

MINISTERIE VAN LANDBOUW, VISSCHERIJ EN VOEDSELVOORZIENING
DIRECTIE VAN DEN LANDBOUW
VERSLAGEN VAN LANDBOUWKUNDIGE ONDERZOEKINGEN - No. 52 (3) G

ONDERZOEKINGEN, UITGEVOERD IN OPDRACHT
VAN DEN ALGEMEENEN NEDERLANDSCHEN ZUIVELBOND (F.N.Z.),
TE 'S-GRAVENHAGE

★

**OXYDATIE-REDUCTIEPOTENTIALEN
VAN MELK
EN VAN BOTERPLASMA**

DOOR

R. N. J. SAAL EN W. HEUKELOM

(LABORATORIUM DER
N.V. DE BATAATSCHHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
TE AMSTERDAM)



RIJKSUITGEVERIJ / 'S-GRAVENHAGE

1946

176364

INHOUD

INLEIDING	56
---------------------	----

HOOFDSTUK I

OXYDATIE-REDUCTIEPOTENTIALEN IN HET ALGEMEEN

§ 1. Systemen in evenwicht	57
§ 2. Systemen niet in evenwicht	58
§ 3. Oxydatie-reductie systemen in zuivelproducten	58

HOOFDSTUK II

METHODEN VAN ONDERZOEK

§ 1. Potentiometrische bepalingen	60
1. Potentiometer	60
2. Meetvaten	61
3. Electrodenmateriaal	63
4. Vormen van potentiaalmeting	65
§ 2. Organoleptisch onderzoek	66
§ 3. Onderzoek naar den invloed van bepaalde componenten	67

HOOFDSTUK III

ONDERZOCHE PRODUCTEN

§ 1. Melkmonsters	71
§ 2. Botermonsters	73

HOOFDSTUK IV

DE OXYDATIE-REDUCTIEPOTENTIALAAL VAN MELK

§ 1. De samenhang van de oxydatiesmaak van melk met de verandering van de oxydatie-reductiepotentiaal	75
§ 2. Verandering van de oxydatie-reductiepotentiaal van volle melk bij opslag, pasteurisatie en koken	81
1. Opslag van rauwe melk bij lage temperatuur	81
2. Pasteurisatie	83
3. Verwarming tot ca. 95° C en hooger	84
4. Opslag bij 0° C na pasteurisatie of koken	84
5. Verklaring van de potentiaalverandering	86
§ 3. Invloed van toevoegingen op het potentiaalverloop van volle melk	87
1. Versnelling van de oxydatie	87
2. Vertraging van de oxydatie	93
§ 4. Veranderingen in verschillende melkproducten, vergeleken met die in volle melk	94
1. Melkproducten met verschillend vet- en eiwitgehalte	94
2. Gecondenseerde melk	94
3. Melkpoederoplossingen	95

§ 5. Over de mogelijkheid om oxydatiesmaakontwikkeling te voor- spellen	96
§ 6. De praktische beteekenis van het oxydatief smaakbederf en de wijze, waarop het kan worden voorkomen	97
1. Aantal gevallen waarin oxydatie plaats vindt	97
2. Invloed van de temperatuur	98
3. Anti-oxydanten	98
4. Opname van katalysatoren	98

H O O F D S T U K V

DE OXYDATIE-REDUCTIEPOTENTIALAAL VAN BOTERPLASMA

§ 1. De beginwaarde van de oxydatie-reductiepotentiala al van boter- plasma	99
§ 2. Uitkomsten van de metingen aan boters van de „Bewaringsproeven 1943” van de F.N.Z.	101
1. De eerste serie potentiaalmetingen (I)	101
2. De tweede serie potentiaalmetingen (II)	102
3. De derde serie potentiaalmetingen (III)	102
4. Het verband tusschen de smaakontwikkeling in de boters en de potentiaal van de plasma's	102
5. Verband van de oxydatie-reductie potentiaal met het peroxyd- getal	102
SAMENVATTING	107
SUMMARY	109
LITERATUURLIJST	111

ONDERZOEKINGEN, UITGEVOERD IN OPDRACHT VAN DEN
ALGEMEENEN NEDERLANDSCHEN ZUIVELBOND (F.N.Z.)
TE 'S-GRAVENHAGE

OXYDATIE-REDUCTIEPOTENTIALEN
VAN MELK
EN VAN BOTERPLASMA

INLEIDING

Bij het onderzoek van zuivelproducten wordt sedert een aantal jaren gebruik gemaakt van de meting van de oxydatie-reductiepotentiaal. Hierbij was de bedoeling gegevens te verkrijgen over den invloed, die factoren als tijd van opslag, voorbehandeling, bijzondere toevoegingen en dergelijke, op de duurzaamheid van zuivelproducten hebben.

De aanleiding hiertoe lag eenerzijds in de toepassing van deze methode op talrijke biologische systemen, o.m. bij het onderzoek van het mechanisme der zuurstof-stofwisseling in levende organismen, anderzijds in het bestaan van de opvatting dat sommige smaakgebreken van zuivelproducten het gevolg zijn van oxydatieprocessen. De toepassing van deze methode zou dus wellicht nadere gegevens over het verloop van deze processen, of althans over het gevaar van het optreden van oxydatiegebreken bij afzonderlijke monsters, kunnen verschaffen.

Evenwel was bij de toepassing van deze methode op zuivelproducten nog geen helder inzicht ontstaan over de beteekenis van de gemeten potentialen en van de factoren, die deze potentialen bepalen. Het werd daarom door den Algemeenen Nederlandschen Zuivelbond „F.N.Z.” wenschelijk geacht een onderzoek in te doen stellen, waarbij in het bijzonder op de beteekenis van den oxydatie-reductiepotentiaal voor de beoordeeling van den oxydatie-reductietoestand van zuivelproducten zou worden ingegaan. Door ons naar aanleiding hiervan uitgevoerde onderzoekingen vormen den inhoud van deze verhandeling.

In het bijzonder zullen hier naar voren worden gebracht de resultaten, welke voor de practische beoordeeling van zuivelproducten van beteekenis kunnen zijn. Op de verklaring van het verloop van den potentiaal uit de verandering van de samenstelling van het product wordt elders uitvoeriger ingegaan.

HOOFDSTUK 1

OXYDATIE-REDUCTIEPOTENTIALEN IN HET ALGEMEEN

§ 1. Systemen in evenwicht

Oxydatie-reductiepotentialen (1) worden vertoond door zgn. oxydatie-reductie systemen, d.w.z. systemen bestaande uit twee stoffen die als verschillende oxydatietrappen van een basisstof kunnen worden beschouwd, zooals b.v. ferri- en ferro-zouten. Brengt men twee van dergelijke systemen in een oplossing tezamen, dan zal een chemische reactie kunnen plaats vinden, die aangegeven kan worden met:



waarbij A_O en B_O de „geoxydeerde”, A_R en B_R de „gereduceerde” trappen van de systemen A en B voorstellen. Bij bepaalde concentratieverhoudingen treedt evenwicht op. Men kan hier dan zeggen, dat bij den aanvang het systeem A een hogere oxydeerende kracht (potentiaal) bezat dan het systeem B.

Dit verschil in potentiaal kan langs electrischen weg worden gemeten. Plaast men in de oplossingen van systeem A en van systeem B elk een electrode (b.v. platina) en verbindt men de beide oplossingen door een geleidende vloeistofbrug, dan vertoonen in het ideale geval de electroden een potentiaalverschil. Dit potentiaalverschil is dan een maat voor het verschil in oxydeerende kracht van de beide systemen.

Er dient hierbij te worden opgemerkt, dat bij dergelijke metingen in vele practische gevallen complicaties kunnen optreden. Vertragingsverschijnselen aan de electrode kunnen storingen teweeg brengen; dit is b.v. het geval bij het systeem zuurstof/OH ionen. Voorts gaat de potentiaalinstelling dikwijls moeilijk bij systemen, waarbij het electrisch karakter der omzetting van A_O in A_R niet duidelijk is, zooals bv. bij de reductie van een C = O groep tot een CHOH-groep. De interpretatie van metingen aan dergelijke systemen, die in biologische oplossingen veelal voorkomen, dient daarom met de noodige voorzichtigheid te geschieden.

Deze potentiaalmetingen betreffen steeds verschilmetingen tusschen twee systemen. Het is gebruikelijk de meting van een oxydatie-reductiepotentiaal te betrekken op een bepaald standaardstelsel, waarvoor gekozen is 1 n waterstofionen met waterstofgas van 1 atm. Men kan dan een schaal opstellen, waarin „de” oxydatie-reductiepotentiaal van een willekeurig systeem kan worden opgenomen. Een systeem wordt gekarakteriseerd door zijn „normaalpotentiaal” welke wordt verkregen, indien de concentraties van elk der bestanddeelen van het systeem 1 n of bij gasvormige stoffen de drukken 1 atm zijn. De werkelijke potentiaal van een systeem bij een gegeven concentratie wordt bepaald door deze normaalpotentiaal en een term die afhankelijk is van de concentraties der aan de reactie deelnemende stoffen.

Indien men eenmaal deze schaal langs electrischen weg vastgesteld heeft, kan men in vele gevallen ook tot een beoordeeling van de potentiaal van een

systeem komen door middel van de oxydatie-reductie indicatoren, waarvan methyleenblauw een bekend voorbeeld is. De beide verschillend gekleurde vormen van een dergelijke indicator zijn eveneens verschillende oxydatie-trappen. Wordt een kleine hoeveelheid van de indicator samengebracht met een systeem van hogere potentiaal, dan verkrijgt men de kleur der geoxydeerde trap, terwijl een systeem van lagere potentiaal die van de gereduceerde trap der indicator geeft. Uit de kleur der indicator kan men dus een grens voor de potentiaal van het systeem aangeven. Bij beschikking over een voldoende groot aantal indicatoren kan men dus de potentiaal van het onderzochte systeem bepalen.

§ 2. Systemen niet in evenwicht

Wanneer zich in een oplossing verschillende systemen bevinden, die met elkaar in evenwicht zijn, dan zijn de oxydatie-reductiepotentialen van deze systemen onderling gelijk.

Wanneer zich daarentegen in een oplossing twee (of meer) oxydatie-reductie-systemen bevinden die niet met elkaar in evenwicht zijn, dan kan men feitelijk niet meer spreken van „de” oxydatie-reductiepotentiaal van deze oplossing, doch alleen van de afzonderlijke potentialen der aanwezige systemen. Er kunnen zich dan, indien men in de oplossing een electrode plaatst of daaraan een indicator toevoegt, twee gevallen voordoen:

1°. Slechts één systeem is actief ten opzichte van de electrode of den indicator; men meet dan de potentiaal van dit systeem. Zoo stoort zuurstof niet bij de meting der oxydatie-reductiepotentiaal van systemen van hogere potentiaal.

2°. Twee (of meer) systemen bezitten een activiteit van ongeveer gelijke grootte. De gemeten potentiaal kan beïnvloed worden door den aard van het electrode materiaal of van de toegepaste indicator. Uit talrijke onderzoeken is echter gebleken, dat bij meting onder voldoende nauwkeurig vastgestelde omstandigheden potentiaalwaarden kunnen worden verkregen, die tot belangrijke conclusies over de samenstelling van het onderzochte materiaal aanleiding kunnen geven.

In beide gevallen heeft dus, indien de omstandigheden van de meting voldoende zijn vastgelegd, de gemeten potentiaal zijn beteekenis is; korthedshalve kan dan van „de” potentiaal van de oplossing worden gesproken.

§ 3. Oxydatie-reductie systemen in zuivelproducten

Indien men oxydatie-reductiepotentialen van zuivelproducten wenscht te meten, zal men zich de vraag stellen, welke oxydatie-reductie systemen daarin kunnen voorkomen. Deze systemen kunnen in de volgende groepen worden ingedeeld:

1°. Oxydatie-reductie systemen die er van nature in voorkomen, zooals ascorbinezuur, lactoflavine en volgens sommige onderzoekers (2) xanthine. Voorts dient men wellicht rekening te houden met lactose (3) en met glutathion.

2°. Oxydatie-reductie systemen die door zuurstofopname kunnen ontstaan, dus O_2/OH , voorts peroxyden (4) en wellicht nog andere. (Melk gewonnen bij uitsluiting van lucht is practisch zuurstofvrij (5)).

