

Beitrag zur Messung der Fettperoxyde mit der Ferrithiozyanatmethode

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Rudolf Walser
dipl. Ing.-Agr.
von Wolfhalden (App. A.Rh.)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Zollikofer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Deuel

V. Zusammenfassung

1. Ein grosser Teil der Arbeit diente der Überprüfung der Ferrithiozyanatmethode. Soweit die Ergebnisse die Arbeitstechnik bestimmen, sind diese in der ausführlichen, modifizierten Arbeitsvorschrift in Abschnitt II. J. berücksichtigt.
2. Der lineare Bereich, innerhalb welchem die Reaktion exakt stöchiometrisch verläuft, erstreckt sich bei der Prüfung mit Wasserstoffsperoxyd bis zu einem Eh-Wert von 70—80, entsprechend einer Sauerstoffmenge von 7—8 γ in 20 ccm Benzol-Methanollösung. Die Versuche mit fischiger Butter zeigen, dass der lineare Bereich bei Anwesenheit von Fett merkwürdigerweise grösser ist, indem er in allen Fällen bis zu einem Eh-Wert von 100 bis 110, entsprechend einer Sauerstoffmenge von 10,4 bis 11,4 γ in 20 ccm Benzol-Methanollösung, reicht.
3. Die durch 20 Messungen festgelegte Ferrieisen-Eichlinie ergab für die Berechnung der einem gemessenen Eh-Wert entsprechenden Fe \cdots -Menge in γ die Formel:

$$x_E = \frac{y}{1,3865} + 0,481 \quad \begin{array}{l} x_E = \text{Fe}\cdots\text{-Menge in } \gamma \\ y = \text{gemessener Eh-Wert} \end{array}$$

Für die Anwendung der Formel bestehen indessen folgende Einschränkungen:

Die Reagenzienkonzentration in der messfertigen Lösung muss für FeCl_2 $8,36 \times 10^{-4}$ Mol und für NH_4CNS $1,97 \times 10^{-2}$ Mol betragen.

Der Reagenzienblindwert muss sehr sorgfältig, allenfalls durch eine Doppelprobe, ermittelt werden.

Der gemessene Eh-Wert muss dem linearen Bereich angehören und soll mindestens 8—10 betragen.

Bei niederoxydierten Fetten oder Ölen, bei denen der gemessene Eh-Wert trotz möglichst grosser Fettvorlage nicht 8—10 ausmacht, müssen zwei bis drei verschieden konzentrierte Proben desselben Materials gemessen werden. Aus den drei Messwerten wird alsdann der Richtungstangens der Probegeraden bestimmt. Mit Hilfe des Quotienten

$$\frac{\text{Richtungstangens der Probegeraden}}{1,3865}$$

lässt sich die einem gemessenen Eh-Wert entsprechende Fe \cdots -Menge in γ , unabhängig vom allfälligen x-Achsenabschnitt der Probegeraden, nach der Formel

$$\gamma \text{ Fe}\cdots = \frac{mP}{1,3865} \cdot x_P \text{ berechnen.}$$

mP = Richtungstangens der Probegeraden
x_p = Anzahl Gewichts- oder Volumeneinheiten
der Probelösung.

4. Bei der Prüfung von reinen Fetten und Wasserstoffsperoxyd führte eine Warmwasserbad-Behandlung in allen Fällen zur vollen Ferrithiozyanätsbildung. Bei Benzoylperoxyd konnte dagegen die Farbbildung durch längere Wärmebehandlung gesteigert werden. Dennoch gelang es bei diesem nicht, die vorgelegten Sauerstoffmengen wiederzufinden.
5. Zur Prüfung des Oxydationswiderstandes von Milch und Rahm wurde eine spezielle Apparatur gebaut. Die Oxydationsbeschleunigung erfolgte durch Licht in Gegenwart von Luft.
6. Bei Temperaturen von -20 bis -6° C und im Dunkeln kann die autoxydative Kettenreaktion und die damit verbundene weitere Peroxydentwicklung für mindestens 4 bis 5 Tage verhindert werden.
7. Aus den Versuchen mit Einzelgemelken geht hervor, dass ausser den Einflüssen von der Fütterungsseite her das Laktationsstadium für den Oxydationswiderstand der Milch von nicht geringer Bedeutung ist. Die neumelke Milch widersteht der Oxydation bei Gegenwart von Luft und Licht bedeutend weniger als die altemelke Milch.
8. Das Aufkochen der Milch schwächt den Oxydationswiderstand mehr als die Dauerpasteurisation.
9. Nur relativ tiefe Temperaturen (0 bis 15° C) sichern bei Gegenwart von Luft und Licht einen ungestörten Peroxydaufbau.
10. Nicht nur die Konzentration des Kupfers, sondern auch die Umgebungstemperatur ist entscheidend für seine Wirkungsweise im Peroxydauf- und -abbau-Geschehen.
11. Ein Zusatz von 105 mg l-Ascorbinsäure zu 1,5 Liter Milch hemmt — gleichgültig, ob Kupfer anwesend ist oder nicht — bei Gegenwart von Licht und Luft die Fettoxydation in Milch nicht. Eine gleich grosse Aethylgallatmenge hindert die Oxydation in beiden Fällen deutlich.
12. Die mit Hilfe eines Alfa-Laval-Plattenapparates durchgeführten Pasteurisationsversuche zeigten weder in Milch noch in Rahm eine durch die höhere Temperatur bedingte Antioxydantienbildung, die bei Gegenwart von Luft und Licht wirksam gewesen wäre. Der Oxydationswiderstand von Milch und Rahm wurde im Gegenteil geringer.
13. Die Homogenisation hemmte die Fettoxydation in Milch und Rahm bei Gegenwart von Licht und Luft sehr deutlich.
14. Versuche mit roher, pasteurisierter und uperisierter Milch zeigten den sehr hohen Oxydationswiderstand der rohen Milch. Er wird durch die Pasteurisation stark geschwächt. Die Uperisation vermindert ihn be-

deutend weniger. Es ist nicht abgeklärt, ob die günstigere Wirkung der letzteren nur auf der durch die Uperisation bedingten, weitgehenden Homogenisation der Milch, oder zudem auf einer zusätzlichen Antioxydantienbildung beruht.

15. Viele anlässlich der Prüfung des Oxydationswiderstandes von Milch- und Rahmproben vorgenommene Degustationen zeigten, dass die mit der Ferrithiozyanat-Methode gemessenen Werte gut mit den Sinneswahrnehmungen übereinstimmten.