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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 86 (1995)

Heft: 2

Artikel: Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm. Teil IV, Standardisierung der Extraktion von freien Fettsäuren und Untersuchung der Probenstabilität = The determination of free fatty acids in milk and cream. Part IV, Standardisation of the FFA-e...

Autor: Imhof, Miroslava / Knecht, Paul / Bosset, Jacques Olivier

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983630

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **86,** 157–168 (1995)
Eingegangen 14. Februar 1995. Angenommen 16. Februar 1995

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm

IV. Standardisierung der Extraktion von freien Fettsäuren und Untersuchung der Probenstabilität

The Determination of Free Fatty Acids in Milk and Cream

IV. Standardisation of the FFA-extraction and Study of the Sample Stability

Key words: Free fatty acids, Extraction, Titration, Sample stability, Milk, Cream

Miroslava Imhof, Paul Knecht und *Jacques Olivier Bosset*
Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft,
Liebefeld-Bern

Einleitung

Die kurz- und mittelkettigen freien Fettsäuren (von C4 bis ca. C12, abgekürzt FFA), die für unerwünschte Geschmacksfehler (ranzig oder seifig) von Milch und Milchprodukten verantwortlich sind (1–4), stammen aus der Hydrolyse der Mono-, Di- und Triglyceride. Die Glyceridhydrolyse (Lipolyse oder Fettspaltung) ist eine Reaktion, die spontan durch milcheigene oder mikrobiell gebildete Lipasen stattfinden kann. Mechanische und thermische Beanspruchungen sowie mikrobielle Kontaminationen des Produktes können diese enzymatische Reaktion fördern oder beschleunigen. Daneben produzieren die vorhandenen Keime Milchsäure aus Lactose. Ohne spezielle Massnahmen würde diese Säure mit den zu bestimmenden freien Fettsäuren titriert.

Zur Beurteilung des Hydrolysezustands von Milchfett werden 3 verschiedene Kennzahlen angewendet:

- Der Gehalt an freien Fettsäuren *bei einer sofortigen FFA-Extraktion (abgekürzt FFA/sofort)* ist ein Mass für das *«lipolysierte Fett bei der Probenahme».*
- Der Gehalt an freien Fettsäuren *nach einer 24stündigen (für Rahm) bzw. 48stündigen (für Milch) Inkubationsdauer bei 37 °C* (5) *(abgekürzt FFA/24 h bzw. FFA/48 h)* ist ein Mass für das *«gesamt lipolysierbare» Fett.*
- Die *Differenz zwischen dem Wert FFA/24 h (bzw. FFA/48 h) und demjenigen FFA/sofort (abgekürzt Δ)* ist ein Mass für *das «lipolysierbare» Fett während der Inkubation.*

Diese drei FFA-Werte orientieren über den Lipolysengrad, über die physikalische Schädigung sowie über die mikrobielle Kontamination des Milchfettes. Normalerweise haben hohe FFA-Werte in der Praxis (19) eine Stufenkontrolle der technischen Ausrüstungen und Anlagen wie Melkmaschinen, Pumpen, Rührer und Hofkühlanlagen bei der Milchgewinnung sowie der Kannen, Zisternen, Tanks und Zentrifugen beim Milchtransport und bei der -verarbeitung zur Folge.

Der Gehalt an freien Fettsäuren (FFA/sofort) gibt Aufschluss über den Zustand der Milch- und Rahmproben zur Zeit der Extraktion, aber nicht unbedingt zur Zeit der eigentlichen Probenahme. Die Zeitspanne zwischen der extern ausgeführten Probenahme (Bauernhof, Milchsammelstelle, Lastwagen, Milchverarbeitungsbetriebe usw.) und der meistens im Laboratorium ausgeführten Extraktion kann sehr gross und variabel (mehrere Stunden) sein. Dazu wirken noch weitere negative, in der Praxis oft unkontrollierbare Einflüsse wie Temperaturschwankungen, Erschütterungen der Proben während des Transportes bis zum Laboratorium. Trotz ihrer grossen Bedeutung wurden diese Faktoren in der Literatur (6–8) eher vernachlässigt, was bei stark geschädigten Milch- oder Rahmproben die oft unbefriedigenden, d. h. nicht aussagekräftigen Resultate erklären könnte.

