

*Aus dem Institut für Milchwirtschaftliche Technologie der  
Agrotechnischen Akademie in Olsztyn (Polen)*

## **Veränderungen der SH-Gruppen in erhitzter Milch und deren Einfluß auf die Redox-Eigenschaften von Milch und Milchpulver**

*J. Kisza und W. Rotkiewicz*

Mit 8 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 27. Mai 1974)

Die Erhitzung von Milch gehört zu den technologischen Grundmaßnahmen, die bei der Herstellung von Milcherzeugnissen Anwendung finden. Durch die Maßnahme werden jedoch wesentliche Veränderungen in den einzelnen Milchbestandteilen verursacht, die besonders deutlich in Eiweißstoffen zum Vorschein kommen und deren Intensitätsgrad hauptsächlich von der Temperatur und Erhitzungsdauer abhängt. Die in der Konformität und der sekundären Struktur der Eiweißkörper eingetretenen Veränderungen können die Qualität und die Haltbarkeit der fertigen Milcherzeugnisse beträchtlich beeinflussen.

Während der Milcherhitzung werden auf einer gewissen strukturalen Veränderungsstufe der nativen Eiweißstoffe chemisch aktive SH-Gruppen aufgeschlossen, die im Rohmilcheiweiß maskiert vorkommen.

Es gibt in der Literatur viele Arbeiten, die den SH-Gruppen in Milch und Milcherzeugnissen gewidmet sind (3, 8, 17, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 28). Aber oft werden die Unterschiede in den Ergebnissen der beschriebenen Untersuchungen beobachtet. Interessant sind die Untersuchungen von Pofahl und Vakaleris (26), die sich mit dem Gehalt an SH- und SS-Gruppen in Milch beschäftigen. Sie geben an, daß sowohl Rohmilch als auch natives Molkeneiweiß beträchtliche Mengen SH-Gruppen enthalten, der Erhitzungsprozeß (85° C – 10 min) nur um etwa 20% in isoliertem Molkeneiweiß steigert, dagegen in Magermilch doppelt soviel.

Es wird allgemein angenommen, daß die Aufschließung der SH-Gruppen, die bei der Erhitzung der Milch eintritt, eine wesentliche Zunahme der antioxydativen Eigenschaften von Milch und Milcherzeugnissen nach sich zieht. In der erhitzten Milch beobachtet man eine Verringerung des Oxydations-Reduktionspotentials, was mit der Aufschließung der SH-Gruppen sowie mit Entstehung von starken Reduktionen verbunden sein kann.

Harland und Mitarb. (15) berichten, daß die aufgeschlossenen SH-Gruppen das Oxydations-Reduktionspotential der Milch herabsetzen – ein Umstand, der sich günstig auf das Verhalten anderer Reduktionsstoffe, unter anderen auch der Ascorbinsäure, auswirkt. Ähnliche Berichte zitieren auch andere Verfasser (6, 9, 19, 24).

Ganz anders wird diese Abhängigkeit von Kiermeier und Petz (22) gedeutet, nämlich daß die Ascorbinsäure den Oxydationsvorgang der SH-Gruppen hemmt, indem sie die Aktivität der Thioloxydase herabsetzt.

Untersuchungen, die von Chuchlowa (8) und Domalewska und Mitarb. (13) über den Einfluß verschiedener Erhitzungssysteme auf den Gehalt an SH-Gruppen und das Reduktionssystem von Rahm durchgeführt wurden, haben ergeben, daß mit erhöhter Hitzebehandlung die Reduktivität der Eiweißstoffe und des ganzen Systems zunimmt. Bei Temperaturen unter 100° C ist diese Zunahme verhältnismäßig gering, aber bei höherer Temperatur (115° C) ist die Zunahmetendenz sehr deutlich.

Die Analyse der Ergebnisse, die bisher erzielt worden sind, läßt keine deutlich erkennbare Abhängigkeit zwischen dem SH-Gruppen-Gehalt und der Reduktionskraft der Milch feststellen. Darum verfolgen nachstehend beschriebene Untersuchungen folgenden Zweck:

1. Veränderungen im Thiolgruppengehalt bei erhitzter Milch im Zusammenhang mit der Hitzedenaturierung von  $\beta$ -Laktoglobulin und Einfluß von SH-Gruppen auf die Reduktionseigenschaften der Milch.
2. Reduktionsantioxydative Eigenschaften von SH-Gruppen in Vollmilchpulver.

### Material und Methodik

Auf der ersten Versuchsstufe wurde der SH-Gruppen-Gehalt in Magermilch bestimmt, die bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedener Zeit erhitzt wurde. Die Sammelmilchproben stammten von einer Herde gesunder und normal gefütterter Kühe. Die Milcherhitzung wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: a) angewandte Temperaturen: 65° C, 75° C, 80° C, 90° C und 95° C; b) Wirkungsdauer: 15 sec, 1,5, 15 und 30 min.

Die Milcherhitzung erfolgte in einem speziell dafür vorgesehenen Gefäß, mit Verschuß und einem Thermometer ausgestattet. Milchproben wurden bis zu einer Temperatur in einem Wasserbad und anschließend für eine bestimmte Zeit in einem Ultrathermostat gehalten und danach bis 20° C schnell abgekühlt. Hierauf wurden die SH-Gruppen in der Milch bestimmt, und gleichzeitig wurde in dem erhaltenen Serum der undenaturierte  $\beta$ -Laktoglobulinanteil mittels der Papierelektrophorese ermittelt.

