

Afdeling Algemene Chemie

Datum: 1983-10-07

RAPPORT 83.79

Pr.nr. 505.6000

Onderwerp: Het gehalte aan fosfolipiden
als analytisch kengetal voor
het aantonen van (zoete)
karnemelk

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, sektorhoofd, afdeling Algemene
Chemie, afdeling Normalisatie/harmonisatie (Humme), Pro-
jektbeheer, projekteider, de heer J. Koops (NIZO), de
heer J.A. Jans (ZCI) en de heer Walstra (LH, Vakgroep
Levensmiddelentechnologie).

Afdeling Algemene Chemie

Datum: 1983-10-07

RAPPORT 83.79

Pr.nr. 505.6000

Project: Ontwikkeling en verbetering van onderzoeksmethoden voor melk- en zuivelprodukten

Onderwerp: Het gehalte aan fosfolipiden als analytisch kengetal voor het aantonen van (zoete) karnemelk.

Bijlagen:

Doel:

Het nagaan van "Normaalwaarden" van het fosfolipiden gehalte van Nederlandse magere melkpoeder en de invloed hierop van koelen en discontinu roeren van melk met als doel het fosfolipiden gehalte te gebruiken als analytisch kengetal voor het aantonen van (zoete) karnemelkpoeder in magere melkpoeder.

Samenvatting:

Van 33 monsters Nederlandse magere melkpoeder is het fosfolipiden gehalte in het vet bepaald. Hieruit werd een gemiddeld fosfolipiden gehalte van 0,159% berekend met een standaard afwijking van 0,0124%. Tevens werd vastgesteld dat er inderdaad sprake is van een verhogend effect van het fosfolipiden gehalte in magere melkpoeder door melk langere tijd te koelen (4°C) en discontinu (om de 2 uur, 15 min.) te roeren.

Conclusie:

De normaalwaarden van het fosfolipiden gehalte van magere Nederlandse melkpoeder in 1982 liggen 0,04% hoger dan die in 1976. Deze verhoging wordt geheel veroorzaakt door veranderde melkopslag en -ontvangst. Gelet op de spreiding van de fosfolipiden gehalte in zowel magere melkpoeder als in karnemelkpoeder kan in alle gevallen bijmenging van 10% (zoete) karnemelk(poeder) aan magere melk(poeder) aangetoond worden. In circa 10% van de gevallen kan 2% bijmenging nog aangetoond worden.

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn

Medewerker(s)/Samensteller(s): J. Arissen, R. Frankhuizen

Projectleider: ir H. Oortwijn

1. Inleiding

1.1

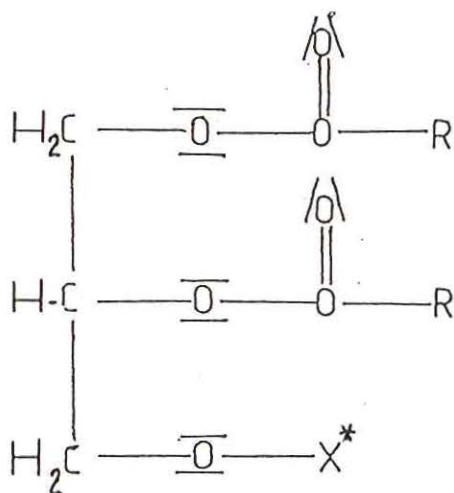
De belangrijkste lipiden zijn triglyceriden, dat wil zeggen, trivetzure esters van glycerol.

Ze zijn onder te verdelen in verzeepbare en onverzeepbare lipiden.

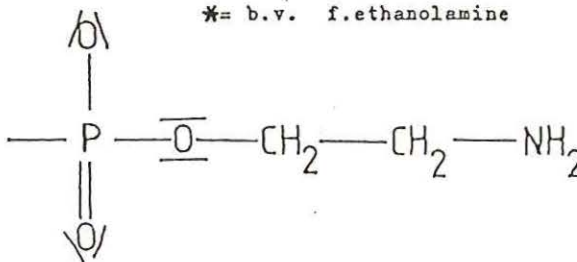
Fosfolipiden zijn samengestelde verzeepbare lipiden, aan de 3-positie van glycerol is fosforzuur veresterd met daaraan meestal weer een base (Fig. 1). De vetzuren die in de lipiden zijn veresterd hebben veel invloed op de eigenschappen.