Die vorherigen Untersuchungen (9–11) hatten die technisch-analytischen Aspekte der visuellen Titration nach *Deeth* et al. (12) und der potentiometrischen Titration nach *Bosset* et al. (9) der freien Fettsäuren in Laboratorien berücksichtigt. Ziele der vorliegenden Arbeit waren:

- die Extraktionsbedingungen der freien Fettsäuren mit einem neu entwickelten Rotationsmischer zu optimieren und zu standardisieren;
- die Stabilität der Proben vor der Extraktion der freien Fettsäuren in Funktion der Lagerungstemperatur und -dauer zu studieren.

Experimenteller Teil

Probenwahl

- Rohmilch (max. 45 g Fett/kg), Rohrahm (max. 445 g Fett/kg) und Rohhalbrahm (ca. 250 g Fett/kg) aus eigener Versuchskäserei, teilweise mechanisch und/oder thermisch geschädigt (siehe Probenbehandlung);
- Rohmilch aus einer Hofkühlanlage, teilweise mechanisch und thermisch geschädigt;
- «Milch-Drink», pasteurisiert, homogenisiert, aus dem Handel (27 g Fett/kg);
- Kaffeerahm, UHT-behandelt, homogenisiert, aus dem Handel (152 g Fett/kg).

Probenbehandlung (kontrollierte Schädigung)

Die Fettschädigung wurde mechanisch mit einem Homogenisator und/oder thermisch mit Temperaturänderungen in folgenden Modellversuchen untersucht:

- *Mechanische Schädigung:*

  die Rohmilchproben während 30 s bei 20000 UpM mit einem Homogenisator behandeln (13).

- *Thermische Schädigung:*

  die Rohmilchproben zweimal nacheinander im Wasserbad auf 30 °C aufwärmen und dann im Eiswasser auf 10 °C kühlen (13).

  In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Schädigungsgrade simuliert:
- eine «leichte» Schädigung nur mit thermischer Einwirkung auf die Proben;
- eine «starke» Schädigung mit thermischer und mechanischer Einwirkung auf die Proben.

Analysenmethode

Der Gehalt an freien Fettsäuren wurde mit der bereits beschriebenen potentiometrischen Titrationsmethode (9) bestimmt. Die Messunsicherheit beträgt 1 mmol FFA/kg Fett. Die Unsicherheit der gerechneten Differenz Δ beträgt deshalb 2 mmol FFA/kg Fett. Die Bestimmungen wurden mindestens dreifach ausgeführt ($n \geqq 3$).

Geräte und Zubehör

- Polytron Homogenisator, PT 3000, Kinematika AG	20 000 UpM
- Zentrifuge für Fettbestimmung, Original Gerber	1 000 UpM
- Rotationsmischer, FAM-Entwicklung	30 UpM
- Titrationsausrüstung, Metrohm AG (9)	

Aufbau des Rotationsmischers

Der von der FAM-Mech. Werkstatt neu entwickelte Rotationsmischer ist aus der Abbildung 1 ersichtlich. Die Abbildung 2 zeigt den Stator (a), den Rotor (b) und die zum Rotor gehörende Klemmplatte (Pos. 12).

Der Rotationsmischer besteht aus folgenden Positionen (Abb. 1 und 2):

Pos.	Anzahl	Bezeichnung (Dimensionen in mm)
1	1	Stator Al-U-Profil, Länge 390, Breite 220, Höhe 160, Dicke 3,5
2	4	Kugellager Ø 18/5x5
3	2	PVC-Zahnriemenscheiben Ø 68, Zähnezahl 40
4	1	Parvalux-Motor Typ SD 8-S TEFC, Bauform B3 (Firma Electro Müller AG, CH-2500 Biel 4) 220/380 V, 50 Hz, 1/25 PS, 1400/29 UpM
5	1	Schneckengetriebe, Übersetzung i = 48 : 1
6	2	PVC-Rotationsbolzen
7	4	V2a-Gewindestangen M8x230

8	24	V2a-Sechskantmuttern M8
9	4	V2a-Flügelmuttern M8
10	1	Al-Fussplatte, Länge 355, Breite 150, Dicke 2; 40 Bohrungen Ø 18
11	1	Al-Lochplatte, Länge 355, Breite 150, Dicke 2; 40 Bohrungen Ø 22
12	1	Al-Klemmplatte, Länge 355, Breite 150, Dicke 2
13	4	Schaumstoff-Selbstklebestreifen 20/10, Länge 330
14	4	Gummifüsschen 20/20x8 an der Unterseite des Stators