In dem zweiten Teil der Untersuchungen wurden die Veränderungen von SH-Gruppen im Zusammenhang mit den Reduktionseigenschaften der Milch bei der Hitzebehandlung in Magermilch beobachtet.

Um den Unterschied zwischen dem Niveau der SH-Gruppen und dem Eiweißgehalt zu bestimmen, gab man zur Milch folgende Zusätze:

1. reduzierte Form von Glutathion (0,1 mmol/l, BDH)
2.  $\beta$ -Laktoglobulin (2,7 g/l)
3. Molkeneiweiß (5 g/l)

Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß wurden der Milch ausschließlich vor der Erhitzung zugegeben.

Die Hitzebehandlung wurde unter Laborverhältnissen nach dem folgenden Schema durchgeführt:

- a) angewandte Temperaturen: 75, 90 und 105° C
- b) Wirkungsdauer: 15 sec, 1,5 und 15 min.

Die Milcherhitzung in einer Temperatur von 105° C wurde grundsätzlich in einem speziellen Druckbehälter durchgeführt. Die Milchproben wurden bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt, eine bestimmte Zeitdauer bei dieser Temperatur gehalten und sofort abgekühlt und anschließend der SH-Gruppen-Gehalt und die Ferricyanid-Reduktionskraft bestimmt.

Das  $\beta$ -Laktoglobulin wurde nach *Aschaffenburg* und *Drevry* (1) zubereitet, gefriergetrocknet und in dieser Form der Milch zugegeben. Dagegen wurde das nach dem von *Jacyk* und Mitarb. (18) entwickelten Verfahren hergestellte Molkeniweiß der nicht getrockneten Milch zugesetzt.

In dem letzten Versuchsteil wurden antioxydative Eigenschaften von SH-Gruppen untersucht, wobei die Veränderungen der Reduktionseigenschaften im Vollmilchpulver berücksichtigt wurden. Um den SH-Gruppen-Gehalt und Reduktionseigenschaften zu differenzieren, wurden der Milch folgende Verringerungen zugesetzt:

1. reduzierte Form von Glutathion (0,1 mmol/l)
2.  $\beta$ -Laktoglobulin (3 g/l)
3. Molkeniweiß (26 g/l)

Die obengenannten Zusätze wurden in die kondensierte Milch eingeführt, die nach sorgfältiger Rührung in dem Zerstäubungsturm getrocknet wurden. Das erhaltene Milchpulver wurde gekühlt und dann in Polyäthylensäckchen zu je 250 g abgepackt. Die Proben wurden 6 Monate bei 15–18° C und relativer Luftfeuchtigkeit von 75 % aufbewahrt.

Vor der Bestimmung des SH-Gruppen-Gehaltes und der Reduktionskraft wurde die Milch in einem Anhydro-Zweistufendämpfer bei 75–40° C konden-

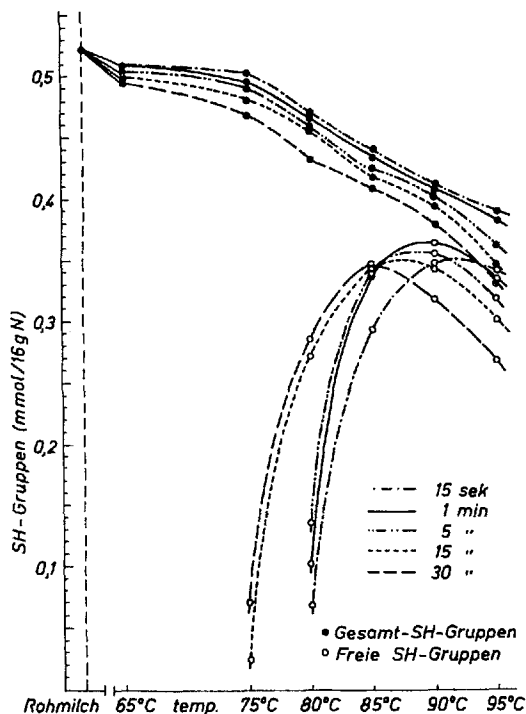


Abb. 1. Gehaltsveränderungen der SH-Gruppen bei der Hitzebehandlung von Magermilch.

siert, das Milchpulver aber in einem Anhydro-Zerstäubungsturm getrocknet (Ansauglufttemperatur 160° C). Die Bestimmung des SH-Gruppen-Gehalts erfolgte nach der von uns modifizierten Methode von *Lyster* (23, 25), die der Reduktionseigenschaften aber nach dem Ferrizyanidverfahren. Außerdem wurden im Milchpulver der Gehalt an Grundkomponenten, der Wert und der potentielle Säuregrad der regenerierten Milch nach dem von *Budstawski* entwickelten Verfahren bestimmt (4). Die Löslichkeit und die Benetzbarkeit wurden nach dem von *Dąbrowska* (11, 12) beschriebenen Verfahren und das spezifische Gewicht, das Schüttgewicht und der Zwischenkörnerluftgehalt nach *Beckett* und Mitarb. ermittelt (2). Es wurde auch eine Sinnenprüfung durchgeführt.