Verzeepbare lipiden bevatten steeds verschillende vetzurresten, minstens 5 en vaak tientallen. De vetzuur samenstelling kan sterk uiteen lopen (1).

Fig.1 STRUCTUUR VAN EEN FOSFOLIPIDEN



* = b.v. f. ethanolamine



R = restgroep

X = kan zijn :lecitine

f. ethanolamine

f. serine

f. inositide

plasmalogueen

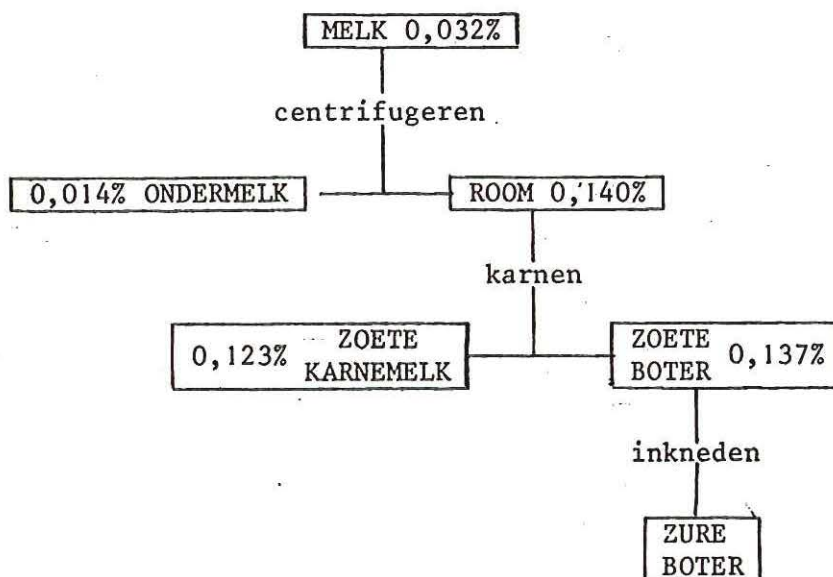
sfyngomyeline

2. Het gehalte aan fosfolipiden als analytisch kengetal voor het aantonen van (zoete) karnemelk).

De fosfolipiden zijn als gevolg van hun bipolaire karakter, voornamelijk geconcentreerd in het melkvetmembraan (2).

Bij het karnproces voor de bereiding van boter komen zij voor een groot gedeelte in de (zoete) karnemelk terecht (zie figuur 2).

Fig. 2 Schema voor de bereiding van zure boter met de diverse produkten die daar bij ontstaan en de verdeling van de fosfolipiden.



Het grensvlak-actieve karakter van de fosfolipiden is waarschijnlijk van invloed op de fysische stabiliteit van de produkten.

De fosfolipiden hebben namelijk veel poly-onverzadigde vetzuurresten, vooral fosfatidyl ethanolamine. Deze spelen een grote rol bij vet oxidatie. Ze worden in melk sterk door Cu gekatalyseerd dat in melk vrij gemakkelijk bij de fosfolipiden in de vetbolletjes-membranen kan komen.

Als de fosfolipiden gaan oxideren kunnen de gevormde radicalen in contact komen met het vet in de bolletjes en zo de reactie opgang brengen.

Uiteraard is dit een ongewenste situatie omdat daardoor de chemische stabiliteit en dus ook de kwaliteit van de produkten in gevaar wordt gebracht.

Hoewel bovengenoemde situatie m.n. zou optreden in volle melk is er een verbod op het verwerken van (zoete) karnemelk in ondermelkpoeder dat is bestemd voor interventie.

Hoewel door het bedrijfsleven en een onderzoek instituut veel is gedaan om middels een nieuw produktieprocédé goede afzet mogelijkheden te vinden voor de verwerking van zoete karnemelk - waarbij speciaal gelet is op organoleptische en fysische kwaliteit van de produkten (3) - is het verbod nog steeds van kracht.