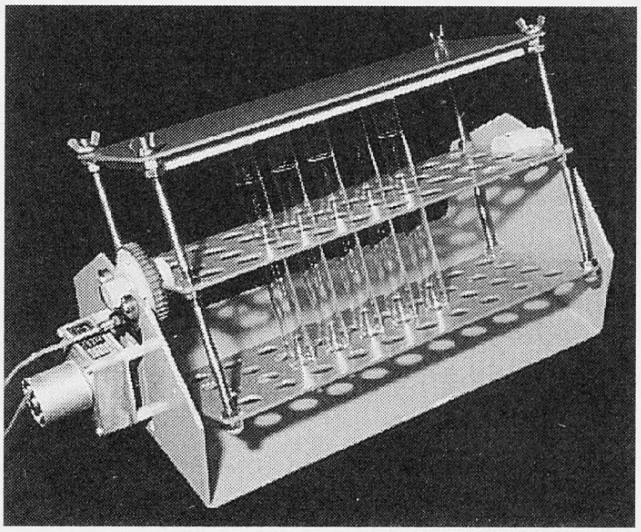

Abb. 1. Rotationsmischer

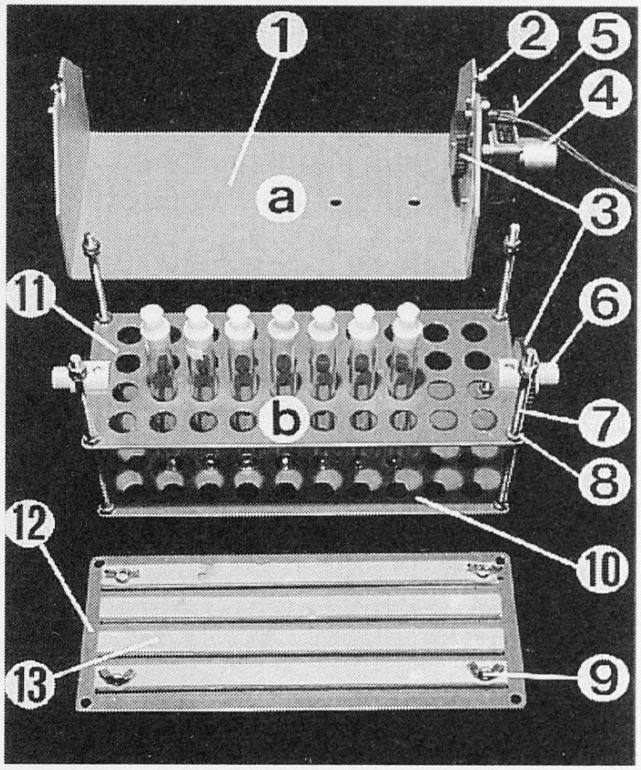

Abb. 2. Details zu Rotationsmischer

Der Stator (a) dient zur Rotoraufnahme und besteht aus einem U-Profil (Pos. 1) mit gekoppeltem Antrieb (Pos. 3–6). Antriebsseitig befinden sich zwei Kugellager (Pos. 2), welche dem Rotationsbolzen (Pos. 6) seitliche Führung verschaffen. Die Vertikalkraft wird über zwei Zahnriemenscheiben (Pos. 3) aufgenommen und dem Schneckengetriebe (Pos. 5) übertragen.

Der Rotor (b) ermöglicht die Aufnahme von maximal 40 Reagenzgläsern. Er besteht aus einer Fussplatte als Unterteil (Pos. 10), einer Lochplatte als Mittelteil (Pos. 11) und einer Klemmplatte als Oberteil (Pos. 12). Vier Gewindestangen (Pos. 7) dienen zur Plattenpositionierung. Das Fixieren der Rotorplatten erfolgt durch Konterung mit je zwei Sechskantmuttern (Pos. 8).

Nach dem Beladen mit Reagenzgläsern wird die Klemmplatte (Pos. 12) auf die vier Gewindestangen (Pos. 7) aufgesteckt und mit vier Flügelmuttern (Pos. 9) befestigt. Die auf der Klemmplatte (Pos. 12) aufgeklebten Schaumstoffstreifen (Pos. 13) kompensieren die Längendifferenz der eingesetzten Reagenzgläser. Der

Rotor (b) wird kraftschlüssig über beide Zahnriemenscheiben (Pos. 3) auf den Stator (a) aufgesetzt. Der Rotationsmischer ist somit betriebsbereit.