3°. Oxydatie-reductie systemen, die door bacteriën worden afgescheiden (6)

In tabel 1 zijn een aantal van deze systemen vermeld met hun normaal-potentiaal en de concentratie waarmee ze in melk voor kunnen komen.

*Normaalpotentialen van eenige oxydatie-reductie systemen,
betrokken op $p_H = 7$.*

? = voorkomen onzeker

?? = potentiaal onzeker

Tabel 1

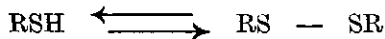
Oxydatie-reductie systemen in melk	Normaal-potentiaal	Andere oxydatie-reductie systemen
	+ 0,9	O_2/OH^- theoretisch)
	+ 0,8	
	+ 0,7	
	+ 0,6	
	+ 0,5	
	+ 0,4	
O_2/OH^- (practisch) (ca. 1 m.aeq./l verzadiging)	+ 0,3	Oxydatie-reductie indicator van het phenolindophenoltype
	+ 0,2	
	+ 0,1	
Ascorbinezuur (ca. 0,2 m.aeq./l)	—	Thionine (Lauth's violet)
Glutathion (? , ??)	0,0	H^+/H_2 (pH = 0), methyleenblauw
	— 0,1	
Lactoflavine (ca. 0,1 m.aeq./l) . .	—	
Lactose (??)	— 0,2	Pyrodruivenzuur/melkzuur
	—	Phenosafranine
	— 0,3	Neutraalkrood
Xanthine (?)	—	
	— 0,4	H^+/H_2

Over deze systemen kan nog het volgende worden opgemerkt:

Versche normaal gewonnen melk is practisch verzadigd met luchtzuurstof. Gedurende opslag kan de zuurstofconcentratie afnemen door opname door bacteriën of door oxydatiereacties.

Ascorbinezuur komt in versche melk in hoeveelheden van 2,5—40 mg/l voor (7). De geoxydeerde trap. dehydroascorbinezuur, gaat gemakkelijk irreversibel in andere producten over, zoodat bij aanwezigheid van zuurstof het systeem op den duur uit de melk verdwijnt. Koper werkt sterk katalytisch bij de oxydatie van het ascorbinezuur.

Glutathion geeft een systeem met de karakteristieke groep:



de reversibiliteit en daarmee de mogelijkheid van deze systemen om oxydatie-reductiepotentialen te geven is nog onzeker. Een systeem met een dergelijk mechanisme wordt gevormd door het cystine-systeem in de melkeiwitten.

Lactoflavine vormt een behoorlijk stabiel systeem.

Suikers hebben een reduceerend karakter; hierbij is de reversibiliteit der reactie wel zeer twijfelachtig.

Sommige onderzoekers meenen, dat xanthine-derivaten, die oxydatie-reductiesystemen van zeer lage potentiaal kunnen geven, in melk voorkomen.

Blijkens de in de tabel vermelde concentraties overheerscht in melk de zuurstof in hoeveelheid het ascorbinezuur en het lactoflavine.

HOOFDSTUK II

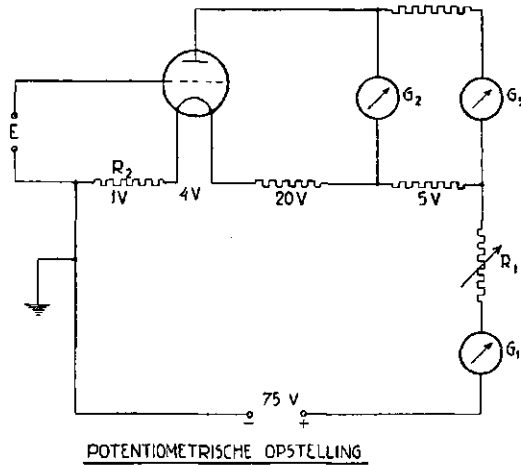
METHODEN VAN ONDERZOEK

§ 1. Potentiometrische bepalingen

1. Potentiometer

De oxydatie-reductie systemen die in zuivelproducten voorkomen, stellen zich blijkens het in het voorafgaande besprokene dikwijls moeilijk in. Het is daarom gewenscht, voor de potentiaalmetingen een opstelling toe te passen, waarbij de polarisatie der electroden bij de uitvoering der meting zoo gering mogelijk is. Een potentiometer met een triode buis komt dus voor dit doel het meest in aanmerking.

Figuur 1



In figuur 1 is de toegepaste opstelling weergegeven. De gloeistroom van de triode buis wordt hierbij zoodanig ingesteld met de regelbare weerstand R_1 , dat een aan E aangesloten normaalelement een bepaalde uitslag van de gevoelige galvanometer G_2 geeft. Bij aansluiting aan E van een andere spanning, verandert de anodestroom en daarmede de aanwijzing van G_2 ; het verband tusschen spanning en aanwijzing werd door ijking vastgesteld, waarbij de variabele spanning met behulp van aftakking vanaf een met een constante spanning belaste meetdraad werd verkregen. De galvanometer G_1 dient voor de grove instelling van den gloeistroom, de galvanometer G_3 voor een controle op de

anodestroom. Met behulp van den weerstand R_2 kan aan het rooster een geschikt negatief spanningstraject gegeven worden. De toegepaste lamp was een Philips A 415, de roosterstroom bedroeg bij de metingen naar schatting maximaal 10^{-8} A.

De nauwkeurigheid der metingen met deze opstelling bleek $\pm 0,001$ V te zijn voor een EMK van $+ 0,1$ tot $- 0,1$ V, dus bij gebruik van een kalomel-electrode voor een potentiaal E_h ten opzichte van de normaalwaterstofelectrode van $+ 0,34$ tot $0,14$ V, terwijl tusschen EMK's van $- 0,1$ tot $0,5$ V (E_h van $+ 0,14$ tot $- 0,26$ V) de nauwkeurigheid $\pm 0,002$ V bedroeg. Deze mate van nauwkeurigheid was ruimschoots toereikend.

Voor het verkrijgen van een eenvoudige en goede aansluiting van de verschillende electroden, de meetdraad, het voor de ijking en controle toegepaste normaalelement en dergelijke werd een commutator gemaakt, bestaande uit een paraffineblok met met kwik gevulde boringen waaraan de diverse cellen en de potentiometer werden aangesloten; de verbindingen werden tot stand gebracht met in twee kwikreservoirs te dompelen koperen beugels met een paraffine handvat. Op deze wijze werd een voldoende van de omgeving geïsoleerd contact verkregen.

2. Meetvaten

Behalve een minimale polarisatie van het electrode-oppervlak, moesten aan de meting van de oxydatie-reductie potentiaal van zuivelproducten nog andere eischen worden gesteld, waaraan de constructie van het meetvat diende te worden aangepast. Deze voorwaarden waren de volgende:

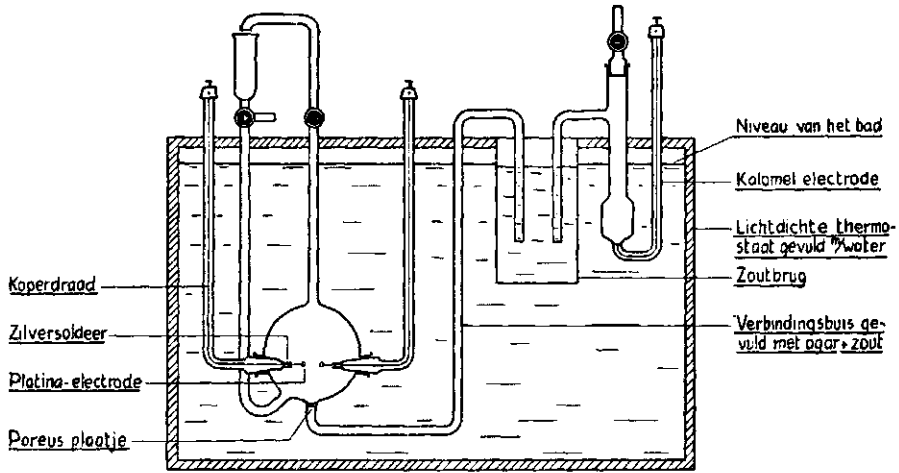
- 1°. De ervaring van verschillende onderzoekers heeft geleerd, dat als gevolg van de moeilijke instelling van de potentiaal een electrode af en toe miswijzingen kan geven. Het was dus gewenscht in eenzelfde monster, dus bij voorkeur in eenzelfde meetvatje, met twee electroden metingen uit te voeren.
- 2°. de toetreding van lucht moest regelbaar zijn; opgeloste zuurstof moest kunnen worden verdreven.
- 3°. De metingen dienden als regel bij constante temperatuur, dus in een thermostaat te worden uitgevoerd.
- 4°. Uitsluiting van licht was als regel noodig, de thermostaat moest dus als een geheel afsluitbare metalen bak worden uitgevoerd.

Figuur 2 geeft een schets van het volgens deze eischen uitgevoerde apparaat.

Het meetvat heeft een inhoud van ca. 150 cc. In het meetvat kunnen twee van normaal-slijpstukken voorziene electroden worden ingevoerd; als electrode materiaal werd zoowel platina als goud toegepast; deze metalen werden in een glasbuis ingesmolten en aan de binnenzijde van het buisje met zilver aan koperdraden gesoldeerd, teneinde een verbinding met kwik, dat door lekkage op den duur de electroden zou kunnen vergiftigen, te vermijden (7). Het oppervlak van een electrode bedraagt ca. $0,3 \text{ cm}^2$.

Onder aan het vat bevindt zich een met een gegeleerde oplossing van agar in verzadigd KCl gevulde buis, welke oplossing met een glasfilter van den inhoud van het meetvat gescheiden is, deze buis verbindt het meetvat met de

Figuur 2



kalomel-electrode, welke eveneens aan KCl verzadigd is. Voorts was aan de onderzijde van het vat nog een buis gesmolten, waardoor de melk in het vat gebracht kon worden en waardoor via een driewegkraan gas door het melkmonster kon worden gevoerd. Boven aan het meetvat werd een ontluchtungs-buis aangebracht.

Voor het onderzoek van hoogviskeuze of plastische producten was dit apparaat ongeschikt. Bovendien leek het voor het onderzoek van boterplasma gewenscht, dat dit in het electrodevat kon worden bereid, teneinde eventuele opname van luchtzuurstof te kunnen vermijden. Hiervoor werd een ander model meetvat geconstrueerd, waarvan figuur 3 een afbeelding geeft. Het vat is van een wijde hals voorzien voor vulling. De stop draagt twee slijpstukken, waardoor een roerder en een buret kunnen worden aangebracht, die potentiometrische titraties mogelijk maken.

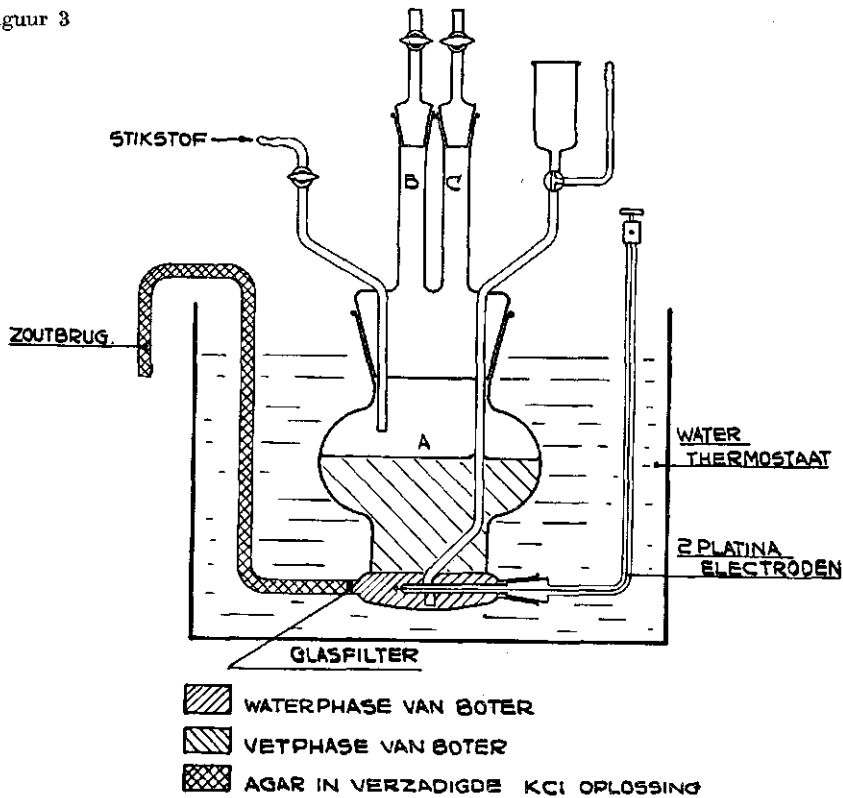
Ook dit apparaat is van twee electroden voorzien, deze zijn dicht boven den vrijwel vlak uitgevoerden bodem van het meetvat geplaatst, teneinde bij proeven met boterplasma de electroden geheel in de bij het uitsmelten der boter verkregen benedenlaag gedompeld te houden. De inhoud van het vat bedraagt wederom ca 150 cc; verder bevat het dezelfde zijbuisen voor verbinding met de kalomelelectrode, voor gasinleiden en voor ontluchting als het meetvat voor melk.