Het RIKILT is belast met de controle op de aanwezigheid van (zoete) karnemelk in melkpoeder bestemd voor interventie en WFP (World Food Program). Dit wordt gedaan aan de hand van de bepaling van het fosfolipiden gehalte omdat het fosfolipiden gehalte van (zoete) karnemelk karakteristiek verschilt van ondermelk en dan ook als analytisch kengetal gebruikt kan worden. De bepaling is - door enige modificaties van de oorspronkelijke methode (4) - nauwkeurig uit te voeren, en ondanks enige verschillen in uitvoering van de verschillende voorschriften komen de analyseresultaten goed overeen. Een groter probleem is dan ook de interpretatie van de analyseresultaten. Er zijn weinig betrouwbare analyseresultaten bekend van Nederlandse magere melkpoeders, daarnaast wordt door enkele onderzoekers naar voren gebracht dat koelen van ondermelk een verhogend effect heeft op het fosfolipiden gehalte in magere melkpoeder. Om hierin een beter inzicht te krijgen is onderzoek verricht naar de "normaalwaarden" van het fosfolipiden gehalte in Nederlandse magere melkpoeder alsook naar de invloed van koeling van melk op het fosfolipiden gehalte.

3. Bepaling van het fosfolipiden gehalte van melkprodukten

3.1 Principe

Een gewogen hoeveelheid van het monster wordt geëxtraheerd volgens de methode Röse-Gottlieb, echter onder toevoeging van NaCl, teneinde een volledige extractie te verzekeren.

Na afdampen van het extractie middel wordt het vet met behulp van zwavelzuur en waterstofperoxide gedestruëerd. Aan de heldere oplossing wordt een oplossing van molybdaat en ascorbinezuur toegevoegd.

Na verhitten wordt bij aanwezigheid van fosfaat molybdeenblauw gevormd waarvan de concentratie fotometrisch wordt bepaald.

4. "Normaalwaarden" van het fosfolipiden gehalte van Nederlandse magere melkpoeder

Van januari tot en met december 1981 zijn 33 monsters magere melkpoeder verzameld waarvan zowel de produktie datum als producent bekend waren. Om enige zekerheid te hebben dat aan deze monsters geen (zoete) karnemelkpoeder is toegevoegd is gekozen voor een drietal grote gerenommeerde melkpoederproducenten.

De bepalingen werden in duplo uitgevoerd, zonodig werd een heranalyse uitgevoerd.

De analyse resultaten zijn weergegeven in tabellen in figuur 3.

