

## **DLQ-Richtlinie 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 Milchinhaltsstoffbestimmung 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. Zur Bestimmung des pH-Wertes in Milch gilt VDLUFA-Methodenbuch VI, 1985-2010, C8.2 „Bestimmung des pH-Wertes in Milch und Milchprodukten“.

##### **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 Bezugselektrode 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, die auch als für Milch geeignet ausgewiesen sind.

### **2.1.1 Kalibrierung**

Das pH-Meter wird vor der Verwendung (mindestens einmal täglich) mittels 2-Punkt-Kalibrierung justiert und mit einer weiteren von der Justierlösung unabhängigen Pufferlösung kontrolliert. Die verwendeten Referenzpufferlösungen sollen den zu verwendenden Messbereich einschließen, eine Pufferlösung sollte dem Elektroden-Nullpunkt möglichst nahe kommen (z.B. pH 4,00 und 7,00 (Kalibrierung); 4,66 oder 6,00 (Kontrolle)). Die max. Abweichung der Kontrolllösung vom Sollwert darf 0,02 pH-Einheiten nicht überschreiten. 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 das Asymmetriepotential am Elektrodennullpunkt bei pH = 7,00, 0 +/- 30 mV betragen und 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. Für exakte Messungen sollte die Kalibriertemperatur mit der Temperatur des Untersuchungsmaterials genau übereinstimmen (25°C). Zur Kalibrierung kann die Temperaturkompensation des pH-Meters genutzt werden. Eine automatische Temperaturanpassung ist nicht möglich, wenn verschiedene Lösungen gemessen werden, weil sie unterschiedlich auf Temperaturänderungen reagieren, daher sind abweichende Temperaturen zusammen mit dem Messwert anzugeben.

## **2.2 Routineverfahren**

Das Routineverfahren basiert auf einer Probenmessung mittels hochleistungsfähiger FT-Spektrophotometer. Die Spektraldaten werden über chemometrische Rechenverfahren in die pH-Werte transformiert und angezeigt.

Faktoren, die die Messgenauigkeit beeinflussen können sind:

- Kalibriermilch / Standards
- Anwärmtemperatur / Verweildauer im Wasserbad bzw. Wärmetunnel der Zuführstation
- Zustand der Küvette (Verschmutzung)
- Konservierung
- Unspezifische Milchezusammensetzung

### 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 mit dem Referenzverfahren eingestellt.

Zur Kontrolle während des Messbetriebes kann eine Standardmilch, die für die Milchinhaltsstoffe 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

Die überwiegende Mehrzahl der aus offiziellen Milchgüteproben gemessenen pH-Werte liegt in dem Bereich von 6,6 bis 6,8 (> 98 %). Die Häufigkeitsverteilung der pH-Werte aus unkonservierten und konservierten Milchgüteproben, die im Jahr 2014 in Bayern gemessen wurden (n = 4,5 Mio.), ist in nebenstehender Tabelle dargestellt.

(Quelle: Milchprüfung Bayern e.V.)

pH – Wert (Gruppen)	% Anteil
< 6,2	0,55
6,2 – 6,3	0,01
6,3 - 6,4	0,02
6,4 - 6,5	0,08
6,5 – 6,6	0,89
6,6 – 6,7	68,75
6,7 – 6,8	29,65
> 6,8	0,05

Aus den Werten ergibt sich, dass ein „normaler“ pH-Wert von Rohmilch bei 6,6 und darüber anzusiedeln ist. Wird unterstellt, dass 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-Werterniedrigung von 0,2 von der Untersuchung auszuschließen. Die ermittelten Messwertveränderungen liegen teilweise über den Wiederholbarkeitsgrenzen der Methode.

Da nicht der pH-Wert an sich zu „falschen“ Untersuchungsergebnissen führt, sondern die mikrobiellen und enzymatischen Veränderungen in der Milchprobe, die den pH-Wert beeinflussen, kann der gemessene pH-Wert nur einen Hinweis auf mögliche Messfehler bei anderen parallel bestimmten Parametern geben.

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

### **3.2 Milchleistungsprüfung**

Für die Proben der Milchleistungsprüfung kann kein eindeutiger Grenzwert bestimmt werden, da diese von Einzeltieren (variierende Milchzusammensetzung) entnommen werden und unterschiedlich konserviert und gelagert werden.

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

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

### **4. Inkrafttreten**

Die Empfehlung tritt mit Wirkung vom 01.12.2015 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 des DLQ reproduziert werden oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.