De boven de vulling uitkomende zijbuis kan ook voor uitspoelen van het vat met stikstof worden gebruikt. Het afscheiden van het boterplasma geschiedde in dit apparaat door uitsmelten bij ca. 40° C waarbij het meetvat vooraf met stikstof gevuld werd. In een half uur scheidde zich een voldoende hoeveelheid van het plasma af. Bij nader onderzoek bleek evenwel, dat de potentiaal van op deze wijze bereid boterplasma gelijk was aan die van een plasma, dat in contact met lucht was bereid. Daarom werd later voor het onderzoek van boterplasma als regel van het eerst beschreven meetvat gebruik gemaakt.

Een groote thermostaat, waarin vijf van deze meetvaten en twee kalomel-electroden konden worden geplaatst, werd bij het onderzoek gebruikt. Een bovenaanzicht van deze thermostaat is gegeven in figuur 4. Oorspronkelijk werd ter vermindering van lekstroomen olie als thermostaatvulling toegepast; bij het onderzoek bij lage temperatuur gaf dit echter moeilijkheden; daarom werd de olie door water vervangen, terwijl de boven het water uitstekende deelen van de electrodebuisjes met paraffine werden bedekt. Op deze wijze bleken geen storingen in de metingen op te treden. De thermostaat werd electrisch verwarmd en met behulp van een electromotor geroerd; gedurende de metingen werden verwarming en roering uitgeschakeld.

Meetvat voor het bepalen van de oxydatie-reductie potentiaal
in viskeuze en plastische producten

Figuur 3



3. Electrodenmateriaal

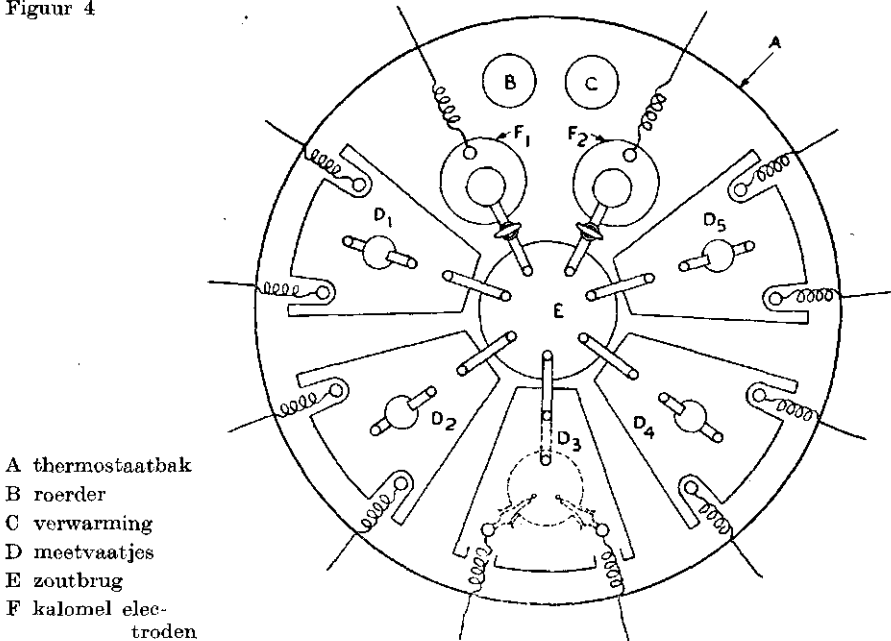
Een belangrijk punt bij de meting vormt blijkens de literatuur de aard en de toestand van het electrode-materiaal. Bij den aanvang van ons onderzoek voerden we daarom vergelijkende metingen uit met platina- (7) (8) en met goudelectroden, (9) (10), welke verschillende voorbehandelingen hadden ondergaan.

Het bleek hierbij, dat blanke platina-electroden in den regel goed overeenstemmende resultaten gaven; door niet opgehelderde oorzaken kon het echter voorkomen, dat een electrode opeens geen goede resultaten meer gaf. In een dergelijk geval bleek het niet mogelijk de electrode weer bruikbaar te maken door middelen als uitgloeien, behandelen met koningswater e.d., zoodat dan tot vervanging diende te worden overgegaan.

Met goudelectroden werden minder goede resultaten verkregen. In sommige gevallen stemden de resultaten overeen met die van de platina-electroden; in een vrij groot aantal gevallen was de onderlinge overeenstemming echter slecht. Het is mogelijk, dat met een op andere wijze behandeld goud betere resultaten kunnen worden bereikt; wij hebben echter van toepassing van dit materiaal afgezien.

Opstelling van vijf meetvaatjes, zoutbrug en twee kalomel-electroden in de thermostaatbak

Figuur 4



Zwart geplatineerde platina-electroden gaven een zeer slecht resultaat terwijl bij de blanke platina-electroden de potentiaal in melk na verloop van tijd sterk daalde ten gevolge van uitputting van de hoeveelheid zuurstof door bacterieele werking, bleef bij zwart platina de potentiaal de hooge oorspronkelijke waarde behouden.

Op grond van deze ervaring werd daarom het onderzoek met behulp van blanke platina-electroden uitgevoerd. Deze bleken het beste houdbaar te zijn, indien ze slechts met water werden gereinigd en in water werden bewaard (11).

Tusschen de verschillende platina-electroden bleken kleine verschillen te bestaan (ca $\pm 0,01$ V), waarvoor een correctie werd toegepast. Een aantal electroden werd als standaardelectroden in water bewaard. Maandelijks werden de overige electroden aan eenzelfde monster melk met deze standaardelectroden vergeleken, waarbij electroden die meer dan $0,01$ V van de standaard afweken, buiten gebruik werden gesteld. Daar alle hierna te vermelden potentiaalwaarden gemiddelden van duplobepalingen zijn, mag worden aangenomen, dat de fout ca $\pm 0,005$ V kan bedragen.

4. Vormen van potentiaalmeting

Bij ons onderzoek over de oxydatie-reductiepotentiaal van zuivelproducten als functie van eenige variabelen, zooals tijd van opslag, toevoeging van chemicaliën e.d., werd deze grootheid meestal door directe elektrische metingen bepaald.

In een aantal gevallen, in het bijzonder bij oriënteerend werk of bij onderzoek met een groot aantal variabelen, werd de oxydatie-reductiepotentiaal met behulp van indicatoren vastgesteld.

Behalve deze directe potentiaalmeting werden nog bijzondere vormen van potentiaalmeting toegepast.

a. De instelsnelheid der electroden

Het is bekend, dat de instelling van de potentiaal als regel veel sneller plaats heeft bij aanwezigheid van ionogene oxydatie-reductiesystemen, zooals;

$\text{Fe}^{\dots} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\cdot\cdot}$, dan bij systemen die op de reversibele oxydatie van organische stoffen, b.v. $\text{R}_1\text{R}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH}$ berusten.

Voorts wordt bij hogere concentratie van een stelsel een grootere instelsnelheid verkregen, hetgeen bij het vorderen van een in de melk verlopend proces merkbaar kan zijn.

Met behulp van een bepaling van deze instelsnelheid kan men een indruk krijgen van den aard van de aanwezige systemen. We hebben daarom in verschillende gevallen deze snelheid bepaald. De snelheid werd daarbij uitgedrukt als het aantal volt per secunde waarmede de potentiaal gemiddeld veranderde tusschen $0,1$ V en $0,01$ V voor de eindwaarde.

Eenige voorbeelden van deze wijze van onderzoek zijn gegeven in figuur 5. Duidelijk blijkt uit deze grafiek, dat een luchthoudende bufferoplossing (1) zich veel langzamer instelt dan melk (2), terwijl boterplasma (3 en 8) zich zeer snel instelt. Verhoging van de concentratie van een potentiaal bepalende stof verhoogt eveneens de instelsnelheid (2 t.o.v. 5).

b. Potentiometrische titraties

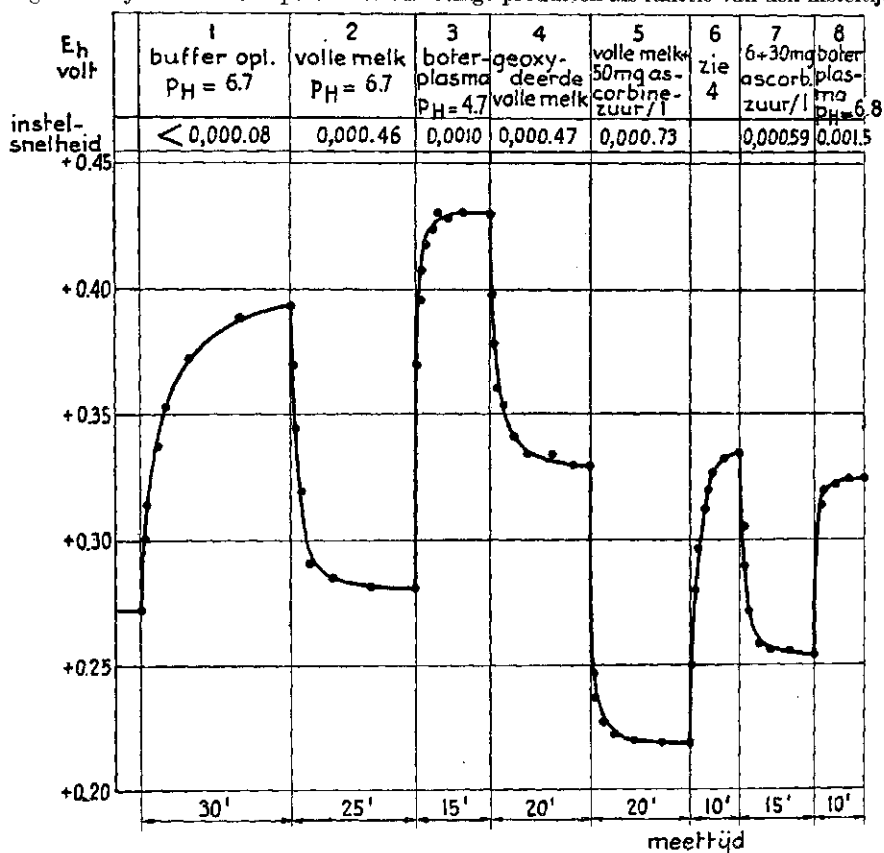
In een aantal gevallen werden titraties uitgevoerd op de hoeveelheid oxydeerende stoffen.

Een bezwaar van deze wijze van onderzoek bleek, dat de potentiaal regelmatig met de toegevoegde hoeveelheid daalt, dus geen opvallend groote of kleine veranderingen in bepaalde potentiaalgebieden vertoont. Hierdoor is

vergelijking der verkregen curven alleen vruchtbaar bij groote verschillen in samenstelling der onderzochte monsters.

Als reductiemiddel werd hierbij gebruikt een 0,05 n ferrosulfaatoplossing. Hiermede liet zich, bij voldoende lange wachttijden, o.m. de aanwezige zuurstof bepalen. In andere gevallen werd ascorbinezuur als reductiemiddel toegevoegd.

Fig. 5. Oxydatie-reductie potentiaal van eenige producten als functie van den insteltijd



§ 2. Organoleptisch onderzoek

De oxydatiesmaak van melk werd door ons beoordeeld en aangegeven met:

- geen;
- ± twijfelachtig;
- + duidelijk waarneembaar;
- ++ sterk;
- +++ zeer sterk;
- ++++ ongenietbaar.

