

Die direkte kolorimetrische Bestimmung der Peroxidzahl (POZ) in Milchprodukten = The direct colorimetric determination of the peroxide value (PV) in dairy products

Autor(en): **Dieffenbacher, A. / Lüthi, B.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 4

PDF erstellt am: **27.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983401>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die direkte kolorimetrische Bestimmung der Peroxidzahl (POZ) in Milchprodukten

The Direct Colorimetric Determination of the Peroxide Value (PV) in Dairy Products

A. Dieffenbacher und *B. Lütthi*

Nestec AG, Zentrales Laboratorium für Qualitätssicherung, Vevey

Einleitung

Die kolorimetrische Bestimmung der Peroxide in Milchprodukten zur Beurteilung des Frischegrades ist seit längerer Zeit bekannt, wird aber unseres Wissens selten eingesetzt. *Hills* und *Thiel* (1) haben schon 1946 eine Analysenmethode beschrieben, welche auf der Bildung von Fe^{3+} aus Fe^{2+} durch die bei der Oxidation von Ölen und Fetten in Lebensmitteln (resp. der Fettphase in Lebensmitteln) gebildeten Peroxide beruht. Das so entstandene Fe^{3+} reagiert dann mit zugesetztem Ammoniumthiocyanat zum wohl bekannten roten Farbkomplex, dessen entstandene Menge kolorimetrisch ausgemessen wird. Die erhaltenen Werte werden anschliessend mit Hilfe einer Standardkurve mit bekannten Mengen von Fe^{3+} auf die Peroxidzahl, Anzahl Milliequivalente peroxidisch gebundener Sauerstoff pro kg Produkt, umgerechnet (POZ nach ISO-Definition).

Die genannten Autoren veröffentlichten bereits 1946 eine Arbeitsvorschrift zur direkten Bestimmung der POZ in Milchpulvern, ohne vorherige Isolierung der Fettphase. Ihre vorgeschlagene Arbeitsweise zur Bestimmung der POZ in Frischmilch ist jedoch umständlich und zeitraubend. Man muss die Milch zuerst aufrahmen lassen, anschliessend den Rahm abtrennen und verbuttern, um dann in der so erhaltenen Butter die POZ gemäss ihrer Methode zu bestimmen.

In der Folge wurde die kolorimetrische Bestimmung der POZ vielfach übernommen und abgewandelt, wie z. B. durch *Kleinert* (2) und *Monnin* und *Schetty* (3). Der kolorimetrische Farbvergleich wurde dann durch die spektrophotometrische Messung der optischen Dichte ersetzt. Auch ins Schweiz. Lebensmittelbuch hat die Methode Eingang gefunden als Methode 13 im Kapitel 6 «Butter» (4). Die IDF-FIL (Fédération internationale de laiterie) hat die Methode übernommen und das Benzol durch Chloroform ersetzt (5).

Die so standardisierte Methode stellt eine Möglichkeit dar, den Frischegrad von Lebensmitteln, ausgedrückt als POZ, schnell und einfach zu bestimmen, ohne die Fettphase vorherig zu isolieren. Bekannterweise zerfallen Peroxide bei der Extraktion der Fettphase aus Lebensmitteln, auch wenn diese unter schonendsten Bedingungen erfolgt. Die im extrahierten Fett auf die klassische titrimetrische Weise ermittelte POZ ist deshalb meistens kleiner als die direkt ermittelten kolorimetrischen Werte. Ausserdem erlaubt die kolorimetrische Methode im Bereich von 0 bis 1 die POZ viel genauer zu erfassen als die jodometrische Titration. Allerdings treten sporadisch Verunreinigungen in den verwendeten Lösungsmitteln auf, welche eine starke Färbung des Blindwertes und der auszumessenden Analysenlösungen verursachen und auf diese Weise die Analyse stören.

In unserem Labor haben wir die Methode der direkten kolorimetrischen Bestimmung der POZ in Milchpulvern und auch in Joghurts (6) verschiedentlich mit gutem Erfolg eingesetzt. Wir haben uns deshalb entschlossen, die IDF-FIL-Norm (5) sowie die Methode 13, Kapitel 6 «Butter» (4), genauer zu studieren.