Im Fett, das nach der Methode von *Grenbank* und *Palansch* (14) und von *Zmarlicki* (31) extrahiert wurde, erfolgte die Bestimmung des Peroxidgehaltes nach *Damicz* und Mitarb. (10) und die von Carbonylverbindungen mittels des spektralphotometrischen Verfahrens nach *Chipault* und Mitarb. (5), das ausführlich von *Budstawski* beschrieben worden ist. Die Analysen wurden im frischen Milchpulver und nach 40, 90 und 180 Tagen Lagerung durchgeführt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1–8 und in Tab. 1–2 zusammengestellt. In Rohmilch wurden keine freien SH-Gruppen festgestellt, und deren meßbare Mengen kamen erst dann zum Vorschein, wenn die Milch während 15 min bei 75° C erhitzt wurde (Abb. 1). Der höchste Gehalt an SH-Gruppen wurde in der Milch festgestellt, die 1 min bei 90° C erhitzt wurde. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man feststellen, daß eine Temperatur von 90° C für die Entstehung freier SH-Gruppen in erhitzter Milch während 15 sec, 1 min und 5 min als optimal gilt. In der bei 85° C erhitzten Milch wurde der höchste SH-Gruppengehalt erst nach 15

Tab. 1. Physikalchemische Charakteristik des frischen Milchpulvers, dem Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß zugesetzt wurden.

Bestimmungsart	Versuchsart	Kontrollprobe	Probe mit zugesetztem SH-Glutathion	Probe mit zugesetztem $\beta$ -Laktoglobulin	Probe mit zugesetztem Molkeneiweiß
Säuregrad	pH	6,65	6,63	6,68	6,60
	°SH	7,18	7,20	7,40	8,58
Wassergehalt	%	2,47	2,41	2,26	2,58
Fettgehalt	% in T.M.	25,70	25,70	25,40	24,3
Laktosegehalt	% in T.M.	41,20	40,72	38,33	33,55
Eiweißgehalt	% in T.M.	27,38	27,40	30,00	36,64
Aschengehalt	% in T.M.	6,45	6,47	6,38	5,41
Löslichkeit	%	96,1	96,20	96,5	89,90
Benetzbarkeit nach <i>Radem-Dijk</i>	%	19,5	22,15	21,25	16,5
Spez. Gewicht	g/cm <sup>3</sup>	1,070	1,062	0,988	0,887
Schüttgewicht	g/cm <sup>3</sup>	0,623	0,614	0,553	0,435
Zwischenkörnerluftgehalt	%	43,30	45,45	46,50	44,90

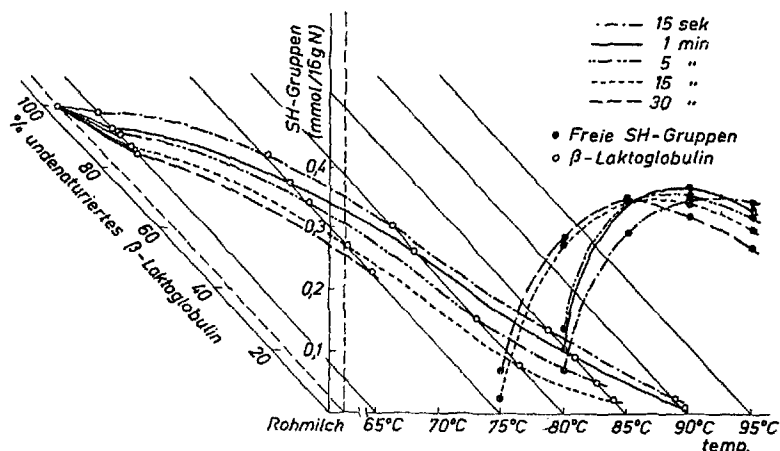


Abb. 2. Inhaltsveränderungen der freien SH-Gruppen und des undenaturierten  $\beta$ -Laktoglobulins während der Hitzebehandlung von Magermilch.

und 30 min nachgewiesen. Bei Temperaturen, die höher als die Optimaltemperaturen waren, wurde für die freien SH-Gruppen eine fallende Tendenz beobachtet, und die Intensivität dieses Vorganges hing von der Temperaturhöhe und deren Wirkungsdauer ab.

Es wurde auch festgestellt, daß während der Erhitzung die Gesamtmenge der SH-Gruppen systematisch abnahm. Bei den niedrigen Temperaturen waren diese Veränderungen unbedeutend, aber bei den höheren (von 75° C ab) wurden sie deutlicher.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann festgestellt werden, daß die intensive Zunahme der SH-Gruppen mit dem Denaturierungsgrad von  $\beta$ -Laktoglobulin korreliert (Abb. 2). Die höchste Menge der freien SH-Gruppen wurde bei der fast völligen Denaturierung von  $\beta$ -Laktoglobulin festgestellt (98%). Trotzdem kamen noch 13% der gesamten SH-Gruppen in maskierter Form vor. Diese Erscheinung kann durch die Veränderungen verursacht werden, die in denaturiertem Molkenprotein und besonders im Laktoglobulin eintreten und zur Wiedermaskierung einer gewissen Menge der freien SH-Gruppen führen. Es ist auch möglich, daß eine Anzahl von SH-Gruppen bei der Hitzedenaturierung von Laktoglobulin nicht aufgeschlossen wird.

Die Reduktionseigenschaften der erhitzten Milch nahmen anfangs etwas ab, steigerten sich aber, als die Hitzebehandlungsverhältnisse verschärft wurden (Abb. 3). Bei den Temperaturen unterhalb 100° C war diese Steigerung gering, bei höheren Temperaturen wurde sie aber heftiger. Die geringe Zunahme der Reduktionseigenschaften bei den Temperaturen unterhalb 100° C konnte durch die Oxydierung von instabilen reduzierenden Substanzen, darunter SH-Gruppen, verursacht werden. Diese Annahme wird durch die Befunde von Harland und Mitarb. (15) sowie auch von Higginbottom bekräftigt (16).