Der elektrische Antrieb erfolgt durch einen Einfach-Schneckengetriebemotor (Pos. 4 und 5). Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt ca. 30 UpM[1].

Resultate und Diskussion

Optimierung und Standardisierung des Extraktionsverfahrens der freien Fettsäuren

Extraktionsdauer mit dem Rotationsmischer

Bei der visuellen Titration nach *Deeth* et al. (12), modifiziert nach *Miller* (5) sowie bei der potentiometrischen Titration nach *Bosset* et al. (9) wurden die Proben bisher nach *Dole* (14) extrahiert, d. h. mit 10,0 ml Extraktionsgemisch, 6,0 ml Petrolether und 4,0 ml Wasser während mindestens 60 s von Hand «geschüttelt» und 5 min lang zentrifugiert.

Nach der Einführung des Rotationsmischers wurde diese Extraktionsstufe anhand der Versuche mit Milch, Rahm und Kaffeerahm optimiert und standardisiert. Die Umdrehgeschwindigkeit wurde auf ca. 30 UpM eingestellt, um einen genügenden Wirkungsgrad ohne Ausschleudereffekt zu gewährleisten. Eine Extraktionsdauer von 15 min genügt vollständig, um das Extraktionsgleichgewicht zu erreichen (Tabelle 1). Es besteht keine Gefahr, dass eine weitere Fettschädigung

Tabelle 1. Einfluss der Extraktionsdauer auf die Extraktionsausbeute der FFA (mmol/kg Fett) bei 30 UpM

Probenart	Fettgehalt (g/kg)	Extraktionsdauer (min)								
		0,25	0,5	1	3	5	10	15	20	30
Milch-Drink	27,2	34	36	37	39	41	45	45	44	nb
Rohmilch	40,3	17	19	18	21	21	21	21	20	21
Kaffeerahm	152	11	12	12	12	12	14	13	13	12
Halbrahm	251	14	14	15	15	16	15	15	14	15
Rohrahm	445	9	8	9	9	9	9	9	9	9
Rohrahm geschädigt	445	21	21	21	22	22	22	23	23	22

nb = nicht bestimmt

☐ die schraffierten Zonen entsprechen dem Extraktionsgleichgewicht

[1] Weitere technische Angaben sind bei den Autoren erhältlich.

während dieser Stufe stattfindet, weil die Lipasen sowie die Bakterien in diesem Extraktionsmedium vollständig denaturiert und inaktiviert sind (siehe Lagerbarkeit der Extrakte).

Zentrifugationsdauer

Nach der Extraktion ist eine Zentrifugation notwendig, um die zwei unmischbaren Phasen schneller und besser zu trennen. Tabelle 2 zeigt, dass eine 5minütige Zentrifugation bei 1000 UpM ausreichend ist.

Tabelle 2. Einfluss der Zentrifugationsdauer auf den FFA-Gehalt (mmol/kg Fett) von extrahierter Rohmilch (Fettgehalt: 39 g/kg; Extraktionsdauer: 15 min)

Zentrifugationsdauer (min)	Bestimmung				$\bar{x} \pm s_x$
	1.	2.	3.	4.	
3	22	21	22	21	22 ± 0,6
5	23	22	22	22	22 ± 0,5
20	21	21	22	22	21 ± 0,6
40	22	21	20	–	21 ± 1,0
60	22	20	21	20	21 ± 1,0

$\bar{x}$ = arithmetischer Mittelwert

s_x = Standardabweichung

Lagerbarkeit der Extrakte

In dicht verschlossenen Reagenzgläsern waren die extrahierten Proben bei 5–10 °C mindestens 6 Tage haltbar (Tabelle 3), so dass die Titration der Extrakte FFA/sofort und FFA/24 h (oder FFA/48 h) innerhalb derselben Serie durchgeführt werden können. Diese Arbeitsweise ermöglicht, sämtliche Titrationen unter denselben Bedingungen auszuführen. Die Extrakte sind ca. 1 Stunde vor der Titration bei Raumtemperatur aufzubewahren.