Um die Bedeutung der direkten photometrischen POZ in Milchpulvern aufzuzeigen, haben wir das freie Fett verschiedener Milchpulver unterschiedlichster Herkunft und Alters kalt extrahiert. Im so gewonnenen Milchfett haben wir dann die POZ sowohl titrimetrisch wie auch photometrisch bestimmt. Dann haben wir die so gewonnenen Resultate mit der in den Milchpulvern direkt bestimmten kolorimetrischen POZ verglichen. Zuletzt haben wir versucht, eine Beziehung zwischen der organoleptischen Beurteilung von Milchpulvern und der direkt bestimmten POZ herzuleiten.

Wir haben anschliessend versucht, den Anwendungsbereich der Methode auch auf andere Lebensmittel auszudehnen.

In der Folge berichten wir nun über die Resultate unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Bestimmung der POZ kolorimetrisch (POZ kol.)

Reagenzien

Natriumsulfat, wasserfrei.

Chloroform-Methanol-Mischung (7:3), p. a. (v/v).

Eisen(II)-chlorid-Lösung: 0,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p.a. in einem 100-ml-Messkolben in ca. 45 ml Wasser lösen. 0,4 g Bariumchlorid p.a. in einem Becherglas in ca. 45 ml Wasser lösen. Diese Lösung unter gutem Vermischen der Eisensulfatlösung beifügen. 2 ml 32% Salzsäure zugeben und mit Wasser zur Marke auffüllen. Die Mischung während 2 bis 3 Stunden stehen lassen, dann den Niederschlag abfiltrieren und das Filtrat in einer braunen Flasche auffangen. Es ist im Kühlschrank während zwei Wochen haltbar.

Ammoniumthiocyanat-Lösung: 15 g NH_4SCN p.a. in 50 ml destilliertem Wasser lösen. Die Lösung ist während ca. 3 Monaten haltbar.

Farbreagenz: Kurz vor der Analyse mischen: 1 Teil Eisen(II)-chlorid-Lösung mit 1 Teil Ammoniumthiocyanat-Lösung. Diese Lösung sollte farblos sein.

Eisen(III)-Standardlösung: 250 mg Eisenpulver löst man in 25 ml 10 N HCl. Dann 1 bis 2 ml H_2O_2 konz. hinzufügen. Nach beendeter Reaktion über Nacht stehen lassen. Durch gelindes Kochen während ca. 1 min den Überschuss H_2O_2 zerstören. Nach dem Abkühlen quantitativ in einen 250-ml-Messkolben überführen und bis zur Marke auffüllen. 10 ml dieser Lösung mit Methanol auf 100 ml verdünnen. Davon 5 ml mit dem Chloroform-Methanol-Gemisch auf 100 ml ergänzen. 1 ml enthält 5 mcg Eisen(III).

Geräte

Zentrifuge

Spektrophotometer, Wellenlänge 510 nm

Ausführung der Bestimmung

1. Vorbereiten der Proben

1 g Milchpulver wird in einem Messkölbchen von 25 ml eingewogen und mit dem Chloroform-Methanol-Gemisch bis zur Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln wird der unlösliche Anteil durch einen Faltenfilter von ca. 6 cm Durchmesser abfiltriert. Der Filter wird dabei mit einem umgestülpten Becherglas bedeckt, um Verdampfungsverluste des Lösungsmittelgemisches während der Filtration zu vermeiden. Vom Filtrat werden 20 ml aufgefangen und zur weiteren Analyse verwendet.

10 g Joghurt werden in einen 50-ml-Messkolben eingewogen und bis zur Marke mit dem Chloroform-Methanol-Gemisch aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln wird der Kolbeninhalt während 5 min bei 3000 Touren zentrifugiert. Von den sich gebildeten Phasen werden 20 ml der unteren Phase zur weiteren Analyse verwendet und mit 1 g wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt.

100 bis 150 mg Öl oder geschmolzenes Fett werden in 20 ml Chloroform-Methanol-Gemisch gelöst.