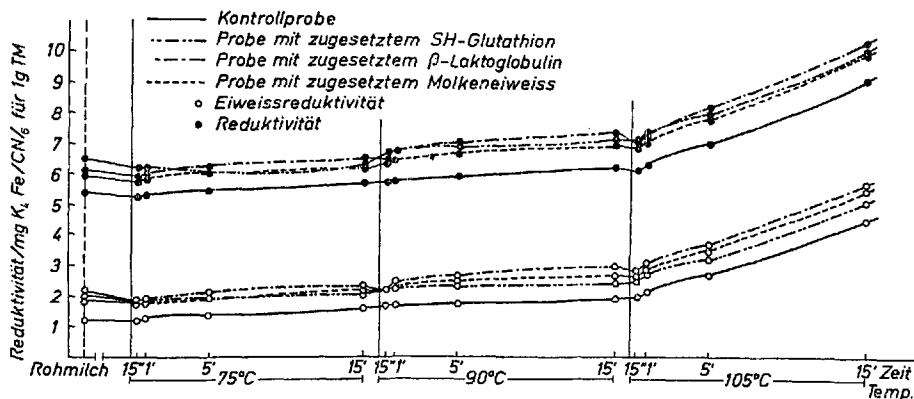


Abb. 3. Veränderungen der Reduktionseigenschaften der mit Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß versetzten Magermilch während der Hitzebehandlung.

Die freien SH-Gruppen üben zweifellos einen Einfluß auf die Zunahme der Reaktionseigenschaften der Milch aus, was aus den SH-Gruppenhaltigen Verbindungen und besonders den mit Glutathion versetzten Milchproben ersichtlich war. Es muß aber festgestellt werden, daß die Anwesenheit von SH-Gruppen nur einer von mehreren Faktoren ist, die die Reaktionseigenschaften der erhitzten Milch beeinflussen. Zum Beispiel konnte der doppelt erhöhte Gehalt der freien SH-Gruppen in den mit Glutathion versetzten Proben die Reduktionskraft nur um etwa 20% erhöhen. Es besteht demnach keine ersichtliche Abhängigkeit zwischen dem SH-Gruppengehalt der Milch und deren Reduktionskraft. Besonders kommt das in den Proben zum Vorschein, die bei 105° C erhitzt werden,

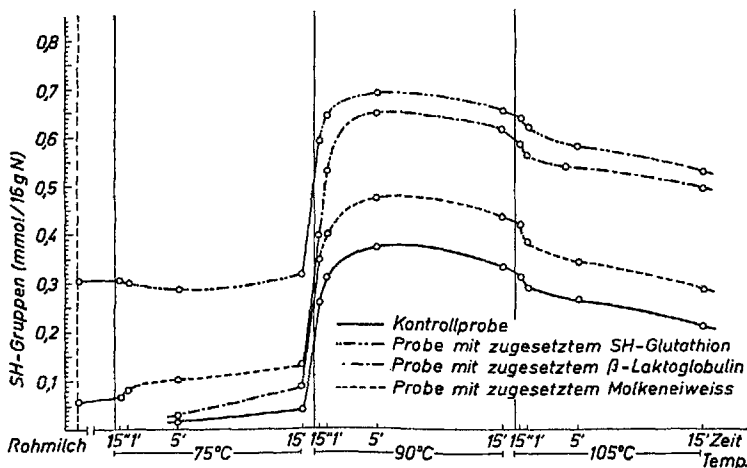


Abb. 4. Gehaltsveränderungen der freien SH-Gruppen während der Hitzebehandlung der Magermilch, der Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß zugegeben wurde.

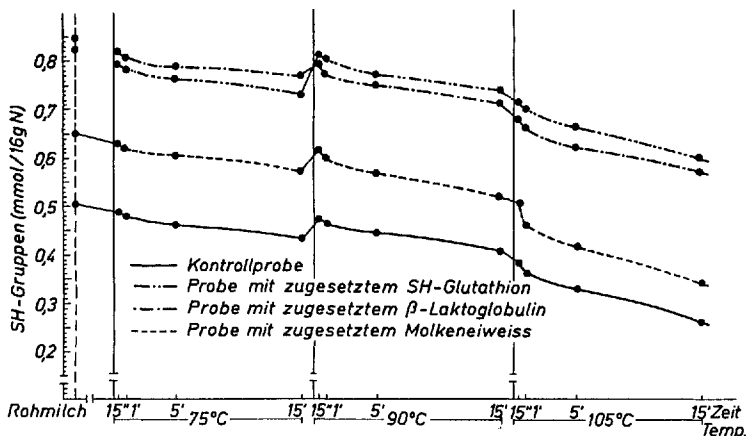


Abb. 5. Gehaltsveränderungen von Gesamt-SH-Gruppen während der Hitzebehandlung der Magermilch, der Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkenkneis zugegeben wurde.

wo der Gesamtgehalt der SH-Gruppen und der freie SH-Gruppen-Gehalt abnimmt, während die Reduktionskraft entscheidend ansteigt.