Untersuchung der Stabilität der Proben vor der Extraktion

Einfluss der Lagerungstemperatur und -dauer vor der Extraktion

Bei ungeschädigten Rohmilchproben (Abb. 3) war nur eine geringe Erhöhung des FFA/Sofortgehaltes im Laufe der ersten 24 Stunden erkennbar. Bei stark geschädigten Rohmilchproben war die Zunahme schon in der ersten Stunde nach der Beschädigung deutlich feststellbar. In den nächsten 4 Stunden stieg der FFA/Sofortgehalt immer noch an, aber etwas langsamer (Abb. 3).

Tabelle 3. Einfluss der Lagerung der extrahierten Proben auf den FFA-Gehalt (mmol/kg Fett)

Rohmilchproben Nr.	Fettgehalt (g/kg)	Lagerungsdauer (Tage) bei ca. 6 °C						
		0	1	2	3	5	6	Bereich
1	36,0	33	32	33	32	33	33	32 – 33
2	38,5	38	38	38	38	38	38	38 – 38
3	36,5	32	32	32	32	32	32	32 – 32
4	37,2	35	36	36	36	35	35	35 – 36
5	35,6	34	34	33	34	33	33	33 – 34
6	36,2	37	37	37	37	37	37	37 – 37
7	37,5	31	32	32	32	32	32	31 – 32
8	36,4	28	29	29	28	29	28	28 – 29

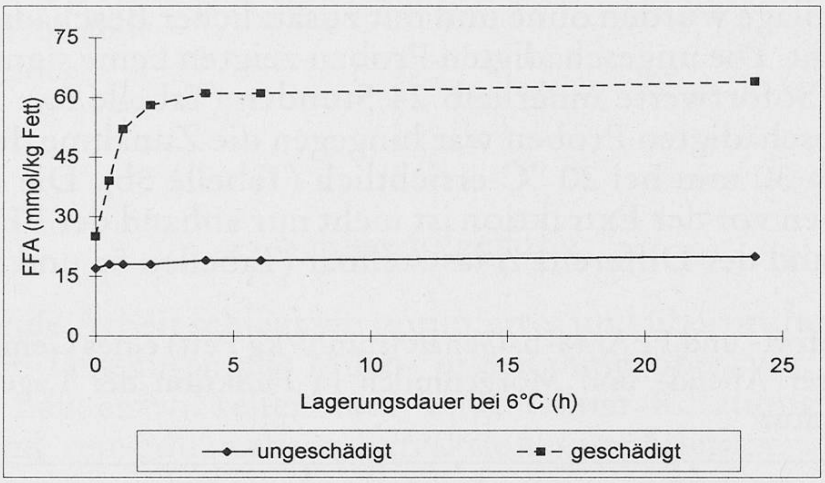

Abb. 3. FFA/Sofortgehalt ungeschädigter und stark geschädigter Rohmilchproben während der ersten 24 h nach der Probenahme bzw. nach der Schädigung des Milchfettes

Die Versuche bei verschiedenen Lagerungstemperaturen (Tabelle 4) zeigten, dass die Temperatur bei ungeschädigten Proben in den ersten 6 Stunden keinen wesentlichen Einfluss auf den FFA/Sofortgehalt hatte. Dies galt jedoch nicht mehr für stark geschädigte Proben, deren FFA/Sofortgehalt sich bereits nach 1 Stunde Lagerung verdoppelte.

Einfluss der Temperaturschwankungen vor der Extraktion

Bei Produzenten, die ihre Milch nur alle zwei Tage liefern, wird die Morgenmit der Abendproduktion in denselben gekühlten und gerührten Hofkühlanlagen gemischt. Die ca. 37 °C warme Morgenmilch wird während dem Melkvorgang die schon auf ca. 5 °C gekühlte Abendmilch bis auf ca. 12 °C erwärmen. Anschliessend

Tabelle 4. Einfluss der Lagerungstemperatur und -dauer ungeschädigter und stark geschädigter Rohmilch auf den FFA-Sofortgehalt (mmol/kg Fett)

Rohmilch	Lagerungstemperatur (°C)	Lagerungsdauer (h)					
		0	1	2	4	5	6
ungeschädigt	5	17	18	18	18	18	18
	10	17	18	19	19	19	19
	15	17	18	18	19	19	20
	20	17	17	18	19	19	20
stark geschädigt	5	25	50	59	59	58	62
	10	25	52	58	61	61	64
	15	25	54	58	63	63	65
	20	25	51	57	59	60	63

wird diese Milch wieder auf ca. 5 °C abgekühlt. Mischmilchproben aus einer solchen Hofkühlanlage wurden ohne und mit zusätzlicher Beschädigung im Laboratorium untersucht. Die ungeschädigten Proben zeigten keine signifikante Anreicherung der FFA/Sofortwerte innerhalb 24 Stunden (Tabelle 5a). Bei einem Gemisch von stark geschädigten Proben war hingegen die Zunahme des FFA/Sofortgehalts schon nach 30 min bei 20 °C ersichtlich (Tabelle 5b). Die Instabilität der geschädigten Proben vor der Extraktion ist nicht nur anhand der FFA/48-h-Werte, sondern auch anhand der Differenz Δ feststellbar (Tabellen 5a und 5b).