2. Farbreaktion

Die nach 1. erhaltenen Analysenlösungen werden in einem 25-ml-Messkölbchen mit 0,2 ml Farbreagenz versetzt, durch Umschwenken gut vermischt und genau 2 min in einem Wasserbad von 50 °C erwärmt. Anschliessend kühlt man während genau 3 min in einem Wasserbad von 18 °C ab. Dann wird zur Marke aufgefüllt mit Chloroform-Methanol. Eine allfällig auftretende Trübung in Milchpulvern sowie das zugesetzte Na_2SO_4 in Joghurts werden abfiltriert, wobei die ersten 5 ml des Filtrates verworfen werden.

Man misst die Extinktion bei 510 nm in einer 1-cm-Küvette in der nächsten halben Stunde.

Die Blindprobe mit den Reagenzien ohne Fett ergibt meist ebenfalls eine schwache Rotfärbung (Spuren von Eisen(III)-Salzen oder Peroxiden im Chloroform).

Wenn die Rotfärbung des Blindwertes zu hoch ist, muss das Chloroform durch Destillation über eine Raschigkolonne gereinigt werden. Das erste Drittel des Destillates wird verworfen.

3. Eichkurve

Man pipettiert 0; 1,0; 2,0; . . . 7,0 ml der Eichlösung, die 5 mcg Eisen(III) pro ml enthält, in Messkölbchen von 25 ml und ergänzt auf 20 ml mit Chloroform-Methanol. Dann führt man die Farbreaktion wie unter 2. beschrieben aus und misst anschliessend die Extinktion. Werden die gemessenen Extinktionswerte in üblicher Weise gegen die entsprechenden Eisenmengen aufgetragen, so resultiert eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht.

Berechnung

– Milchpulver

$$\text{Peroxidzahl (POZ)} = \frac{p \cdot 1,2}{55,85 \cdot \text{Einwaage (g)}}$$

– Joghurts und Milch

$$\text{Peroxidzahl (POZ)} = \frac{p \cdot 1,5}{55,85 \cdot 1,3 \text{ (g)}} = p \cdot 0,0206$$

1,2 resp. 1,5 = Verdünnungsfaktoren der Analyse

1,3 g = Trockenmasse von 10 g Joghurt oder Milch
(je nach Joghurtqualität auch 1,5).

– Öle und Fette

$$\text{Peroxidzahl (POZ)} = \frac{p}{55,85 \cdot \text{Einwaage (g)}}$$

p = aus der Eichkurve abgelesene Eisenmenge in μg

Angabe der Resultate

Als Peroxidzahl, mit 2 Dezimalen.

Bemerkung

Wenn die POZ in Milchpulvern 1,7 und mehr beträgt, kann die Analyse mit entsprechend kleineren Einwaagen wiederholt werden.

Bestimmung der POZ titrimetrisch (POZ titr.)

Nach Methode 49, Schweiz. Lebensmittelbuch, Kapitel 7 (7).

Kaltextraktion des Fettes aus Milchpulvern

100 g Milchpulver werden mit 400 ml Pentan während ca. 5 min bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) aufgerührt und dann das Pentan abfiltriert. Der Filtrückstand wird erneut mit 400 ml Pentan verrührt und anschliessend abfiltriert. Die vereinigten Extrakte werden zum Trocknen eingedampft, im Rotavap unter Vakuum, bei ebenfalls Raumtemperatur.

Sensorische Beurteilung der Milchpulver

Wir haben sowohl den Geruch und den Geschmack des Milchpulvers direkt aus der Verpackung als auch der gemäss der Gebrauchsanleitung rekonstituierten Milch bewertet. Dazu haben wir die nachfolgend aufgeführte Beurteilungsskala angewendet, ohne die festgestellten Geschmacks- und Geruchsnoten näher zu kennzeichnen:

10 ausgezeichnet	6 genügend
9 sehr gut	5 ungenügend
8 gut	4 schlecht
7 normal	3 sehr schlecht
	2 abstossend

Pro Beurteiler ergaben sich somit vier Noten:

- 2 bzgl. des Geruches und Geschmackes des Milchpulvers und
- 2 bzgl. des Geruches und Geschmackes der zubereiteten Milch.