De boters werden gekeurd door beroepskeurmeesters, waarbij de gebruikelijke beschrijving der smaak (visschig, vetig, spekkig, goor, schimmelig, enz.) werd toegepast.

§ 3. Onderzoek naar den invloed van bepaalde componenten

Onderzoek naar den invloed van bepaalde componenten vond plaats voor zuurstof en voor l-ascorbinezuur.

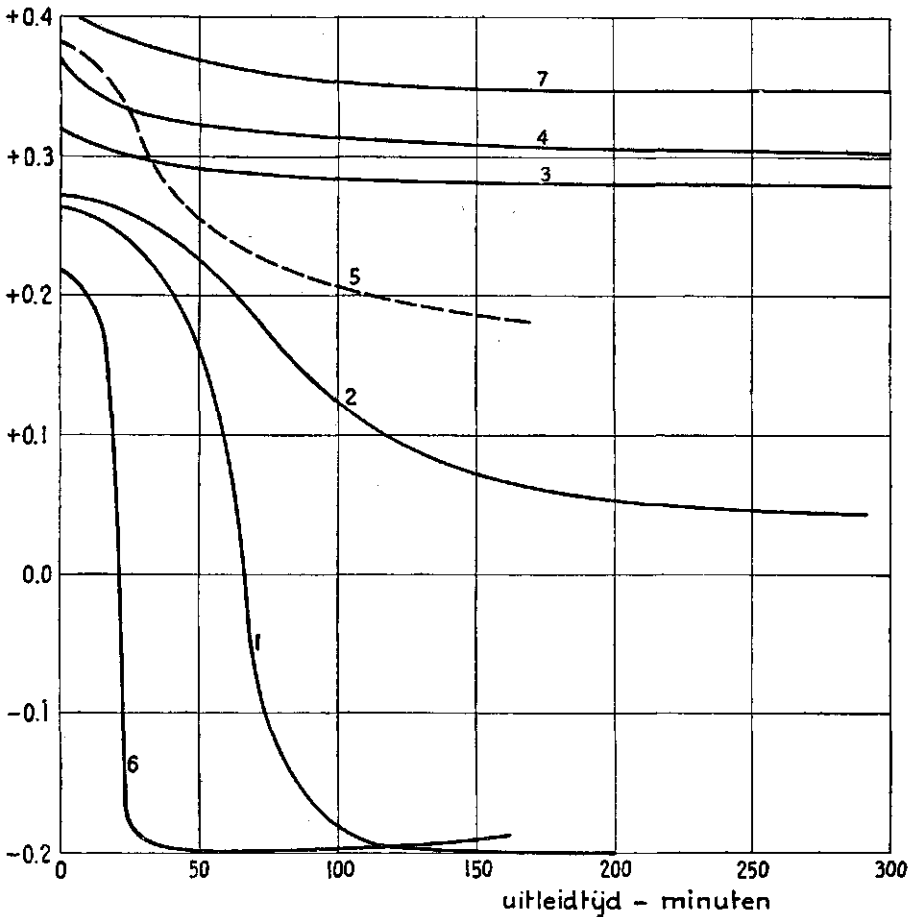
De invloed van zuurstof werd nagegaan door vergelijking van de potentiaal van het product verzadigd of praktisch verzadigd met luchtzuurstof en die van het product, nadat deze zuurstof door doorleiden van zuurstofvrije stikstof volkomen was verwijderd.

Het verloop van de oxydatie-reductiepotentiaal bij uitleiden van zuurstof is weergegeven in fig. 6. Rauwe melk vertoont hierin een potentiaaldaling tot

Influens van het uitleiden van opgeloste vrije zuurstof op de oxydatie-reductie potentiaal van eenige monsters zuivelproducten

Fig. 6

1 = verse rauwe melk	4 = 10% oplossing van Krause-melkpoeder
2 = gepasteuriseerde melk	5 = bufferoplossing $P_H = 6.4$
3 = geoxydeerde melk (met Cu^{++} gepasteuriseerd)	6 = karnemelk $P_H = 6.5$
	7 = boterplasma $P_H = 6.5$

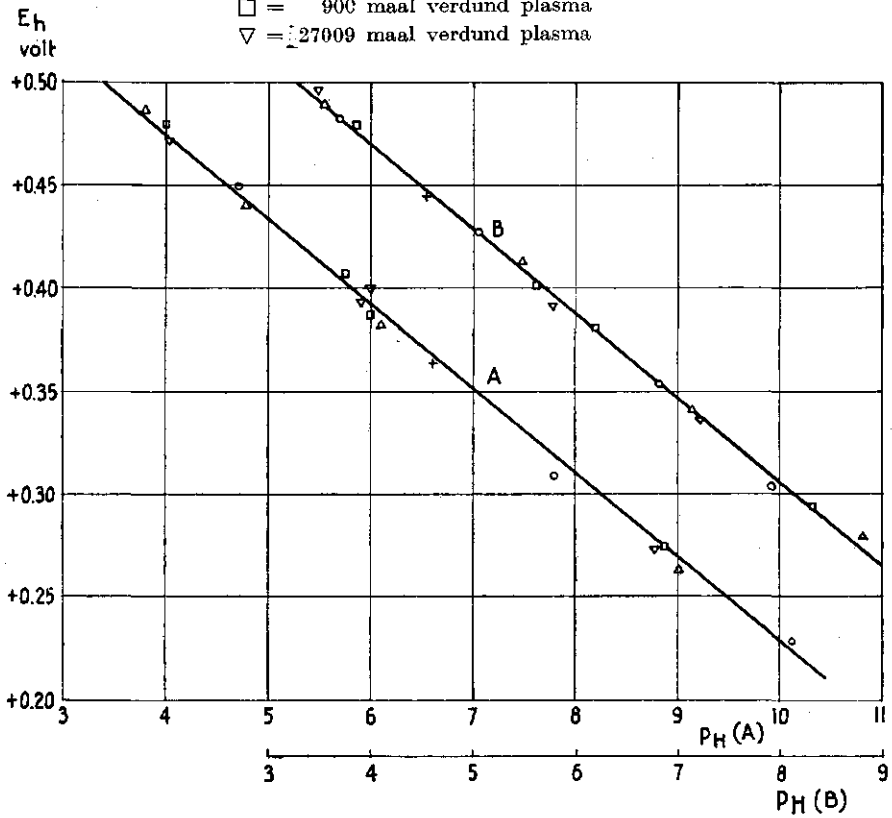


De verklaring van het verschil kan worden gezocht in de onvolledige potentiaalinstelling der potentiaal-bepalende systemen of in de chemische geaardheid hiervan.

Invloed van de P_H en de verdunning op de oxydatie-reductie potentiaal van boterplasma

Fig. 8

- A = plasma van boter uit zoete room
- B = plasma van boter uit gezuurde room
- + = origineel plasma
- = onverdund plasma
- △ = 30 maal verdund plasma
- = 900 maal verdund plasma
- ▽ = 27000 maal verdund plasma



HOOFDSTUK III

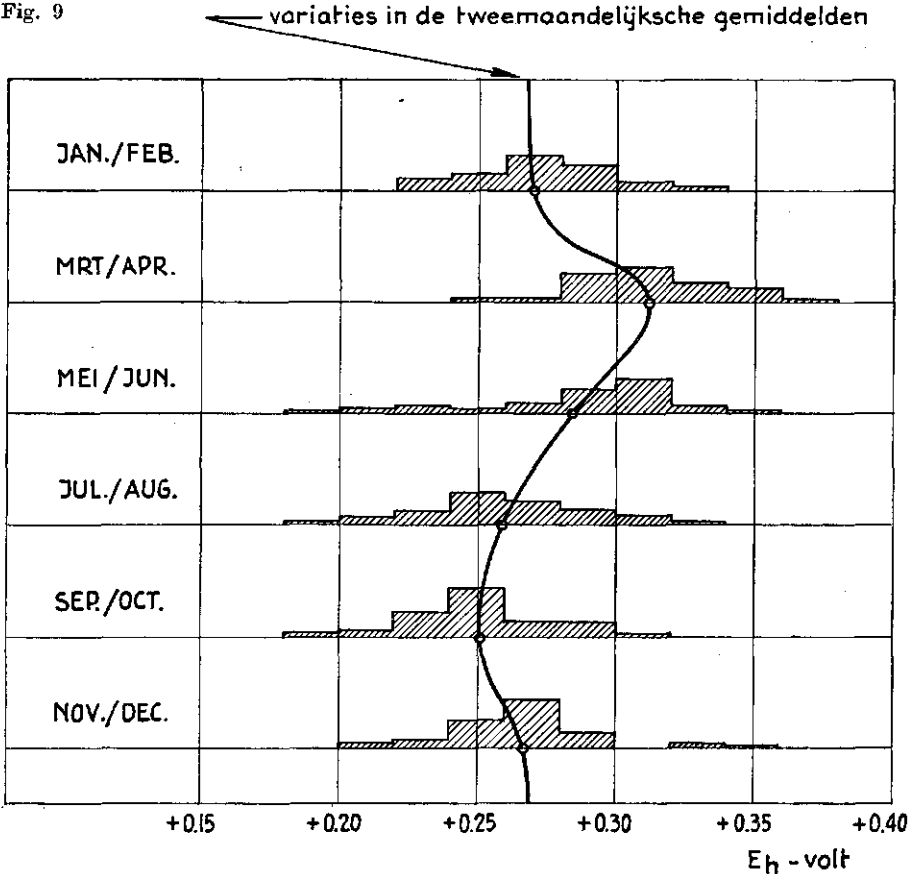
ONDERZOCHE PRODUCTEN

§ 1. Melkmonsters

In het onderzoek werden betrokken monsters volle mengmelk, welke ons door bemiddeling van een consumptiezuivelbedrijf in Amsterdam werden geleverd en welke als regel een mengsel vormden van avondmelk van den vorigen dag en morgenmelk van den dag van onderzoek. In enkele gevallen werden ook melkmonsters van afzonderlijke koeien onderzocht. De monsters werden in rauwen toestand zoowel versch als na opslag, dan wel na pasteurisatie of koken onderzocht; aan deze monsters werden in bepaalde gevallen andere stoffen, in het bijzonder koperzouten toegevoegd. Ook werden uit deze monsters

Percentueel voorkomen van verschillende beginwaarden van de oxydatie-reductie potentiaal van volle melk in verschillende jaargetijden

Fig. 9



(Vervolg tabel 5)

ΔE_n gemiddeld bij de monsters, waarvan de beginwaarde van:	V	V	V	V	V	V
$\Delta E_b = + 0,201$ tot $+ 0,220$ V	+ 0,010	+ 0,010	+ 0,037	+ 0,080		
0,221 " 0,240 "	- 0,007	+ 0,015	+ 0,033	+ 0,068	+ 0,105	+ 0,110
0,241 " 0,260 "	- 0,004	+ 0,012	+ 0,034	+ 0,058	+ 0,099	
0,261 " 0,280 "	- 0,009	+ 0,011	+ 0,029	+ 0,030	+ 0,067	+ 0,090
0,281 " 0,300 "	+ 0,004	+ 0,015	+ 0,021	+ 0,035	+ 0,050	+ 0,070
0,301 " 0,320 "	- 0,005	+ 0,010	+ 0,023	+ 0,026	+ 0,062	+ 0,150
0,321 " 0,340 "	- 0,009	+ 0,004	+ 0,026	+ 0,030		

Nagegaan werd in hoeverre de sterkte van de oxydatiesmaak van melk welke oorspronkelijk geen smaakgebrek vertoont, in verband staat met de potentiaalwaarde bij de smaakbeoordeling en met de potentiaalverandering gedurende de behandeling. In tabel 5 wordt hiervan een overzicht gegeven, terwijl in figuur 11 het tweede deel van deze tabel is voorgesteld.