Aus der in Abb. 3, 4 und 5 dargestellten Kurvenanalyse geht hervor, daß die Eiweißkörper und die in ihnen beziehungsweise in ihrer Anwesenheit vor sich gehenden Veränderungen einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung von Reduktionseigenschaften in der Milch während ihrer Erhitzung (besonders in höheren Temperaturen) ausüben. Zu ähnlichen Folgerungen kommt auch *Chuchlowa* (8) in ihren Untersuchungen. Aus den Untersuchungen von *Crove* und Mitarb. (9) geht hervor, daß die Verbindung von Eiweiß mit Laktose einen entscheidenden Einfluß auf die Reduktionskraft der Milch während ihrer Erhitzung ausüben. *Zadow* (29, 30) berichtet aber, daß die Steigerung der Reduktionskraft von der Menge Hydroxymethylfurfural, das bei der Erhitzung entsteht, abhängig ist. Ähnliche Ergebnisse melden *Samuelsson* und *Nielsen* (27).

Analysiert man die Ergebnisse dieses Versuchsteiles, so kommt man zur Schlußfolgerung, daß die bestimmten Veränderungen der SH-Gruppen und die Reduktionseigenschaften der Milch als Hinweis betrachtet werden können, der über die Verhältnisse der Hitzebehandlung und über die Veränderungen in Milchkomponenten Auskunft gibt. Für den technologischen Prozeß der Milchpulverherstellung ist es wichtig, die Veränderungen in der Anordnung von SH-Gruppen und in Reduktionseigenschaften kennenzulernen, was zu erhöhter Qualität und Haltbarkeit von Milchpulver beitragen kann.

In diesem Teil der Untersuchungen wurde der Einfluß von SH-Gruppen auf die antioxydant-reduzierenden Eigenschaften des Vollmilchpulvers verfolgt.

In der Milch, die vor der Trocknung kondensiert wurde, stieg die Menge der freien SH-Gruppen in der Probe mit einer Zugabe von Glutathion fast doppelt so hoch an, während in Proben, die  $\beta$ -Laktoglobulin

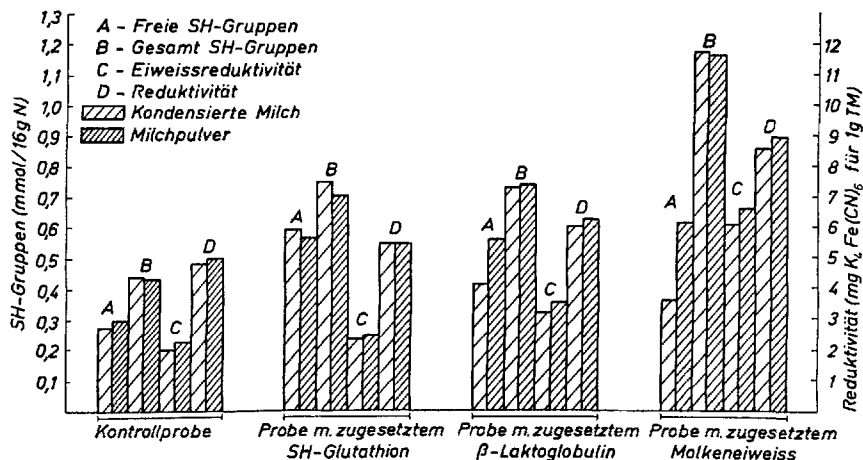


Abb. 6. SH-Gruppen-Gehalt und das Gestalten von Reduktionseigenschaften in kondensierter Milch (vor der Trocknung) und in frischem Milchpulver.

und Molkeneiweiß enthielten, dieser Zuwachs deutlich niedriger war (Abb. 6). Nach der Trocknung wurde aber festgestellt, daß das mit Glutathion versetzte Milchpulver im Vergleich zu denen, die in der kondensierten Milch vorkommen, etwas weniger freie SH-Gruppen enthielt. Diese Erscheinung konnte durch die Oxydierung einer gewissen Menge der freien SH-Gruppen verursacht werden.

In den Proben dagegen, die mit  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß versetzt worden waren, wurde festgestellt, daß der Gehalt an freien SH-Gruppen im Milchpulver im Vergleich zu deren Menge in der Kondensmilch wesentlich zunahm. Daraus könnte gefolgert werden, daß während des Zerstäubens und des Trocknens auf Grund von strukturellen Veränderungen des Eiweißes weitere SH-Gruppen freigemacht werden. In Proben von Milchpulver aus Kondensmilch mit einer größeren Anzahl von maskierten SH-Gruppen wurde ein größeres Anwachsen von freien SH-Gruppen-Formen festgestellt. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, daß gewisse Mengen der freien SH-Gruppen unter dem Einfluß von anderen Faktoren entstehen könnten, wie z. B. durch die Zentrifugalkraft, die bei dem Zerstäuben auf die Kondensmilch wirkt. Die Gesamtmenge der SH-Gruppen wies eine Abnahmetendenz während des Trocknungsvorganges auf.

Die der Kondensmilch zugesetzten SH-Gruppen-haltigen Verbindungen (Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin, Molkeneiweiß) förderten die Erhöhung ihrer Reduktionskraft. Durch die Glutathionzugabe wurde sowohl die Reduktionskraft von Eiweiß als auch die von Plasma erhöht, während das zugesetzte  $\beta$ -Laktoglobulin und das Molkeneiweiß nur die Reduktionskraft von Eiweißverbindungen erhöhten. Der Trocknungsvorgang erhöhte ebenfalls die Reduktionskraft des Milchpulvers.