Zur Auswertung haben wir die Summe aller Beurteilungen durch die Anzahl Teilnehmer geteilt. Der erhaltene Wert von 24 ergibt eine durchschnittlich genügende Bewertung der vier obenerwähnten Kriterien, obwohl das eine oder andere Merkmal als ungenügend beurteilt werden kann.

Resultate und Diskussion

Die Resultate unserer Untersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

In Tabelle 1 haben wir die direkt bestimmte POZ in meq O₂/kg Pulver auf meq O₂/kg Fettphase umgerechnet, um die gefundenen Werte mit der POZ des freien Fettes vergleichen zu können. Die so erhaltenen, direkt ermittelten POZ sind meistens grösser als die Werte der extrahierten Fettphase, wie ein Vergleich der Angaben in Kolonne 2 mit denjenigen der Kolonne 4 ergibt. Dies bestätigt die Ansicht, dass Peroxide bei der Fettextraktion zerfallen können und sich auf diese Weise einer Bestimmung entziehen. Andererseits stellen die Muster nach mehr als achtmonatiger Lagerdauer eine Ausnahme der Regel dar, indem bei diesen die direkt ermittelten POZ durchwegs tiefer liegen. Der Vergleich der POZ, gemessen durch die klassische Titration (POZ titr.) mit spektrophotometrisch ermittelten (POZ kol.) im freien Fett, ergibt eine allgemein gute Übereinstimmung, obwohl bei höheren Messwerten sich die Zahlenpaare oft erheblich unterscheiden können, z. B. Muster Nrn. 2, 6, 11, 16, 17 und 18. Hingegen sind die Unterschiede im uns interessierenden Bereich der POZ kol. von weniger als 2 nicht signifikant, wobei die POZ kol. im Mittel etwas tiefer als die POZ titr. liegt. Differenz (POZ titr. – POZ kol.) aller Wertpaare = $0,6 \pm 0,9$ ($n = 11$).

Um etwas mehr Information über die Bedeutung der spektrophotometrisch direkt bestimmten POZ zu gewinnen, haben wir versucht, die POZ mit der organoleptischen Beurteilung zu verbinden. In den Resultaten der Tabelle 2 finden

wir erwartungsgemäss keine eindeutige Beziehung zwischen der direkt ermittelten POZ kol. und der Geruchs- und Geschmacksbeurteilung sowohl des Pulvers als auch in der genussfertigen Zubereitung. Dies ist nicht erstaunlich, da uns einerseits nur ein ungeübtes Testpanel aus wenigen Personen zur Verfügung stand und wir andererseits verschiedene Produkte mit unterschiedlichen Geschmacksnoten, wie z. B. Milchpulver aus angesäuerter Milch und mit zusätzlichen Ingredientien, miteinander verglichen haben.

Tabelle 1. Vergleich der POZ in Milchpulvern, gemessen nach verschiedenen Methoden

Muster Nr.		Herkunft	Lagerdauer Monate	Freies Fett		POZ kol. direkt bestimmt	
				POZ titr.	POZ kol.	meq. O ₂ /kg Pulver	meq. O ₂ /kg Fettphase
1	Milchpulver	Australien	1	1,0	1,0	0,2	0,8
2	Milchpulver 1	Schweiz	2	2,3	3,7	1,1	4,4
3	Milchpulver 2	Schweiz	2	2,1	2,7	1,4	5,6
4	Milchpulver	Süd-Afrika	6	<0,3	0,3	0,1	0,4
5	Milchpulver	Indien	6	0,3	0,4	0,1	0,4
6	Milchpulver	Portugal	9	2,7	0,8	0,1	0,4
7	Milchpulver	Holland	11	3,0	3,3	0,1	0,4
8	Milchpulver	England	12	1,8	1,2	0,2	0,8
9	Milchpulver	Kenya	1	1,3	1,7	2,2	8,8
10	angepasst	Schweiz	2	0,6	0,5	0,1	0,4
11	angepasst	Kolumbien	3	3,7	7,8	2,2	8,5
12	angepasst 1	Holland	4	1,8	1,0	0,6	2,4
13	angepasst 2	Holland	5	1,0	0,3	0,3	1,2
14	angepasst	Schweiz	8	7,7	7,1	1,8	7,2
15	angepasst	Mexiko	11	3,3	2,3	0,6	2,4
16	Milchpulver	Portugal	10	1,3	0,5	0,1	0,4
17	anges. (Pelargon)	Holland	11	2,8	0,4	0,05	0,2
18	Milchpulver	Schweiz	9	10,6	7,5	0,9	3,6
19	mit Zusätzen	Holland	11	1,6	1,1	0,9	3,6
20	mit Zusätzen	Argentinien	12	4,4	3,1	0,1	0,4