4.1. Resultaten:

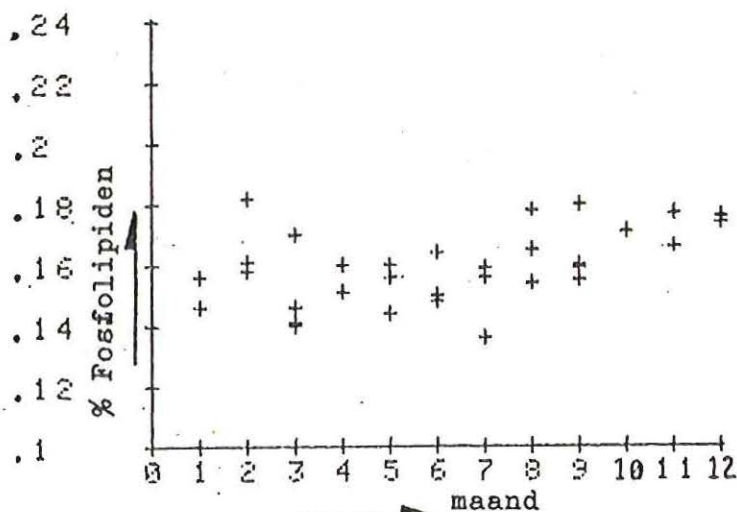
TABEL 1

Jaaroverzicht fosfolipidengehalte in Nederlandse magere melkpoeder

Productie datum 1981	fosfolipiden gehalte (%)		gemiddeld (%)
	duplo		
16-1	0,144	0,149	0,146
30-1	0,153	0,160	0,156
7-2	0,184	0,180	0,182
26-2	0,158	0,164	0,161
27-2	0,160	0,157	0,158
7-3	0,171	0,168	0,170
11-3	0,137	0,144	0,140
11-3	0,143	0,138	0,141
14-3	0,142	0,139	0,141
14-3	0,145	0,147	0,146
10-4	0,145	0,157	0,151
25-4	0,161	0,160	0,160
18-5	0,143	0,144	0,144
21-5	0,156	0,155	0,156
30-5	0,162	0,159	0,160
15-6	0,153	0,147	0,150
19-6	0,161	0,166	0,164
25-6	0,149	0,147	0,148
7-7	0,138	0,135	0,136
22-7	0,160	0,158	0,159
29-7	0,162	0,168	0,165
11-8	0,156	0,152	0,154
21-8	0,179	0,176	0,178
21-8	0,168	0,162	0,165
8-9	0,158	0,160	0,159
8-9	0,180	0,180	0,180
12-9	0,154	0,156	0,155
26-9	0,161	0,159	0,160
2-10	0,171	0,171	0,171
22-11	0,174	0,180	0,177
25-11	0,164	0,167	0,166
17-12	0,173	0,178	0,176
31-12	0,175	0,173	0,174

Figuur 3:

Jaaroverzicht van het fosfolipiden gehalte
van 33 Nederlandse magere melkpoeders.



4.2 Conclusie:

Het gemiddelde fosfolipiden gehalte van Nederlandse melkpoeder (N=33) is 0,159% met een standaarddeviatie van 0,0124%

Voorgesteld wordt om als bovengrens (norm) 0,21% te hanteren, waarbij 0,21 het rekenkundig afgerond gemiddelde is van een duplo bepaling.

V.B.

$$0,216 - 0,214 = 0,215 = 0,22\% \text{ (Boven de norm)}$$

$$0,215 - 0,213 = 0,214 = 0,21\% \text{ (Onder de norm)}$$

5. Invloed van koelen en roeren van rauwe melk op het fosfolipiden gehalte van magere melk

5.1. Proefopzet 1:

Uitgegaan is van rauwe verse melk (afkomstig van de proefboerderij de Ossenkamp).

Deze werd direkt na aankomst gemengd waarna een gedeelte met behulp van een schotelcentrifuge (foto 1 en 2) ontroomd werd tot een vetgehalte van 0,08%. Hierna werd van de magere melk het fosfolipiden- en vochtgehalte bepaald.

Van de overige melk werden 4 deelmonsters gemaakt welke onder gecontroleerde omstandigheden in een koelcel bij 4°C bewaard zijn.

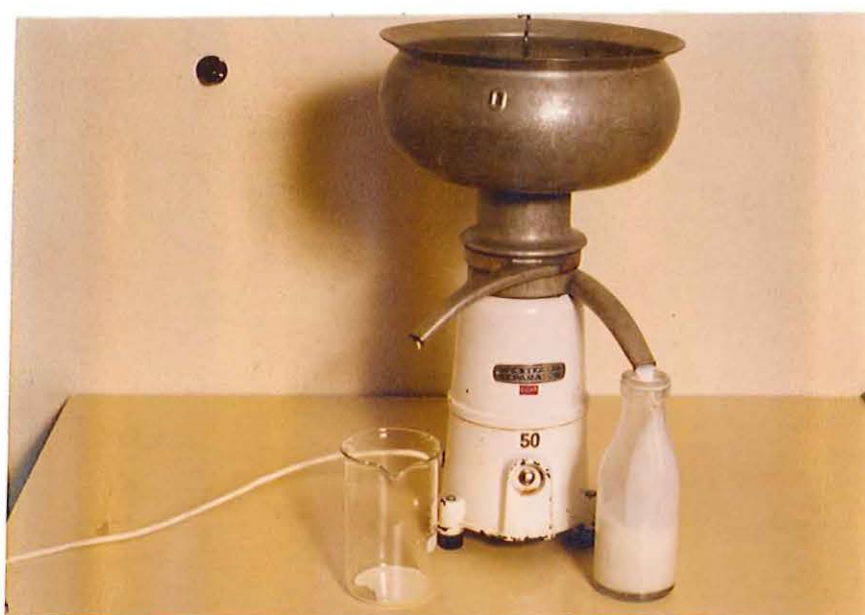
Telkens na 24 uur werd een monster opgewarmd tot 40°C en direct ontroomd met behulp van de schotel centrifuge.