Das erhaltene Milchpulver wies eine wesentliche Differenzierung in SH-Gruppen-Gehalt und Reduktionseigenschaften auf. Diese Differenzierung war von grundlegender Bedeutung für die Untersuchungen, welchen Ein-



Tab. 2. Sinnesprüfungseigenschaften des Milchpulvers, dem Glutathion,  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß zugegeben wurden

Aufbewahrungs- zeit des Milchpulvers (Tage)	Versuchsart	Aussehen	Farbe	Geschmack und Geruch der wiederhergestellten Milch
Frisches Milchpulver	Kontrollprobe	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
	Probe mit zugesetztem SH-Glutathion	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
	Probe mit zugesetztem $\beta$ -Laktoglobulin	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
	Probe mit zugesetztem Molkeneiweiß	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	leicht wahrnehm- barer fremder Nachgeschmack und Geruch
	Kontrollprobe	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
40	Probe mit zugesetztem SH-Glutathion	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
	Probe mit zugesetztem $\beta$ -Laktoglobulin	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
	Probe mit zugesetztem Molkeneiweiß	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	leicht wahrnehm- barer fremder Nachgeschmack und Geruch
	Kontrollprobe	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch

Kontrollprobe	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
Probe mit zugesetztem SH-Glutathion	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
Probe mit zugesetztem $\beta$ -Laktoglobulin	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
Probe mit zugesetztem Molkeneiweiß	leicht klumpig	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	leicht wahrnehm- barer fremder Nachgeschmack und Geruch
Kontrollprobe	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	Geschmack mit wahrnehmbarer Ranzigkeit
Probe mit zugesetztem SH-Glutathion	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
Probe mit zugesetztem $\beta$ -Laktoglobulin	rieselfähig, fein zerstäubt	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	eigenartig für pasteurisierte Milch
Probe mit zugesetztem Molkeneiweiß	offensichtlich klumpig	einheitlich weiß mit leichtem Cremeton	leicht wahrnehm- barer fremder Nachgeschmack und Geruch

fluß die SH-Gruppen und Reduktionseigenschaften auf die oxydative Veränderungen im Milchpulverfett während der Aufbewahrung ausüben.

Die organoleptischen Prüfungen lassen erkennen, daß einzelne Produkte frischen Pulvers den Normansprüchen für Frischerzeugnisse entsprachen. Nur in einer Probe mit Zugabe von Molkeneiweiß wurde ein leicht wahrzunehmender fremder Nachgeschmack festgestellt (Tab. 2).

Der aktive Säuregrad der regenerierten Milch in allen Proben von Mischpulver hielt sich fast auf demselben Niveau. Etwas höher war der titrierte Säuregrad der regenerierten Milch in den Proben von Milchpulver, die eine Zugabe von  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß verursacht durch einen höheren Gehalt an Eiweiß eben dieser Proben. Einige Verschiedenheiten wurden auch in physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Arten der untersuchten Milchpulverproben festgestellt. Die niedrigste Löslichkeit wurde im Milchpulver mit der Molkeneiweißzugabe festgestellt, was durch die unumkehrbaren Veränderungen im Molken-eiweiß verursacht werden kann.

Die Ergebnisse für die Benetzbarkeit des Milchpulvers, dem Glutathion und  $\beta$ -Laktoglobulin zugesetzt wurde, sowie auch die der Leerprobe waren annähernd gleich, während die Probe mit dem zugegebenen Molkeneiweiß eine niedrigere Benetzbarkeit aufwies.

Das spezifische Schüttgewicht des mit den Zusätzen vorbereiteten Milchpulvers war etwas niedriger als das der Kontrollprobe. Das gilt besonders für die Proben, denen  $\beta$ -Laktoglobulin und Molkeneiweiß zugegeben wurden. In dem Zwischenkornluftgehalt wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen verschiedenen Milchpulverarten festgestellt.

Die nach 40 und 90 Tagen durchgeführte Sinnenprüfung der Milchpulverproben wies keine deutlichen Veränderungen aus, augenfälligere Veränderungen im Aussehen des Milchpulvers wurden erst nach 180 Tagen beobachtet, besonders in der Probe, welcher Molkeneiweiß zugesetzt worden war. Die Farbe aller Proben blieb während der Aufbewahrung unverändert. Der Geruch und Geschmack zeigten in den Milchpulverproben, denen SH-Gruppen-haltige Verbindungen zugesetzt worden waren, keine deutlichen Veränderungen, nur in der Kontrollprobe trat ein ganz deutlich wahrnehmbarer ranziger Nachgeschmack nach 180 Tagen Aufbewahrung auf.

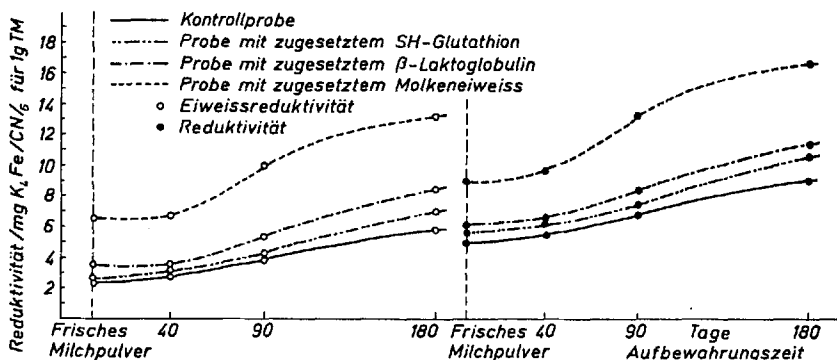


Abb. 7. Reduktionskraftveränderungen von Milchpulver bei der Aufbewahrung.