Die graphische Darstellung der Resultate von Tabelle 2 ergibt Bereiche, in denen die Messergebnisse überwiegend liegen. So finden sich von 29 Resultaten 15 in einem Bereich der durch eine POZ kol. von 0–0,5 und einer mittleren organo-

leptischen Bewertung von 24 (genügend) und mehr gegeben ist. 8 Resultate finden sich im Bereich von einer POZ von 1 und mehr und einer mittleren Bewertung von weniger als 24 (ungenügend). 4 Resultate finden sich nahe des Bereiches, gegeben durch eine POZ von weniger als 0,5 und einer Bewertung von 24 und mehr.

Tabelle 2. Vergleich der direkt ermittelten Peroxidzahl mit der organoleptischen Beurteilung

Muster Nr.		Herkunft	Alter Monate	POZ kol. (meq/kg)		Mittlere Organolept. Beurteilung
				Pulver	Fettphase	
1	Milchpulver	Australien	1	0,2	0,8	26,2
2	Milchpulver 1	Schweiz	2	1,1	4,4	14,3
3	Milchpulver 2	Schweiz	2	1,4	5,6	17,3
4	Milchpulver	England	2	0,3	1,2	28,8
5	Milchpulver 1	Süd-Afrika	6	0,1	0,4	29,7
6	Milchpulver 2	Süd-Afrika	6	0,3	1,3	25,0
7	Milchpulver 3	Süd-Afrika	6	0,3	1,3	25,3
8	Milchpulver 1	Indien	6	0,1	0,4	27,3
9	Milchpulver 2	Indien	6	0,2	0,8	25,5
10	Milchpulver	Brasilien	6	0,3	1,2	31,5
11	Milchpulver	Portugal	9	0,1	0,4	36
12	Milchpulver	Holland	11	0,1	0,4	36,5
13	Milchpulver	England	12	0,2	0,8	36,3
14	Milchpulver	Kenya	1	2,1	8,6	17,5
15	angepasst 1	Schweiz	2	0,1	0,5	27
16	angepasst 2	Schweiz	2	1,4	5,2	23,3
17	angepasst	Norwegen	2	1,7	6,7	20,8
18	angepasst	Malaysia	2	0,3	1,3	23,3
19	angepasst	Kolumbien	3	2,2	8,5	12
20	angepasst 1	Holland	4	0,6	2,4	27
21	angepasst 2	Holland	5	0,3	1,2	28,3
22	angepasst	Schweiz	8	1,8	7,2	22,3
23	angepasst	Mexiko	11	0,6	2,4	36
24	angepasst	Kenya	13	2,1	8,3	17,3
25	Milchpulver	Portugal	10	0,1	0,4	23
26	angesäuert	Holland	11	0,05	0,2	26
27	Milchpulver	Schweiz	9	0,9	3,6	36,5
28	mit Zusätzen	Holland	11	0,9	3,6	36,3
29	mit Zusätzen	Argentinien	12	0,1	0,4	25,3

Es handelt sich um das angepasste Milchpulver Nr. 18 und das angesäuerte Muster Nr. 25, die beide POZ kol. von weniger als 0,5 aufweisen und trotzdem mit nur 23 bewertet worden sind. Andererseits wurden die Muster angepasster Milchpulver Nr. 20 und 23 (mit 27 resp. 36 Punkten) besser bewertet, als man gemäss der gefundenen POZ kol.-Werte von 0,6 erwartet hätte. Die Milchpulver Nr. 27 und 28 mit Zuckerzusätzen stellen Ausreisser dar, indem sie trotz der POZ kol. von 0,9 noch als gut befunden wurden (mittlere organoleptische Bewertung 36).