Tabelle 5a. FFA-Sofort- und FFA/48-h-Gehalt (mmol/kg Fett) eines Gemisches von ungeschädigter Abend- und Morgenmilch in Funktion der Lagerungsdauer und -temperatur

Lagerungsdauer (h)	Lagerungstemperatur ca. 5 °C			Lagerungstemperatur ca. 20 °C		
	FFA/sofort	FFA/48 h	Δ*	FFA/sofort	FFA/48 h	Δ*
0	17	45	28	17	27	10
0,5	17	44	27	16	26	10
1	15	41	26	15	25	10
2	15	36	21	15	25	10
4	16	36	20	16	23	7
6	16	35	19	16	21	5
8	17	34	17	17	20	3
10	17	34	17	16	21	5
24	19	34	15	17	22	5

*Δ = FFA/48 h – FFA/sofort

Tabelle 5b. FFA-Sofort- und FFA/48-h-Gehalt (mmol/kg Fett) eines Gemisches von stark geschädigter Abend- und Morgenmilch in Funktion der Lagerungsdauer und -temperatur

Lagerungsdauer (h)	Lagerungstemperatur ca. 5 °C			Lagerungstemperatur ca. 20 °C		
	FFA/sofort	FFA/48 h	Δ*	FFA/sofort	FFA/48 h	Δ*
0	44	139	95	49	132	83
0,5	45	145	100	52	137	85
1	44	137	93	55	134	79
2	44	137	93	58	131	73
4	48	135	87	62	115	53
6	50	129	79	66	94	28
8	50	126	76	66	91	25
10	55	124	69	67	90	23
24	60	107	47	72	68	–4

*Δ = FFA/48 h – FFA/sofort

Schlussfolgerung

Die vorliegende Arbeit schlägt ein optimiertes und überprüftes Extraktionsverfahren der freien Fettsäuren aus Milch- und Rahmproben vor. Dieses Verfahren benötigt einen neu entwickelten und hergestellten Rotationsmischer, der eine kontrollierte und reproduzierbare Extraktion gewährleistet. Zur besseren und schnelleren Phasentrennung werden die Extrakte zentrifugiert. Die so erhaltenen organischen FFA-Extrakte sind mindestens sechs Tage in dichtgeschlossenen Reagenzgläsern bei 5 bis 7 °C lagerfähig. Die gute Lagerfähigkeit solcher Extrakte ermöglicht die Titration der «FFA/Sofort» und der FFA/24 h (für Rahm) oder 48 h (für Milch) unter denselben Bedingungen. Einzelne Titrationen können gruppenweise ausgeführt werden, was einer Zeit- und Arbeitsersparnis entspricht.

Diese Arbeit zeigt ebenfalls die ausgeprägte temperatur- und zeitabhängige Instabilität geschädigter Rohmilchproben (ähnliche, nicht hier in Detail angegebene Resultate wurden im Rohrahm erhalten) zwischen der eigentlichen Probenahme und der Extraktion der freien Fettsäuren im Laboratorium. Die ausgeführten Modellversuche beweisen eindeutig, dass sich der FFA-Probezustand geschädigter Proben zwischen der Probenahme und der FFA-Extraktion ändert, und erklären die oft nicht aussagekräftigen Resultate zahlreicher Versuche aus der Praxis (diese Feststellung ist nicht nur für eine visuelle oder potentiometrische Bestimmung, sondern auch für sämtliche FFA-Bestimmungen, wie z. B. mit der BDI-, Kupferseifen- oder Lindqvist-Methode gültig).

Bei ungeschädigten Proben waren die FFA/Sofortwerte sowie die FFA/48-h-Werte relativ unabhängig der Lagerungsdauer (bis 24 h) und -temperatur zwischen 5–20 °C. Die beobachteten Schwankungen liegen im Bereich der Messunsicherheit der Methode (1 mmol FFA/kg Fett).