Die zunehmende Reduktionskraft wurde während der Aufbewahrung in sämtlichen Milchpulverproben nachgewiesen. Aus dem in Abb. 7 dargestellten Kurvenverlauf geht hervor, daß die zunehmende Gesamtreduktionskraft hauptsächlich durch die Zunahme der Eiweißreduktionskraft verursacht wurde. Ähnlich wie im Frischpulver wurde die niedrigste Reduktionskraft in der Kontrollprobe, die höchste aber in der mit Molkeneiweiß versetzten Probe festgestellt.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann man behaupten, daß die zunehmende Gesamtproduktionskraft im Milchpulver während der Aufbewahrung durch Eiweißverbindungen gefördert wird. Es wird allgemein behauptet, daß der Zuwachs an Reduktionseigenschaften im Milchpulver während der Aufbewahrung durch Entstehung von Zuckereiweißverbindungen, deren Zahl von der Aufbewahrungsfeuchtigkeit und Temperatur abhängig ist, verursacht wird.

Die Ergebnisse der Veränderungen, die in der Reduktionskraft einzelner Milchpulverproben während der Aufbewahrung eintraten, weisen darauf hin, daß die freien SH-Gruppen in der Bildung anderer reduzierenden Verbindungen befreit haben. Das läßt sich an den Beispielen der Milchpulverprobe, der Glutathion zugesetzt worden ist, besonders deutlich feststellen. Diese Probe unterschied sich nicht von der Kontrollprobe durch Eiweißgehalt, jedoch wies sie nach einer gewissen Aufbewahrungszeit eine wesentliche Steigerung der Reduktionskraft auf.

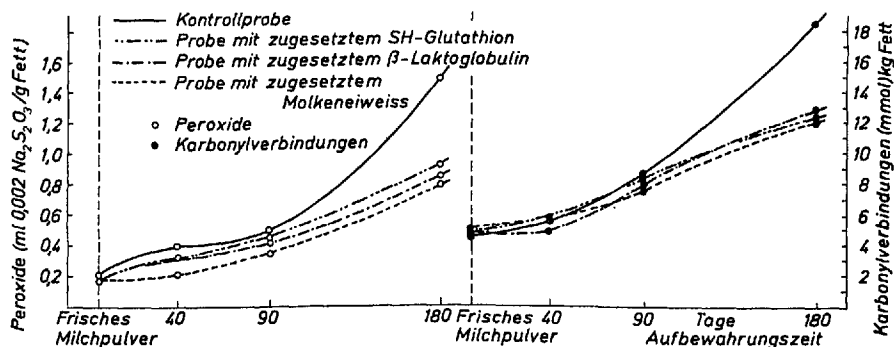


Abb. 8. Veränderungen im Peroxydgehalt und in der Gesamtmenge der Karbonylverbindungen im Milchpulverfett bei der Aufbewahrung.

In Abb. 8 wird der Fettoxydationsgrad in verschiedenen Arten von frischem und aufbewahrt Milchpulver verglichen. In allen Proben wurde die Zunahme von Fettoxydationsprodukten festgestellt. Von allen untersuchten Pulverproben wurde der höchste Oxydationsgrad beim Fett der Kontrollprobe beobachtet, der niedrigste aber beim Fett der Probe, der Molkeneiweiß zugegeben war.

Analysiert man den Fettoxydationsgrad in Verbindung mit der Menge der SH-Gruppen und mit den Reduktionseigenschaften im Milchpulver, so läßt es sich feststellen, daß die Menge der Oxydationsprodukte in einem fast umgekehrten Verhältnis zu den SH-Gruppen und Reduktionseigenschaften verbleibt. Es wurde jedoch kein proportionales Verhältnis

in diesem Bereich festgestellt. Daraus wäre zu folgern, daß die oxydations-inhibierenden Eigenschaften im Milchpulver nicht nur von der Menge der freien SH-Gruppen, sondern auch von der Gesamtmenge der reduzierenden Verbindungen abhängen.

Es wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, daß die Haltbarkeit des Milchpulvers durch eine Zugabe von SH-Gruppen-haltigen Verbindungen verlängert werden kann, was auch von praktischer Bedeutung zu sein scheint. Das gilt vor allem für die Möglichkeit, das Milchpulver mit Molkeneiweiß zu bereichern, zumal  $\beta$ -Laktoglobulin- und Glutathionzugaben im Betriebsmaßstab aus wirtschaftlichen Gründen unzweckmäßig sind. Durch die Bereicherung mit Molkeneiweiß wird nicht nur die Haltbarkeit, sondern auch der Ernährungswert des Milchpulvers erhöht, was für die Herstellung der Säuglingsnährmittel von wesentlicher Bedeutung ist. In diesem Fall zeigt die Anwendung von Molkeneiweiß weitere Möglichkeiten einer rationellen Molkenverwertung.

### Zusammenfassung

Es wurden Gehaltsveränderungen von Sulfhydrylgruppen in Milch während ihrer Erhitzung beobachtet. Diese Veränderungen wurden mit der Hitzedenaturierung von Molkeneiweiß in Zusammenhang gebracht. Untersucht wurden ferner die Reduktionseigenschaften der Milch unter dem Einfluß von den SH-Gruppen. Auch die Qualität und Haltbarkeit des Vollmilchpulvers, das mit einer größeren Anzahl von SH-Gruppen enthaltenden Verbindungen bereichert worden war, wurden untersucht.