Diese Aussenseiterergebnisse müssen mit der besonderen geschmacklichen Natur der entsprechenden Muster und des vorhandenen Testpanels erklärt werden, das eher gemäss dem subjektiven Empfinden denn nach einer streng fachlichen Schulung bewertet hat.

Es folgt daraus, dass Milchpulver mit einer POZ von weniger als 0,5 meistens noch als genügend empfunden werden. Milchpulver mit einer POZ über 0,5 können bereits eine geschmackliche Beeinträchtigung aufweisen. POZ von über 1 sind durchwegs mit geschmacklichen Mängeln verbunden.

Eine ähnliche Relation findet man gemäss *Daget* auch in Joghurts (6). Die dort veröffentlichten Daten lassen allerdings den Schluss zu, dass eine organoleptische Veränderung durch ein geübtes Testpanel und mittels einschlägiger statistischer Untersuchungsmethoden der Resultate bereits dann festgestellt werden kann, wenn die POZ noch keinen deutlichen Anstieg zeigt.

Bei der Übertragung der IDF/FIL-Methode für Butterfett auf Milchpulver und auf flüssige Milchprodukte traten Probleme auf. Bei Milchpulvern bildet sich nach der Farbreaktion bisweilen eine Trübung. Diese kann leicht vor der photometrischen Messung durch Filtration entfernt werden, wobei die ersten 5 ml des Filtrates verworfen werden.

Bei Milchpulvern fällt nach einer achtmonatigen Lagerdauer während der Farbreaktion ein Niederschlag aus, wobei dann die gefundenen POZ meistens tiefer als beim extrahierten Fett liegen (siehe Tabelle 1, z. B. unter Nr. 6, 7, 8). Interessanterweise werden aber diese Muster organoleptisch durchwegs als gut beurteilt, so dass sie auch unter die vorstehend formulierte Regel fallen, wonach Milchpulver mit einer direkten POZ kol. von unter 0,5 meistens organoleptisch noch einwandfrei sind.

Bei Joghurt ergeben sich nach dem Versetzen der zu untersuchenden Probe mit dem Chloroform-Methanol-Gemisch zwei Phasen, die allerdings durch Zentrifugieren klar getrennt werden können. Die untere Chloroform-Methanol-Phase, welche zur Analyse eingesetzt wird, muss zusätzlich mit 1 g Na_2SO_4 calc. getrocknet werden, um eine homogene Durchmischung des Farbreagenzes zu gewährleisten, auch wenn das Ammoniumthiocyanat im Methanol anstatt in Wasser gelöst wird. Nach der Farbreaktion lässt sich das Na_2SO_4 leicht abfiltrieren, wobei wiederum die ersten 5 ml verworfen werden.

Die Methode, wie sie für Joghurts beschrieben worden ist, lässt sich auch für Milch einsetzen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der oxidative Verderb von Milch weniger Bedeutung hat im Vergleich zu anderen Verderbnisarten. Die Methode lässt sich unseres Erachtens höchstens zur Beurteilung von UP- und UHT-Milch nach Ablauf der mindest garantierten Haltbarkeitsdauer einsetzen.

Für Schokoladeprodukte hat die direkte Bestimmung der POZ wenig Bedeutung. Infolge der langen Haltbarkeit zerfallen die Peroxide teilweise, so dass sie nicht akkumulieren, umso mehr als auch die Kakaobestandteile zusätzlich eine antioxidative Wirkung haben.

Orientierende Versuche haben keine Korrelation zwischen dem Geschmack und der POZ von Schokolade ergeben und bestätigen frühere Beobachtungen von *Kleinert* (2).

Die Bestimmungsmethode der POZ lässt sich in der vorliegenden Form nicht auf zerealienhaltige Milchpulver anwenden. Untersuchungen über die Ursache der Schwierigkeiten in diesen Produkten sind noch nicht geklärt.