De gemiddelde fosfolipiden gehalten van de bepalingen uitgevoerd in 4 voud en omgerekend in melkdroge stof zijn uitgezet tegen de tijd (figuur 6).

FOTO.1



FOTO.2



5.2 Proefopzet 2:

In proefopzet 2 is naast de invloed van koelen de invloed van discontinu roeren op het fosfolipiden gehalte van melk nagegaan. De opzet hiervan was de omstandigheden van de rijdende melkontvangstwagens en de omstandigheden van melkopslag op de fabriek zoveel mogelijk na te bootsen.

Hiertoe werd naast de omstandigheden zoals beschreven in proefopzet 1 de melk om de 2 uur, 15 minuten lang in beweging gebracht door een roerder (zie foto 3).

De gemiddelde fosfolipiden gehalten van de magere melk omgerekend in de melkdrogestof zijn weer uitgezet tegen de tijd (figuur 7).

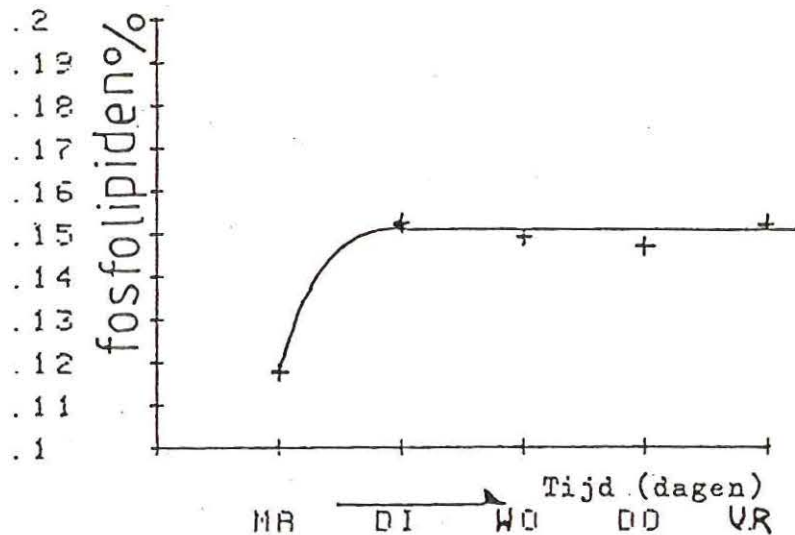
FOTO.3



5.3 Resultaten

Figuur 4

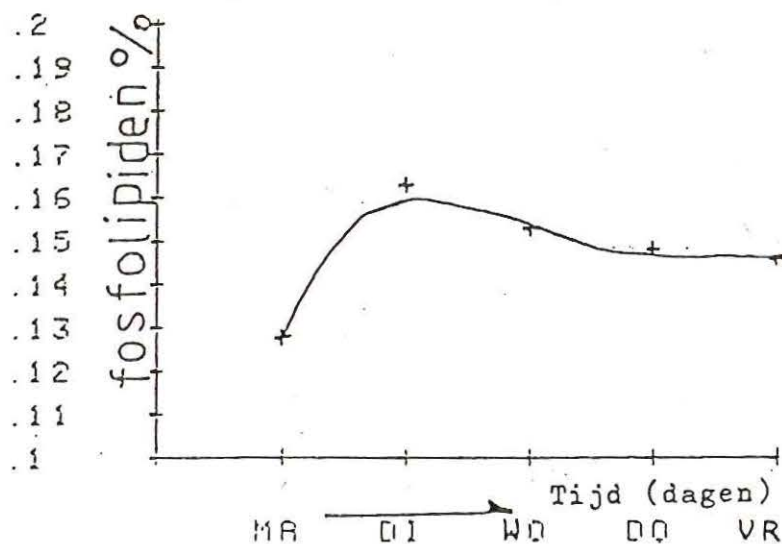
De invloed van koelen op het fosfolipiden-
gehalte van magere melk.