Bei geschädigten Proben waren hingegen die FFA/Sofort- sowie die FFA/48-h-Werte stark zeit- und temperaturabhängig. In Funktion der Lagerungsdauer nahmen die FFA/Sofortwerte systematisch zu. Die FFA/48-h-Werte zeigten meistens zuerst eine leichte Zunahme (z. B. Maximum nach ca. 30 min) und anschliessend eine signifikante Abnahme in Funktion der Lagerungsdauer. Als direkte Konsequenz nahm während der Lagerungsdauer auch die Differenz Δ (FFA/48-h – FFA/Sofort) zuerst leicht zu (z. B. Maximum erreicht nach ca. 30 min) und anschliessend ständig ab, was bedeutete, dass der Unterschied zwischen dem lipolysierten Fett (FFA/Sofort) und dem lipolysierbaren Fett (FFA/48 h – FFA/Sofort) weniger ausgeprägt war.

Solche experimentellen Beobachtungen könnten wie folgt erklärt werden. Die Lipaseaktivität (enzymatische Spaltung des frei vorliegenden Milchfettes durch Lipasen) ist zeit- und temperaturabhängig. In einer frisch gemolkenen Milch bei ca. 38 °C ist nach *Anderson* (15) und *Schwartz* (16) eine Lipaseaktivität von ca. 2 µmol FFA min^{-1} x ml^{-1} messbar. Der Gehalt an freien Fettsäuren nimmt deshalb im Laufe der Lagerung (17) zu. *Anderson* (18) stellte zudem noch fest, dass sich die Lipaseaktivität einer frischen Rohmilch bei einer 24stündigen Lagerung bei 4 °C um 35% bzw. bei 20 °C um etwa 80% verringert, was u. a. auf die milchsäurebedingte pH-Erniedrigung des Milieus zurückgeführt werden könnte. Es spielen noch weitere Faktoren eine Rolle, die jedoch nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt werden konnten. Die reversible grenzflächige Anreicherung der freien Fettsäuren auf den Fettkügelchenmembranen könnte auch die (scheinbare) Erniedrigung der Lipaseaktivität nach der mechanischen und/oder thermischen Beschädigung dieser Fettkügelchen (örtliche Gleichgewichtsverschiebung der Lipolyse) erklären.

Folglich müssen die Proben für die Bestimmung der FFA/Sofortwerte einer geeigneten chemischen oder physikalischen (z. B. thermischer) Behandlung unterworfen werden, um eine genügende Stabilität der Proben bis zur Extraktion ihrer freien Fettsäuren zu gewährleisten. Die Fortsetzung dieser Arbeit (siehe Teil V.) wird über die Vor- und Nachteile solcher Behandlungen Aufschluss geben.

Dank

Die Autoren danken ihren Kollegen *Ueli Bütikofer, Marius Collomb, Marc Dalla Torre, Raoul Daniel, Hans Eyer, Ingrid Knecht, Raoul Mariaca* und *Robert Sieber* für ihre wertvolle Begutachtung des Manuskripts.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Extraktion der freien Fettsäuren von Milch- und Rahmproben mit Hilfe eines neu entwickelten Rotationsmischers optimiert und standardisiert. Anhand von Modellversuchen wurde zudem die ausgeprägte temperatur- und zeitabhängige Instabilität geschädigter Rohmilch- und Rohrahmproben zwischen dem Zeitpunkt der eigentlichen Probenahme und demjenigen der Extraktion der freien Fettsäuren im Laboratorium gezeigt, was zu nicht aussagekräftigen Resultate führen kann.

Résumé

Ce travail décrit et standardise l'étape de l'extraction des acides gras libres du lait et de la crème en recourant à un mélangeur rotatif récemment développé par les auteurs. Sur la base d'essais modèles, ce travail met ensuite en évidence la labilité – en fonction de la température et de la durée de stockage – des échantillons de laits selon leur degré d'endommagement. Leur teneur en acides gras libres peut donc varier entre le moment du prélèvement de l'échantillon et celui de l'extraction proprement dite des AGL, ce qui permet d'expliquer les difficultés d'interprétation rencontrées parfois avec certains essais de la pratique.