Bei Käse tritt oftmals die Bildung des Farbkomplexes nicht ein. In diesen Fällen empfiehlt es sich, das Fett kalt zu extrahieren und die POZ im freien Fett zu bestimmen.

Zusammenfassung

Es wird die direkte photometrische Bestimmung der Peroxidzahl (POZ) in Milchprodukten ohne Isolierung der Fettphase beschrieben. Sie kann eingesetzt werden in Milchpulvern, Joghurts, Käse und flüssigen Milchprodukten. Für Öle und Fette ist sie eine Alternative zur klassischen titrimetrischen Bestimmung, besonders wenn nur geringe Mengen an Untersuchungsgut zur Verfügung stehen. Für Milchpulver lassen sich Bereiche der Zahlenwerte angeben, welche erlauben, die organoleptische Beurteilung zu untermauern. So sind Milchpulver mit einer POZ von weniger als 0,5 meistens organoleptisch akzeptabel, während solche mit einer POZ von über 0,5 oftmals organoleptisch beeinträchtigt sind. Milchpulver mit einer POZ von über 1 haben in der Regel deutliche organoleptische Mängel.

Der Anwendungsbereich der vorgeschlagenen Methode wird kommentiert und die Bedeutung der direkten Bestimmung von Peroxiden in anderen Lebensmitteln, wie Schokolade, diskutiert.

Résumé

La détermination directe de l'indice de peroxyde dans des produits laitiers, sans isolement préalable de la phase grasse, est décrite. La méthode peut être utilisée dans des poudres de lait, des yaourts, des fromages et des produits laitiers liquides. Pour les corps gras, elle représente une alternative à la méthode classique de détermination de l'indice de peroxyde par titrage, surtout quand de faibles quantités de denrée alimentaire sont à disposition. Dans les poudres de lait, la méthode de détermination directe de l'indice de peroxyde, permet de confirmer l'évaluation organoleptique. Les poudres de lait avec un indice de peroxyde inférieur à 0,5 unités ont en général une odeur et un goût acceptables. Les poudres de lait avec un indice de peroxyde de 1 et plus sont à rejeter du point de vue organoleptique.

Le domaine d'application de la méthode proposée est commenté et l'importance de la détermination directe des peroxydes dans d'autres aliments, par exemple les chocolats, est discutée.

Summary

The direct determination of the peroxide value in dairy products without previous isolation of the fat phase is described. The method can be used for milk powders, yogurts, cheese and liquid dairy products. It represents an alternative method to the classic titrimetric determination of peroxide values in oils and fats especially when only small quantities of foods are available. Results obtained in dairy products confirm the organoleptic evaluation. Hence, milk powders with peroxide values below 0.5 are normally acceptable in odour and taste, whereas those with peroxide values of 1 and above are objectionable.

The field of application of the proposed method is commented as well as the importance of the direct determination of peroxides in other foods, such as chocolate, etc.

Literatur

1. Hills, G. L. and Thiel, C. C.: The ferric thiocyanate method of estimating peroxide in fat of butter, milk and dried milk. *J. Dairy Res.* **14**, 340 (1946).
2. Kleinert, J.: Die Messung der Oxidationszahl an Kakaobutter, Speisefetten und fetthaltigen Produkten. *Revue internat. Chocolaterie (RIC)* **14**, 1–24 (1959).
3. Monnin, J. et Schetty, O.: Sur une amélioration de la méthode de Hills et Thiel pour déterminer le degré d'oxydation des graisses de lait. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **55**, 182 (1964).
4. Schweiz. Lebensmittelbuch, Kap. 6, Butter, Methode 13. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1973.
5. IDF-FIL Standard 74: 1974. Determination of peroxides in anhydrous milk fat.
6. Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavenchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghurt entier naturel en cours de stockage. *Lebensmittelwiss. Technol.* **19**, 104–116 (1986).
7. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kap. 7, Speisefette, Speiseöle, Margarine, Methode 49. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1968.

Dr. A. Dieffenbacher
B. Lüthi
Nestec AG
Zentrales Laboratorium für
Qualitätssicherung
Avenue Nestlé 55
CH-1800 Vevey