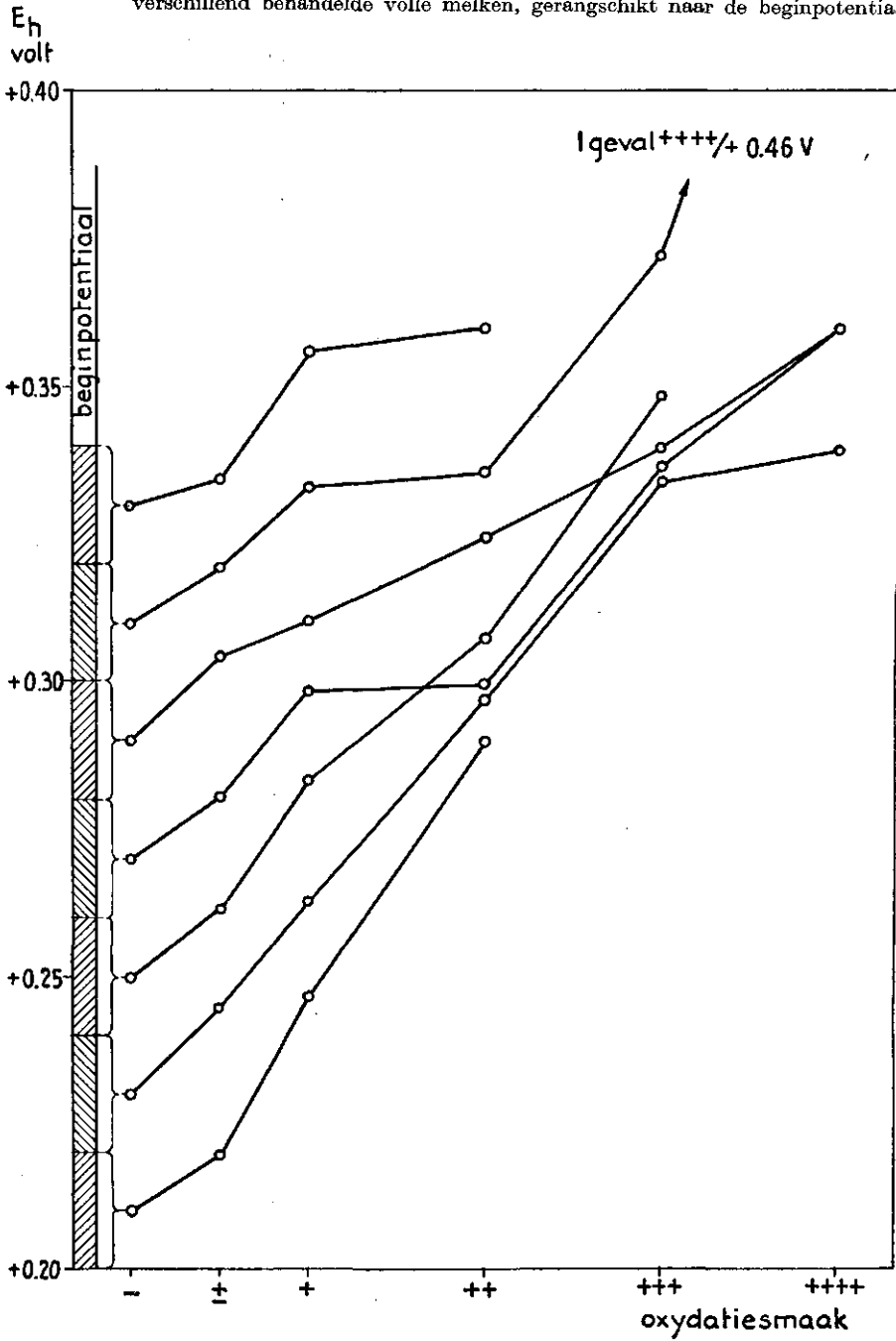
Uit fig. 11 blijkt, dat tengevolge van de groote verschillen in de beginpotentiaal van de monsters er geen verband bestaat tusschen de potentiaal van een geoxydeerd monster en de sterkte van de oxydatiesmaak van dat monster. De verschillen in de beginpotentiaal zijn als regel nog grooter, dan de veranderingen in de afzonderlijke potentialen bij het oxydatieproces. Zoo kan b.v. een melkmonster met een potentiaal van $+ 0,33$ V zoowel vrij van oxydatie smaak zijn (—) als een zeer sterke smaak (+++) vertoonen.

Uit de gegevens blijkt echter, dat de verandering van de potentiaal wel zeer duidelijk correleert met de ontwikkeling van de oxydatiesmaak. Deze correlatie is, zooals later zal blijken onafhankelijk van de wijze waarop de melk wordt behandeld. Uit het tweede deel van tabel V volgt echter, dat het verband van de toename van de potentiaal met de mate van smaakontwikkeling nog eenigszins afhangt van de hoogte der beginpotentiaal; bij een lage beginwaarde der potentiaal komt met een gegeven smaakverandering een wat grotere potentiaalverandering overeen dan bij een hooge beginpotentiaal. De spreiding die het eerste deel van tabel V vertoont, is hiervan ten deele het gevolg.

In een aantal gevallen hadden de melkmonsters bij het begin van het onderzoek reeds eenigen oxydatiesmaak (+). De onderste regel van tabel 6 toont aan, dat er in dit geval practisch dezelfde samenhang bestaat als voor de monsters welke vóór de behandeling geen oxydatiesmaak bezitten.

Monsters waarvan de oxydatiesmaak na een behandeling weer verdwijnt, vertoonen dus blijkens deze gegevens een potentiaaldaling.

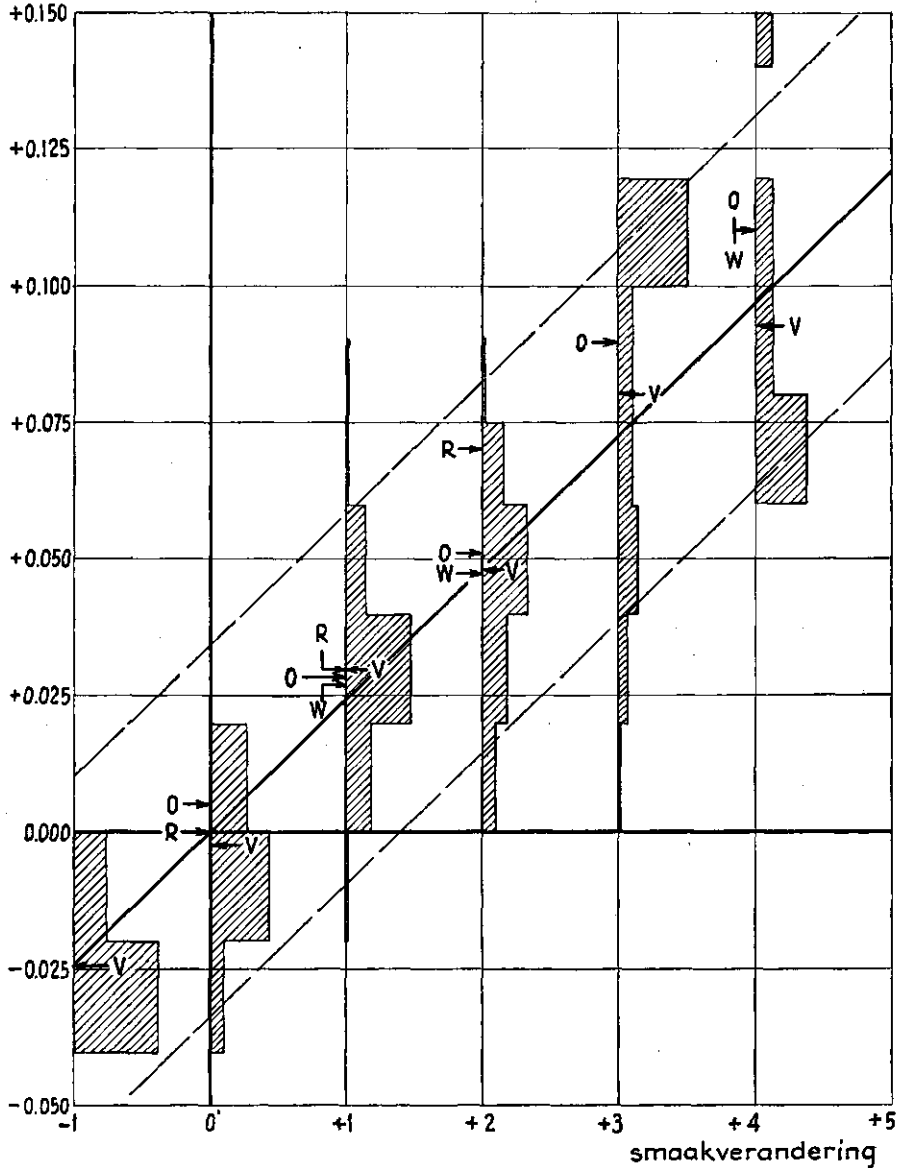
Fig. 11 Verband tussen de oxydatiesmaak en de oxydatie-reductiepotentiaal van verschillend behandelde volle melken, gerangschikt naar de beginpotentiaal



Uit het bovenstaande blijkt, dat er een nauw verband bestaat tusschen de verandering van de oxydatie-reductiepotentiaal en de smaakverandering. In de hierna volgende besprekking van de snelheid, waarmede bij de verschillende

Fig. 12

ΔE_h
volt
Gemiddelde potentiaalverandering bij bepaalde smaakveranderingen
in volle melk (V), ondermelk (O), wei (W) en room (R)



behandelingen de smaak wordt ontwikkeld, zullen daarom niet steeds beide grootheden worden behandeld. Als regel zal alleen de potentiaalverandering worden gegeven, terwijl de smaakverandering zal worden besproken indien het gedrag hiervan anders was dan uit het verloop van de potentiaal zou volgen.

§ 2. Verandering van de oxydatie-reductiepotentiaal van volle melk bij opslag, pasteurisatie en koken

In het voorafgaande deel is de algemeene correlatie besproken, die bij verschillende behandelingen bestaat tusschen de smaakverandering en de oxydatie-reductiepotentiaal. Thans zal nog op verschillende van de behandelingen afzonderlijk worden ingegaan.

Volgens de literatuur wordt bij opslag van rauwe melk bij lage temperatuur betrekkelijk zelden een oxydatiesmaak ontwikkeld. In het bijzonder zou deze ontwikkeling af en toe voorkomen bij melk van afzonderlijke koeien (13). Het euvel zou zich vaker voordoen bij gepasteuriseerde melk, vooral na opslag bij lage temperatuur (14) (15). Pasteurisatie bij hooge temperatuur heeft volgens DAHLE en PALMER (16) in mindere mate oxydatief smaakbederf ten gevolge dan pasteurisatie bij lage temperatuur.

1. Opslag van rauwe melk bij lage temperatuur

In tabel 10 zijn onze metingen opgenomen over de veranderingen, die in rauwe volle mengmelk bij opslag in een koelkast bij ca. 0° C plaatsvinden. In deze tabel zijn vermeld de percentages monsters die bij een gegeven beginwaarde van de potentiaal een gegeven verandering van de potentiaal vertoonden. Uit de tabel blijkt, dat zoowel potentiaalstijgingen als potentiaaldalingen voorkwamen. De gemiddelde potentiaalverandering is als regel gering; alleen bij de enkele monsters die (vermoedelijk onder invloed van bacteriën) een zeer lage potentiaal bezitten, treden duidelijk potentiaalstijgingen op. Het in de vorige paragraaf gegeven verband tusschen potentiaalverandering en ontwikkeling van oxydatiesmaak is voor deze monsters geldig.

Een verklaring van het gedrag van de melkmonsters van lage potentiaal kan, mede als gevolg van de onvoldoende bekendheid met hun voorgeschiedenis, niet worden gegeven.

In het algemeen kan worden geconcludeerd, dat de beginwaarde van de potentiaal geen maatstaf levert voor de beoordeeling van de neiging van elk afzonderlijk melkmonster om bij opslag bij lage temperatuur een oxydatiesmaak te ontwikkelen. Bij elke waarde van de beginpotentiaal kan bij opslag een potentiaalstijging en daarmee een oxydatiesmaak optreden.

Melkmonsters van afzonderlijke koeien vertoonden hetzelfde gedrag als de monsters mengmelk met dezelfde beginpotentiaal. De potentiaalveranderingen vertoonden ongeveer dezelfde spreiding om ongeveer dezelfde gemiddelde waarde. Ook in dit geval waren de potentiaalveranderingen klein.

Tabel 11 geeft een overzicht van de potentiaalveranderingen, welke werden geconstateerd bij enkele melkmonsters (zoowel van volle mengmelk als van volle melk van afzonderlijke koeien), welke van nature verschillende hoeveelheden ascorbinezuur bevatten. Bij deze enkele proeven was de potentiaalverandering het grootst bij ascorbinezuurgehaltes van 6—15 mg/l.