Summary

This work describes and standardises the extraction of free fatty acids from milk and cream by using a new rotating extractor developed by the authors. Several assays simulating some common mechanical, and thermal damaging treatment of milk fat clearly demonstrated that samples can become spoiled between the sampling and the extraction of the free fatty acids, which could explain many unreliable and unassessable results of the daily practice.

Literatur

1. *Hough, G., Martinez, E.* and *Barbieri, T.:* Sensory thresholds of flavor defects in reconstituted whole milk powder. J. Dairy Sci. **75**, 2370–2374 (1992).
2. *Kirst, E.* und *Jost, B.:* Einfluss von freien Fettsäuren in der Rohmilch auf die Qualität von Butter. Lebensmittelchemie **48**, 137–138 (1994).
3. *Woo, A.H.* and *Lindsay, R.C.:* Statistical correlation of quantitative flavor intensity assessments and individual free fatty acids measurements for routine detection and prediction of hydrolytic rancidity off-flavors in butter. J. Food Sci. **48**, 1761–1766 (1983).
4. *Jamotte, P.:* Rapport d'activité du groupe de travail pour l'étude de la qualité du lait cru et de la crème. Ministère de l'agriculture, Station laitière de Gembloux (1971).
5. *Miller, B.:* Lipolysierbares Fett als Folge der Fettschädigung bei der Rohmilchgewinnung und -behandlung. Diss. ETH, Nr. 7844 1985.
6. *FIL-IDF:* Determination of free fatty acids in milk and milk products. Bull. 265 (1991).
7. *FIL-IDF:* Proceedings of the lipolysis symposium. Bull. 86 (1975).
8. *Collomb, M.* et *Spahni, M.:* Revue des méthodes de dosage des acides gras libres dans le lait et les produits laitiers. Lebensm. Wiss. -Technol. (en préparation).
9. *Bosset, J.O., Imhof, M.* und *Steiger, G.:* Die Bestimmung von freien Fettsäuren in Milch und Rahm. I. Entwicklung einer automatisierten potentiometrischen Titrationsmethode

in nichtwässerigem Milieu und Vergleich mit der visuellen Titration nach Deeth. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 296–318 (1990).
10. *Bosset, J.O., Imhof, M.* und *Bütikofer, U.:* Die Bestimmung von freien Fettsäuren in Milch und Rahm. II. Auswertung eines Ringversuches mit der visuellen und der potentiometrischen Titrationsmethode. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 510–521 (1990).
11. *Imhof, M.* und *Bosset, J.O.:* Die Bestimmung von freien Fettsäuren in Milch und Rahm. III. Eine vereinfachte potentiometrische Titrationsmethode mit Hilfe eines neuen Titriergerätes. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **84**, 687–699 (1993).
12. *Deeth, H.C., Fitz-Gerald, C.H.* and *Wood, A.F.:* A convenient method for determining the extent of lipolysis in milk. Austr. J. Dairy Technol. **30**, 109–111 (1975).
13. *Shipe, W.F., Senyk, G.F.* and *Book, K.J.:* Inhibition of milk lipolysis by lambda carrageenan. J. Dairy Sci. **65**, 24–27 (1982).
14. *Dole, V.P.:* A relation between non-esterified fatty acids in plasma and the metabolism of glucose. J. Clinical. Invest. **35**, 150–155 (1955).
15. *Anderson, M.:* Milk lipase and off-flavour development. J. Soc. Dairy Technol. **36**, 3–7 (1983).
16. *Schwartz, D.P.:* Lipolysis and rancidity. In: Webb, B.H., Johnson, A.M. and Alford, J.A. Fundamentals of dairy chemistry, 2nd ed. AVI Publishing Compagny, Inc., Westport, Connecticut 1974.
17. *Markwalder, H.U.* und *Daehler, M.:* Bildung von freiem Fett bzw. freien Fettsäuren bei der Behandlung von Milch und Rahm. Jahresbericht Bernische Molkereischule Rütti-Zollikofen **97**, 16–22 (1984).
18. *Anderson, M.:* Stability of lipoprotein lipase activity in bovine milk. J. Dairy Res. **49**, 231–237 (1982).
19. *Eyer, H., Bosset, J.O., Collomb, M.* und *Imhof, Miroslava:* Freie Fettsäuren sicher bestimmen. Milchzeitung **121** (9), 3 (1995).

Miroslava Imhof
Paul Knecht
Dr. Jacques Oliver Bosset
Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
Sektion Chemie
CH-3097 Liebefeld-Bern