dag	gem. N=4 % fosfolipiden in droge stof
Ma	0,118
Di	0,152
Wo	0,149
Do	0,147
Vr	0,152

Figuur 5

De invloed van koelen en roeren op het
fosfolipidengehalte van magere melk.



dag	gem. N=4 % fosfolipiden in droge stof
Ma	0,128
Di	0,163
Wo	0,153
Do	0,148
Vr	0,146

5.4. Conclusie analyse resultaten proefopzet 1 en 2

Er lijkt inderdaad sprake te zijn van een verhogend effect door koelen op het fosfolipiden gehalte in melk.

Na 24 uur koelen blijft het fosfolipiden gehalte in melk echter vrij stabiel. Waarschijnlijk heeft zich dan een evenwicht ingesteld tussen de vetbolletjes membranen en de plasmafase.

Door naast koelen van de melk discontinu te roeren treedt een zelfde verhogend effect op. Na 24 uur stelt zich weer - zij het iets langzamer dan zonder discontinu roeren - een evenwicht in.

Het fosfolipiden gehalte van gekoelde en/of discontinu geroerde monsters magere melk (gemiddelde van de 2e t/m 5e dag) komt - omgerekend in de droge stof - goed overeen met het gemiddelde gehalte aan fosfolipiden bepaald in 33 monsters Nederlandse magere melkpoeder (0,151-0,159%).

6. Discussie/conclusie

Het gemiddeld fosfolipiden gehalte in Nederlandse magere melkpoeders van 0,16% komt niet overeen met het gemiddelde fosfolipiden gehalte bepaald in 22 monsters magere melkpoeder van Nederlandse herkomst, geproduceerd in 1976 (0,10% - 0,15% gemiddeld 0,12%).

Dit verschil lijkt echter veroorzaakt doordat in de 2e helft van de zeventiger jaren massaal de koeltank zijn intrede heeft gedaan.

Immers het verschil tussen het fosfolipiden gehalte in niet gekoelde magere melk en gekoelde magere melk van 0,034 komt vrij goed overeen met het verschil tussen de gemiddelde waarde bepaald in 1976 en 1982 van 0,04%.

Derhalve lijkt de veronderstelling, dat het fosfolipiden gehalte van magere melkpoeder door koelen en/of discontinu roeren wordt verhoogd, juist, hetgeen bevestigd wordt door onderzoek resultaten van de Landbouw Hogeschool; vakgroep levensmiddelen technologie o.l.v. Prof. Dr. P. Walstra (nog niet gepubliceerd).

Gelet op de verschil van het fosfolipiden gehalte in magere melkpoeder en die van (zoete) karnemelkpoeders (1,07 - 2,0% gemiddeld 1,2%) kan gesteld worden dat het fosfolipiden gehalte gebruikt kan worden als analytisch kengetal voor het aantonen van (zoete) karnemelk (poeder) in magere melk (poeder).

Gezien de spreiding van de normaalwaarde van het fosfolipiden gehalte in magere melkpoeder (0,14% - 0,18%) en die van (zoete) karnemelkpoeder (0,8% - 2,0% gemiddeld 1,2%) kan bijmenging van 10% (zoete) karnemelk(poeder) aan magere melk(poeder) in alle gevallen aangetoond worden, terwijl in circa 10% van de gevallen 2% nog aangetoond kan worden.

Literatuur

1. P. Walstra en M.C. van der Haven. Melkkunde, Inleiding in samenstelling, structuur en eigenschappen van melk. Vakgroep Levensmiddelen-technologie. LH Wageningen.
2. H. Mulder and P. Walstra. The milk fat globule, Wageningen (1974).
3. L.M.G. Lankveld. Zuivelzicht 32-33 (1980) 678.
4. P. Walstra en J.J. de Graaf. Neth. Milk Dairy J. 16 (1962) 283.