In Rohmilch wurden keine freien SH-Gruppen festgestellt, ihr höchster Gehalt wurde jedoch in der Milch nachgewiesen, die während 1 min bei 90° C erhitzt wurde. Es wurde auch festgestellt, daß die intensive Zunahme von SH-Gruppen mit dem Denaturierungsgrad des  $\beta$ -Laktoglobulin korreliert.

Es kam zum Vorschein, daß die freien SH-Gruppen die Zunahme der Reduktionseigenschaften von Milch in bestimmter Weise beeinflussen. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, daß die Veränderungen in den Reduktionseigenschaften der Milch, die während der Erhitzung auftreten, durch Entstehung anderer Reduktionsverbindungen verursacht werden.

Die Zunahme von SH-Gruppen und Reduktionseigenschaften im Milchpulver, verursacht durch die Zugabe von Verbindungen mit höherem SH-Gruppen-Gehalt, übt eine hemmende Wirkung auf die Oxydationsveränderungen des Milchpulverfettes während der Aufbewahrung aus. Es wurde festgestellt, daß die Hemmung des Fettoxydationsvorganges im Milchpulver durch den Gesamtgehalt an Reduktionsstoffen und nicht nur durch die SH-Gruppen entscheidend beeinflusst wird.

### Literatur

1. Aschaffenburg, R., N. Drevry, J. Biochem. 65, 273 (1957).
2. Beckett, D. C., D. B. Emmons, J. A. Elliot, XVI Intern. Dairy Congr., København, B, 913 (1962).
3. Boyd, E. N., J. A. Gould, J. Dairy Sci. 40, 1294 (1957).
4. Budstawski, J., Chemia i analiza mleka oraz jego przetworów (Warszawa 1963).
5. Budstawski, J., Metody analizy żywności (Warszawa 1967).
6. Budstawski, J., Zarys chemii mleka (Warszawa 1971).
7. Chipault, J. R., O. S. Privett, G. R. Mizuno, N. E. Christense, W. O. Lundberg, Ind. Eng. Chem. 49, 1713 (1957).
8. Chuchlowa, J., Zeszyty Naukowe SGGW w Warszawie 6, 71 (1970).
9. Crowe, L. K., R. Jenness, S. T. Coulter, J. Dairy Sci. 31, 595 (1948).
10. Damicz, W., M. Tomasik, H. Jęsiak, Zeszyty Naukowe WSR w Olsztynie 10, 113 (1960).
11. Dąbrowska, W., Roczniki Inst. Przem. Mlecz. 26, 7 (1965).
12. Dąbrowska, W., Przegląd Mleczarski 2, 9

- (1966). – 13. Domalewska, K., J. Chuchlowa, E. Pijanowski, *Roczniki Techn. i Chem. Żywn.* **13**, 91 (1967). – 14. Greenbank, G. R., M. J. Pallansch, XVI Intern. Dairy Congr., København, **B**, 1002 (1962). – 15. Harland, H. A., S. T. Coulter, R. Jenness, *J. Dairy Sci.* **35**, 643 (1952). – 16. Higginbottom, C., M. Taylov, *J. Dairy Res.* **27**, 245 (1960). – 17. Hutton, J. T., S. Patton, *J. Dairy Sci.* **35**, 699 (1952). – 18. Jacyk, A., A. Surażynski, S. Poznański, *Zeszyty Naukowe ART w Olsztynie, Techn. Żywn.* **2**, 19 (1973). – 19. Kiermeier, F., M. G. E. Hamed, *Z. Lebensmittel Untersuchg. Forschg.* **115**, 322 (1961). – 20. Kiermeier, F., M. G. E. Hamed, *Z. Lebensmittel Untersuchg. Forschg.* **115**, 506 (1961). – 21. Kiermeier, F., M. G. E. Hamed, *Milchwiss.* **17**, 601 (1962). – 22. Kiermeier, F., E. Petz, *Z. Lebensmittel Untersuchg. Forschg.* **134**, 97 (1967). – 23. Kisza, J., W. Rotkiewicz, *Zeszyty Naukowe ART w Olsztynie, Techn. Żywn.* **1**, 69 (1973). – 24. Kristoffersen, T., J. A. Gould, P. S. Rao, XVI Intern. Dairy Congr., København, **A**, 599 (1962). – 25. Lyster, R. L. J., *J. Dairy Res.* **31**, 41 (1964). – 26. Pofahl, T. R., D. G. Vakaleris, *J. Dairy Sci.* **51**, 1345 (1968). – 27. Samuelsson, E. G., P. Nielson, *Milchwiss.* **25**, 541 (1970). – 28. Wallace, G. M., K. R. Aigar, *J. Dairy Res.* **36**, 115 (1969). – 29. Zadow, J. G., *Austral. J. Dairy Technol.* **24**, 44 (1969). – 30. Zadow, J. G., *Austral. J. Dairy Technol.* **25**, 123 (1970). – 31. Zmarlicki, S., *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, **80**, 613 (1968).

#### Anschrift der Verfasser:

Doz. Dr. hab. Jan Kisza und Dr. Wenanty Rotkiewicz, Institut für  
Milchwirtschaftliche Technologie der Agrotechnischen Akademie,  
Olsztyn 5, Kortowo 31 (Polen)