Pasteurisatie bij temperaturen tot 90° C. leidt evenmin tot groote veranderingen van de oxydatie-reductiepotentiaal, zooals blijkt uit tabel 13.

Invloed van pasteurisatie bij verschillende temperaturen op de oxydatie-reductie potentiaal van volle melk

Tabel 13

Pasteurisatie temperatuur °C	Pasteurisatietijd	Aantal monsters	ΔE_h (volt) varieert		ΔE_h gemiddeld volt
			van	tot	
63 tot 65	20' tot 30'	42	- 0,04	+ 0,04	- 0,001
70 „ 80	ca. 2'	9	- 0,02	+ 0,02	- 0,008
70 „ 80	20' „ 30'	13	- 0,04	+ 0,02	- 0,015
85 „ 90	ca. 5''	9	- 0,02	+ 0,04	- 0,003
85 „ 90	20' „ 30'	10	- 0,04	+ 0,02	- 0,008

3 Verwarming tot ca. 95° C en hooger

Wanneer wij de behandeling van de melk bij nog hogere temperatuur (boven 95° C) uitvoerden, werd in geen enkel geval oxydatiesmaak waargenomen, doch wel een kooksmaak welke steeds gepaard ging met een sterke potentiaalverlaging. Gekookte melk bezit een oxydatie-reductiepotentiaal, varierende van ca. + 0,20 V tot + 0,05 V, afhankelijk van de beginpotentiaal en van den tijd, gedurende welke is gekookt. Tabel 14 geeft een voorbeeld van de ontwikkeling van de kooksmaak bij volle mengmelk.

Ontwikkeling van een kooksmaak bij een monster volle mengmelk

Tabel 14

Temperatuur °C	Duur van de behandeling	ΔE_h na afkoelen en lucht doorleiden volt	Kooksmaak na afkoelen
85	5'	- 0,006	-
90	5'	- 0,010	±
95	5'	- 0,018	+
99,5	5'	- 0,052	++
gekookt	1'	- 0,061	++
„	5'	- 0,108	+++

4. Opslag bij 0° C na pasteurisatie of koken

Ook werden proeven uitgevoerd, waarbij na pasteurisatie bij verschillende temperaturen de melk bij lage temperatuur werd opgeslagen.

In het tweede deel van tabel 12 wordt een aantal voorbeelden na pasteurisatie bij 63 à 65° C gedurende 20 à 30 minuten gegeven. Blijkens de gegevens

heeft deze behandeling slechts een geringen invloed op het verloop van de potentiaal. Bij zeer lage aanvangswaarden van de potentiaal wordt de grootste stijging van de potentiaal en daarmee de sterkste smaakontwikkeling gevonden.

Melk welke bij hogere temperatuur is gepasteuriseerd, vertoont na opslag bij 0° C eveneens een geringe potentiaalstijging. Tengevolge van het betrekkelijk geringe aantal onderzochte monsters kon hier de invloed van de beginpotentiaal op de stabiliteit tegen opslag niet worden nagegaan. Tabel 15 geeft een beknopt overzicht van de verkregen resultaten, waarbij E_h is betrokken op de oxydatie-reductiepotentiaal welke de melk vóór de pasteurisatie bezat.

Werd gekookte melk bij 0° C opgeslagen dan werd de kooksmaak minder duidelijk en de oxydatie-reductiepotentiaal steeg. Er kon na dezen opslag geen oxydatiesmaak worden geconstateerd. Uit de literatuur (17) (18) is bekend, dat gekookte melk na langdurigen opslag bij lage temperatuur een oxydatiesmaak kan verkrijgen. Bij onze proeven werd het verdwijnen van een kooksmaak bij opslag vaak waargenomen, evenwel was de opslagtijd (4 dagen) waarschijnlijk te kort om een oxydatiesmaak te veroorzaken.

De gevoeligheid van gepasteuriseerde melk voor opslag bij 0° C neemt, bij gelijke pasteurisatietijd, blijkbaar toe met de pasteurisatietemperatuur tot ca. 70° C; na behandeling bij hogere temperatuur wordt de melk weer minder gevoelig.

De uit biologisch oogpunt noodzakelijke pasteurisatietijd neemt bij hogere temperaturen sterk af; deze tijden bedragen ca. 30' bij 63° C, 2' bij 75° C, en eenige seconden bij 85° C. Uit tabel 15 blijkt, dat bij toepassing van deze pasteurisatietijden het ongunstige effect op den smaak geringer wordt naarmate bij hogere temperatuur wordt gepasteuriseerd.

Potentiaalveranderingen bij opslag op 0° C van gepasteuriseerde volle melk

Tabel 15

Pasteurisatie-temp. 0° C	Pasteurisatie-tijd	Na 20 h opslag bij 0° C				Na 44 h opslag bij 0° C			
		Aantal monsters	ΔE_h (volt) varieert		Gemiddeld	Aantal monsters	ΔE_h (volt) varieert		Gemiddeld
			van	tot			van	tot	
63—65	20—30'	22	— 0,02	+ 0,08	+ 0,014	10	— 0,02	+ 0,08	+ 0,014
70—80	ca. 2'	9	— 0,02	+ 0,04	— 0,002	9	— 0,02	+ 0,04	+ 0,008
	20—30'	8	0,00	+ 0,08	+ 0,020	2	+ 0,02	+ 0,06	+ 0,040
85—90	ca. 5''	9	— 0,02	+ 0,06	+ 0,008	8	— 0,02	+ 0,04	— 0,005
	20—30'	10	— 0,02	+ 0,04	+ 0,005	1	—	—	+ 0,010

Deze resultaten stemmen overeen met die van ROLAND, SORENSEN en WHITACKER (14), TROUT (15) en DAHLE en PALMER (16), die eveneens mededeelen dat pasteurisatie bij lage temperatuur in meerdere mate een oxydatiesmaakontwikkeling tengevolge heeft dan pasteurisatie bij hooge temperatuur.

Potentiaalveranderingen tijdens opslag bij 0°C van volle melk van verschillende beginpotentiaal, welke vooraf was bedeed met 0,5 à 1 mg Cu**/l

Tabel 16

Aantal uren opslag	Beginpotentiaal	van V	+ 0,201	+ 0,221	+ 0,241	+ 0,261	+ 0,281	+ 0,301	+ 0,321	Gemiddeld
		tot V	+ 0,220	+ 0,240	+ 0,260	+ 0,280	+ 0,300	+ 0,320	+ 0,340	
20	Aantal monsters. . .		3	4	13	18	22	23	7	90
	$\Delta E_h =$	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	— 0,020 tot — 0,001 V	—	—	—	—	—	—	—	14	1
	0,000 „ + 0,020 „	33	—	15	11	46	53	57	34	34
	+ 0,021 „ + 0,040 „	0	25	62	56	27	26	29	38	38
	+ 0,041 „ + 0,060 „	67	25	15	33	27	13	—	—	22
	+ 0,061 „ + 0,080 „	—	25	8	—	—	—	—	—	2
	+ 0,081 „ + 0,100 „	—	25	—	—	—	—	—	—	1
	+ 0,101 „ + 0,120 „	—	—	—	—	—	—	8	—	2
	$\Delta E_h =$ gemiddeld V	+ 0,037	+ 0,060	+ 0,033	+ 0,034	+ 0,026	+ 0,029	+ 0,013	+ 0,030	
44	Aantal monsters. . .	—	4	12	20	22	17	8	—	83
	$\Delta E_h =$	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	— 0,020 tot — 0,001 V	—	—	—	5	5	18	—	—	6
	0,000 „ + 0,020 „	—	—	—	10	13	23	75	—	18
	+ 0,021 „ + 0,040 „	—	—	41	25	23	35	25	—	28
	+ 0,041 „ + 0,060 „	—	50	25	35	27	8	—	—	25
	+ 0,061 „ + 0,080 „	—	0	7	10	32	6	—	—	14
	+ 0,081 „ + 0,100 „	—	—	—	15	—	—	—	—	4
	+ 0,101 „ + 0,120 „	—	50	17	—	—	—	—	—	5
	$\Delta E_h =$ gemiddeld V	—	+ 0,080	+ 0,051	+ 0,046	+ 0,043	+ 0,024	+ 0,015	+ 0,041	

Potentiaalveranderingen tijdens 20' à 30' pasteurisatie bij 63 à 65°C en daaropvolgende opslag bij 0°C van volle melk met verschillende beginpotentiaal, welke vooraf was bedeed met 0,5 à 1 mg Cu**/l

Tabel 17

	Beginpotentiaal	van V	+ 0,201	+ 0,221	+ 0,241	+ 0,261	+ 0,281	Gemiddeld
		tot V	+ 0,220	+ 0,240	+ 0,260	+ 0,280	+ 0,300	
Pasteurisatie	Aantal monsters. . . .		2	12	31	8	4	57
	$\Delta E_h =$	%	%	%	%	%	%	%
	— 0,020 tot — 0,001 V	—	8	10	—	50	—	11
	0,000 „ + 0,020 „	—	25	32	50	50	—	34
	+ 0,021 „ + 0,040 „	50	25	29	25	—	—	26
	+ 0,041 „ + 0,060 „	0	17	23	25	—	—	19
	+ 0,061 „ + 0,080 „	50	—	6	—	—	—	5
	+ 0,081 „ + 0,100 „	—	—	—	—	—	—	—
	+ 0,101 „ + 0,120 „	—	25	—	—	—	—	5
	$\Delta E_h =$ gemiddeld V	+ 0,050	+ 0,045	+ 0,027	+ 0,025	+ 0,000	+ 0,029	

(Vervolg blz. 36)

(Vervolg tabel 17)

	Beginpotentiaal } van V	+ 0,201	+ 0,221	+ 0,241	+ 0,261	+ 0,281	Ge- middeld
	} tot V	+ 0,220	+ 0,240	+ 0,260	+ 0,280	+ 0,300	
Pasteurisatie + 20 h opslag bij 0° C	Aantal monsters. . . .	2	4	16	4	1	27
	$\Delta E_h =$ — 0,020 tot — 0,001 V	%	%	%	%	%	%
	0,000 " + 0,020 "	—	—	6	—	100	7
	+ 0,021 " + 0,040 "	—	—	31	50	—	25
	+ 0,041 " + 0,060 "	—	—	25	25	—	19
	+ 0,061 " + 0,080 "	—	25	25	—	—	19
	+ 0,081 " + 0,100 "	50	25	3	25	—	15
	+ 0,101 " + 0,120 "	50	50	—	—	—	15
	$\Delta E_h =$ gemiddeld V	+ 0,100	+ 0,095	+ 0,051	+ 0,055	+ 0,010	+ 0,060
Pasteurisatie + 44 h opslag; bij 0° C	Aantal monsters. . . .	—	2	10	1	1	14
	$\Delta E_h =$ — 0,020 tot — 0,001 V	%	%	%	%	%	%
	0,000 " + 0,020 "	—	—	10	—	—	7
	+ 0,021 " + 0,040 "	—	—	—	—	100	7
	+ 0,041 " + 0,060 "	—	—	30	100	—	29
	+ 0,061 " + 0,080 "	—	—	40	—	—	29
	+ 0,081 " + 0,100 "	—	—	—	—	—	—
	+ 0,101 " + 0,120 "	—	100	20	—	—	28
	$\Delta E_h =$ gemiddeld V	—	+ 0,110	+ 0,066	+ 0,050	+ 0,030	+ 0,069

In tabel 18 zijn nog eenige gegevens opgenomen over pasteurisatie bij andere temperaturen en daarop volgenden opslag van melk waaraan koper is toegevoegd. De potentiaaltoenamen zijn steeds grooter dan van melk waaraan geen koper is toegevoegd. De in deze tabel gegeven gemiddelden toonen geen groote verschillen tusschen de gevallen, waarbij koper vóór dan wel na de pasteurisatie werd toegevoegd. Bij vergelijking van de resultaten van bij elkaar behorende metingen, dus uitgevoerd aan eenzelfde uitgangsmontser, blijkt er een iets grootere potentiaalverandering op te treden wanneer het koper vóór de pasteurisatie werd toegevoegd.

In tabel 18 zijn voorts een aantal proeven vermeld, waarbij andere metalen werden toegevoegd. Ferro-ionen blijken eveneens duidelijke potentiaalstijgingen te leveren; daarentegen geven ferri- en mangaanzouten een gering effect. Ook bestraling met zonlicht geeft aanleiding tot duidelijke potentiaalverhoogingen.

