfehlung tritt mit Wirkung vom 01.07.2003 in Kraft.

© Alle Rechte vorbehalten, insbesondere das Recht auf Vervielfältigung und Verbreitung sowie Übersetzung. Kein Teil dieses Textes darf in irgendeiner Form ohne schriftliche Genehmigung von der ADR reproduziert werden oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.