De invloed van de hoeveelheid koper op het potentiaalverloop is weergegeven in figuur 13. Het blijkt, dat de potentiaalstijging sneller plaats vindt naarmate meer koper aanwezig is, doch dat na langen pasteurisatietijd steeds

Van de ca. 20 onderzochte stoffen van de tweede groep bleek alleen hydrochinon een duidelijk effect te vertoonen. De gemiddelde waarden van de uitkomsten van de proeven met deze antioxydant zijn samengevat in tabel 20.

Anti-oxydeerende werking van hydrochinon

Tabel 20

mg koper per l.	0,0				0,3			
	0		1		0		1	
mg hydrochinon per l.	ΔE_h volt	Smaak	ΔE_h volt	Smaak	ΔE_h volt	Smaak	ΔE_h volt	Smaak
Gemiddelde van 6 reeksen opslagproeven na 68 h opslag bij 0° C	+ 0,026	+	- 0,004	-	+ 0,056	++	+ 0,017	±
Gemiddelde van 3 reeksen pasteurisatieproeven; 20' gepasteuriseerd bij 65° C	- 0,004	--	- 0,006	-	+ 0,070	++	+ 0,024	+

§ 4. Veranderingen in verschillende melkproducten, vergeleken met die in volle melk

1. Melkproducten met verschillend vet- en eiwitgehalte

Door een aantal proeven werd nagegaan hoe de oxydatie van room, ondermelk en wei zich verhoudt tot die van volle melk.

In § 1 werd reeds uiteengezet, dat de betrekking tusschen smaakontwikkeling en potentiaalverandering voor deze producten dezelfde is, zoodat kan worden volstaan met een vergelijking van de potentiaalveranderingen.

De vergelijking werd uitgevoerd voor de gemiddelden van onze metingen aan monsters welke uit gemeenschappelijke uitgangsmoesters waren bereid. In tabel 21 zijn de gegevens gerangschikt in groepen van zulke bij elkaar behorende proeven. De tabel geeft aan, dat de gemiddelde gevoeligheid voor oxydatief bederf het grootst werd bevonden bij ondermelk en wei en het kleinst bij room. De afzonderlijke gevallen vertoonden dezelfde tendens.

Blijkbaar wordt bij de afscheiding van het vet en bij de kaasstremming een in de melk aanwezige stof verwijderd, welke het verloop van de oxydatie beïnvloedt. Over den aard van deze stof valt niets met zekerheid te zeggen.

2. Gecondenseerde melk

Een ca 3 jaar oud monster van onder toevoeging van saccharose gecondenseerde ondermelk „Koeie Kop” werd in eenige verhoudingen verdund met water. De uit de potentiaal afgeleide ascorbinezuur aequivalenten bleken aanzienlijk grooter te zijn dan de ascorbinezuurgehalten. Deze gecondenseerde melk bevatte dus veel stoffen met lage normaalpotentiaal. Deze stoffen waren

waarschijnlijk mede onder invloed van de saccharose ontstaan. Er mag worden aangenomen, dat onder invloed van deze stoffen geen vorming van oxydatie-smaakstoffen in de gecondenseerde melk kon plaatsvinden, aangezien in de gebruikelijke verpakking geen voldoende groote hoeveelheid vrije zuurstof aanwezig was om deze antioxidanten geheel door oxydeeren te verwijderen.

Vergelijking van de veranderingen welke onder verschillende omstandigheden optraden in room, volle melk, ondermelk en wei

Tabel 21

Groep	Aantal series metingen	Toegevoegd Cu ⁺⁺	Behandeling	ΔE_h (volt) gemiddeld bij			
				room >10 % vet	volle melk ca. 3 % vet	ondermelk 0,2 % vet	wei
a	3	0	opslag bij 0° C ged. 20 h	+ 0,001	+ 0,009	+ 0,015	
		0	" " 0° " 44 "	- 0,003	+ 0,006	+ 0,021	
		0	" " 0° " " 68 "	+ 0,004	+ 0,009	+ 0,024	
	1	1	opslag bij 0° C ged. 20 h	+ 0,010	+ 0,026	+ 0,043	
		1	" " 0° " 1 44 "	+ 0,014	+ 0,033	+ 0,058	
		1	" " 0° " " 68 "	+ 0,019	+ 0,043	+ 0,083	
b	4	0	20' pasteurisatie bij 65° C		- 0,004	- 0,006	
		0	idem na 20 h opslag " 0° "		+ 0,003	+ 0,022	
		0	" " 44 " " " 0° "		+ 0,015	+ 0,031	
	1	1	20' pasteurisatie bij 65° C		+ 0,037	+ 0,072	
		1	idem na 20 h opslag " 0° "		+ 0,057	+ 0,096	
		1	" " 44 " " " 0° "		+ 0,073	+ 0,103	
c	6	0	20' pasteurisatie bij 65° C	- 0,005	- 0,001	+ 0,008	+ 0,012
		0,5	20' " " 65° "	+ 0,032	+ 0,051	+ 0,059	+ 0,064

3. Melkpoederoplossingen

Een Krause-ondermelkpoeder, onderzocht in waterige oplossing van verschillende concentraties, bezat een zeer hooge potentiaal (0,37 V) en bleek een duidelijk waarneembare hoeveelheid stoffen met hooge normaalpotentiaal te bevatten, welke in niet geoxydeerde rauwe melk niet worden aangetroffen. Terwijl nl. een 10%-oplossing minder dan 1 mg ascorbinezuur/l bevatte werd na toevoeging van 25 mg/l ascorbinezuur slechts 11 mg/l teruggevonden. In overeenstemming hiermede was de potentiaal van de zuurstofvrije oplossing hoog, nl 0,30 V.

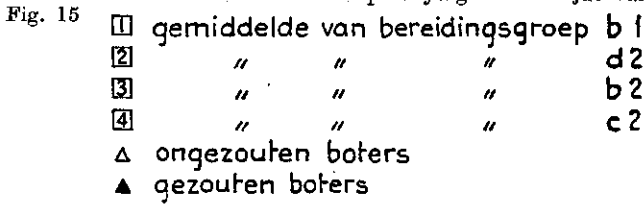
Door den overheerschenden caseïne-achtigen smaak konden deze oplossingen niet langs organoleptischen weg worden onderzocht.

Een door ons onderzocht walspoeder bereid uit ondermelk bleek z zeer weinig oplosbaar in water. Deze oplossing verkreeg een ongeveer even hooge oxydatie-reductiepotentiaal als de oplossing van het bovenbeschreven verstoffen poeder. In verband met de geringe oplosbaarheid werden geen verdere proeven uitgevoerd.

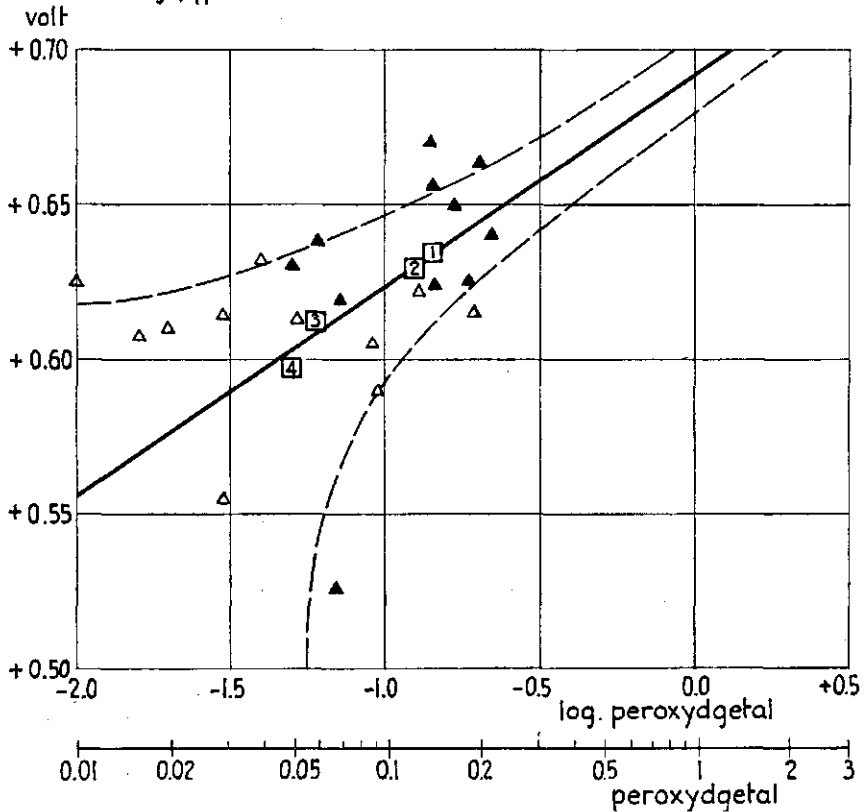
bleek bij uitleiden van zuurstof steeds een hoge potentiaal te behouden (fig. 6) en bevat blijkbaar, evenals geoxydeerde melk, een stof van oxydeerend karakter. Evenals bij melkpoeder was het hier mogelijk door titratie een indruk van de hoeveelheid hiervan te krijgen. Zoo werd gevonden, dat een monster plasma 10 m aeq./l ferrosulfaat nodig had om de oplossing een potentiaal van 0,0 V te geven tegen slechts 1,6 m aeq./l bij melk.

Ook de instelsnelheid was bij boterplasma steeds betrekkelijk groot (figuur 15), hetgeen eveneens op een hoge concentratie van deze stof wijst.

Correlatie van de oxydatie-reductie potentiaal van de plasma's van 22 uit zoete room bereide boters met het peroxyd-getal ten tijde van meetserie II



E_H , berekend bij $p_H=0$



Room	= oxydatie-reductiepotentiaal bij 20°C					E _h = oxydatie-reductiepotentiaal berekend voor P _H = 0					
	A) volt					volt					
		II	III	II—I	III—II	I	II	III	II—I	III—II	
Gezuurd	G37	+ 0,475	+ 0,441	+ 0,138	- 0,034	+ 0,530	+ 0,666	+ 0,633	+ 0,136	- 0,033	
	174	+ 0,427	+ 0,440	+ 0,053	+ 0,013	+ 0,566	+ 0,621	+ 0,631	+ 0,055	+ 0,010	
	198	+ 0,427	+ 0,407	+ 0,029	- 0,020	+ 0,599	+ 0,620	+ 0,620	+ 0,021	0,000	
	188	+ 0,442	+ 0,426	+ 0,052	- 0,016	+ 0,581	+ 0,628	+ 0,622	+ 0,047	- 0,006	
	141	+ 0,393	+ 0,423	+ 0,052	+ 0,030	+ 0,541	+ 0,579	+ 0,608	+ 0,038	+ 0,029	
	172	+ 0,436	+ 0,414	+ 0,064	- 0,022	+ 0,569	+ 0,634	+ 0,612	+ 0,065	- 0,022	
	194	+ 0,405	+ 0,424	+ 0,011	+ 0,019	+ 0,592	+ 0,597	+ 0,622	+ 0,005	+ 0,025	
	167	+ 0,437	+ 0,417	+ 0,070	- 0,020	+ 0,568	+ 0,630	+ 0,626	+ 0,062	- 0,004	
	100	+ 0,437	+ 0,414	+ 0,089	- 0,023	+ 0,543	+ 0,630	+ 0,614	+ 0,087	- 0,016	
	102	+ 0,451	+ 0,439	+ 0,049	- 0,012	+ 0,598	+ 0,631	+ 0,636	+ 0,033	+ 0,005	
	179	+ 0,418	+ 0,446	+ 0,039	+ 0,028	+ 0,572	+ 0,603	+ 0,648	+ 0,031	+ 0,045	
	Gezuurd	Or02	+ 0,445	+ 0,435	+ 0,143	- 0,010	+ 0,488	+ 0,022	+ 0,621	+ 0,134	- 0,001
		18	+ 0,440	+ 0,450	+ 0,022	+ 0,010	+ 0,604	+ 0,619	+ 0,635	+ 0,015	+ 0,016
99		+ 0,458	+ 0,420	+ 0,059	- 0,038	+ 0,586	+ 0,635	+ 0,607	+ 0,049	- 0,028	
74		+ 0,443	+ 0,419	+ 0,069	- 0,024	+ 0,558	+ 0,628	+ 0,611	+ 0,070	- 0,017	
56		+ 0,433	+ 0,407	+ 0,077	- 0,026	+ 0,546	+ 0,626	+ 0,598	+ 0,080	- 0,028	
19		+ 0,420	+ 0,440	+ 0,001	+ 0,020	+ 0,605	+ 0,610	+ 0,632	+ 0,005	+ 0,022	
13		+ 0,429	+ 0,436	+ 0,016	+ 0,007	+ 0,610	+ 0,617	+ 0,633	+ 0,007	+ 0,016	
56		+ 0,441	+ 0,407	+ 0,075	- 0,034	+ 0,555	+ 0,615	+ 0,599	+ 0,060	- 0,016	
71		+ 0,442	+ 0,382	+ 0,071	- 0,060	+ 0,561	+ 0,626	+ 0,579	+ 0,055	- 0,047	
98		+ 0,437	+ 0,418	+ 0,039	- 0,019	+ 0,584	+ 0,614	+ 0,608	+ 0,030	- 0,006	
06		+ 0,437	+ 0,421	+ 0,031	- 0,016	+ 0,600	+ 0,606	+ 0,611	+ 0,006	+ 0,005	
Zoet		G76	+ 0,270	—	- 0,006	—	+ 0,550	+ 0,528	—	- 0,022	—
		30	+ 0,381	—	+ 0,151	—	+ 0,504	+ 0,642	—	+ 0,138	—
	75	+ 0,370	+ 0,340	- 0,005	- 0,030	+ 0,651	+ 0,631	+ 0,617	+ 0,020	- 0,014	
	50	+ 0,348	+ 0,338	- 0,002	- 0,010	+ 0,637	+ 0,618	+ 0,620	- 0,019	+ 0,002	
	46	+ 0,403	+ 0,355	+ 0,057	- 0,048	+ 0,618	+ 0,669	+ 0,623	+ 0,049	- 0,046	
	52	+ 0,401	—	+ 0,049	—	+ 0,626	+ 0,670	—	+ 0,044	—	
	74	+ 0,389	—	+ 0,015	—	+ 0,650	+ 0,650	—	0,000	—	
	52	+ 0,374	+ 0,347	+ 0,022	- 0,027	+ 0,626	+ 0,640	+ 0,617	+ 0,014	- 0,023	
	58	+ 0,373	+ 0,350	+ 0,015	- 0,023	+ 0,638	+ 0,627	+ 0,620	- 0,011	- 0,007	
	29	+ 0,390	+ 0,338	+ 0,061	- 0,052	+ 0,610	+ 0,658	+ 0,624	+ 0,048	- 0,034	
	53	+ 0,360	—	+ 0,007	—	+ 0,632	+ 0,625	—	- 0,007	—	
	Zoet	Or82	+ 0,351	—	+ 0,069	—	+ 0,568	+ 0,625	—	+ 0,057	—
		36	+ 0,322	—	- 0,014	—	+ 0,617	+ 0,590	—	- 0,027	—
55		+ 0,317	+ 0,318	- 0,038	+ 0,001	+ 0,637	+ 0,590	+ 0,597	- 0,047	+ 0,007	
74		+ 0,343	+ 0,322	- 0,031	- 0,021	+ 0,653	+ 0,613	+ 0,604	- 0,040	- 0,009	
23		+ 0,348	+ 0,342	+ 0,025	- 0,006	+ 0,597	+ 0,608	+ 0,616	+ 0,011	+ 0,008	
63		+ 0,345	—	- 0,018	—	+ 0,647	+ 0,613	—	- 0,034	—	
73		+ 0,360	—	- 0,013	—	+ 0,655	+ 0,634	—	- 0,021	—	
16		+ 0,357	+ 0,337	+ 0,041	- 0,020	+ 0,596	+ 0,622	+ 0,611	+ 0,026	- 0,011	
24		+ 0,296	+ 0,333	- 0,028	+ 0,037	+ 0,605	+ 0,554	+ 0,608	- 0,051	+ 0,054	
53		+ 0,331	+ 0,319	- 0,022	- 0,012	+ 0,634	+ 0,613	+ 0,607	- 0,021	- 0,006	
38		+ 0,328	—	- 0,010	—	+ 0,624	+ 0,605	—	- 0,019	—	

A) Bepaald

Uitgaande van de veronderstelling, dat de peroxyden dichter bij de potentiaal-bepalende stoffen zouden staan dan de smaakstoffen zelf, werd getracht een verband te vinden tusschen het peroxydgetal van het botervet en de potentiaal van het serum.

Het bleek daarbij, dat voor boters welke uit zoeten room waren bereid een correlatie bestond van het peroxydgetal met den potentiaal. In grafiek 15 is de potentiaal, omgerekend op $P_H = 0$ uitgezet tegen de logarithe van het peroxydgetal van de monsters ten tijde van meetserie II. Aan weerszijden van de rechte welke door de gemiddelden 1 — 4 was getrokken, werd een gebied met een spreiding van $\pm 0,01$ V en $\pm 0,05$ in het peroxydgetal aangegeven door stippellijnen. Het bleek, dat de meeste punten voor de afzonderlijke boters binnen dit spreidingsgebied vielen.

In grafiek 16 zijn een aantal punten voor boters uit zuren room, welke op hetzelfde tijdstip werden onderzocht, uitgezet. Het spreidingsgebied uit grafiek 15 is tevens in deze figuur opgenomen. Uit de ligging van de punten blijkt duidelijk, dat bij deze zure botersera geen goede correlatie valt waar te nemen.

Ten tijde van meetserie III bleek de correlatie voor de zoete boters te zijn veranderd. Daarbij waren de peroxydgetallen sterk gestegen, doch de potentiaal was slechts weinig veranderd (grafiek 17). Ook hierbij vielen de punten voor boters uit gezuurden room buiten de correlatie.

Vier boters welke op verschillende wijze waren bereid op fabriek F (afkomstig van de „Bewaringsproeven 1943” van de F.N.Z.) werden voorts opgeslagen onder stikstof bij kamertemperatuur, gemiddeld ca. $+ 20^\circ$ C.

Tijdens deze opslag werden eenige monstertjes getrokken, waarvan het peroxydegetal en de potentiaal op de normale wijze werden bepaald. Het verband van het peroxydegetal en den potentiaal met den opslagtijd is voorgesteld in grafiek 19. Uit de grafiek blijkt duidelijk, dat het peroxydegetal vooral bij de boters bereid uit zuren room, toenam, terwijl de oxydatie-reductie-potentiaal daalde. In het rechtsche deel van de grafiek is de potentiaaldaling uitgezet tegen de toename van het peroxydgetal, waaruit blijkt dat de potentiaalverandering ongeveer evenredig met de verandering van het peroxydegetal verliep.

De verklaring hiervan zal vermoedelijk moeten worden gezocht in de betrekkelijk hooge concentratie aan potentiaal-bepalende stoffen die zich gedurende of zeer kort na het karnen reeds in het boterplasma hebben gevormd. De veranderingen, die zich in deze concentratie bij opslag voltrekken, zullen als regel te gering zijn om groote veranderingen in den potentiaal te weeg te brengen. Het analoge proces van vorming van dergelijke stoffen in melk, hetwelk bij de potentiaalmeting wordt gevolgd, is bij boters dus reeds grootendeels voltrokken voordat potentiaalmetingen worden uitgevoerd.

Correlatie van de oxydatie-reductiepotentiaal van de plasma's van 20 boters met het peroxyd-getal ten tijde van meetserie III

Fig. 17

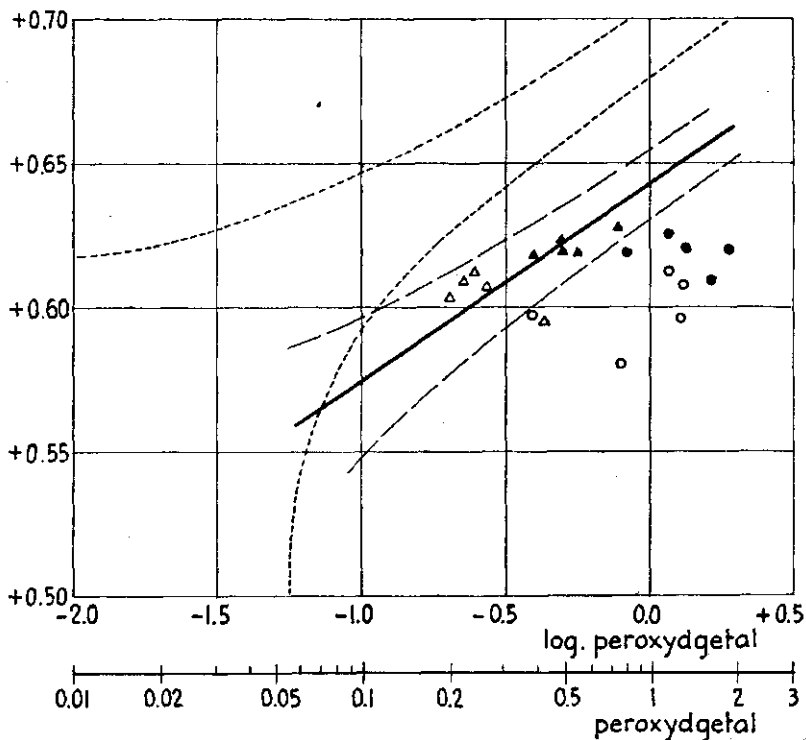
- Δ ongezoeten boter uit zoete room
 ▲ gezouten " " " "
 ○ ongezoeten " " gezuurde "
 ● gezouten " " " "

het gestippelde spreidingsgebied is overgenomen uit figuur 15

E_H , berekend

bij $p_H = 0$

volt



Terwijl voorts bij melk de oxydatiesmaakontwikkeling gelijktijdig met de potentiaalstijging geschiedt, moet bij boter worden aangenomen, dat de smaakstoffen die tot visschige e.d. smaken aanleiding geven, eerst na de vorming van de potentiaalbepalende stoffen ontstaan.

De veranderingen waren in gezouten boters sterker dan in ongezoeten boters. Hieruit volgt, dat de veranderingen niet door micro-organismen kunnen

"oxidation" flavour. If sufficient oxidation catalyst (such as copper) is added to fresh, raw milk, this process takes place in almost any milk sample.

Since oxidizing substances, and hence an "oxidation" flavour, are not formed in milk until most of the ascorbic acid has been oxidized, the ascorbic acid exerts a protecting action. The same applies to many other reducing agents if added to milk or formed in it in some way or other.

The degree of flavour development under the given conditions is not only determined by the ascorbic acid content, for the oxidation process is also catalytically affected by enzymes, as well as by copper and other materials. This means that the initial value of the milk potential is no reliable guide to the evaluation of the degree in which milk is resistant to the development of an "oxidation" flavour; the rise in potential noticed when milk is stored in a given manner, however, does constitute a measure of its oxidation stability.

Similar processes take place during pasteurization of milk and storage of pasteurized milk. In these (and still other) cases the same relation between potential rise and oxidation flavour development is found as in storage; this indicates that in all these cases like processes take place. This makes it possible to predict with a high degree of probability, from potential measurements before and after an accelerated oxidation experiment, the tendency of a milk to develop an "oxidation" flavour in storage at low temperature.

During the storage of fresh raw milk at temperatures between approx. 10 and 55° C perceptible oxidation processes do not occur; here, the action of such micro-organisms predominates as they take up the oxygen from the milk and secrete reducing substances. The withdrawal of oxygen reduces the potential considerably, the final values obtained being dependent on the type of micro-organism present.

Heating of milk to about 90—100° C decompose milk constituents, with formation of reducing substances. If the heating time is long enough, a "boiled" flavour develops. By adding a small quantity of boiled milk to raw or pasteurized milk, the latter possess a much greater stability to oxidation without any "boiled" flavour becoming noticeable.

Shortly after manufacture of butter, the ascorbic acid has disappeared from the plasma, the latter containing fairly large quantities of oxidizing substances due to which the potential assumes a high value, which is but slightly dependent on the concentration of these substances. As a result, the potential or the change in potential of butter plasma is not indicative of the tendency of a butter to develop undesirable flavours owing to oxidation processes. The impression was obtained that the potential remains high so long as these oxidizing substances are not removed again by a pronounced development of micro-organisms.

