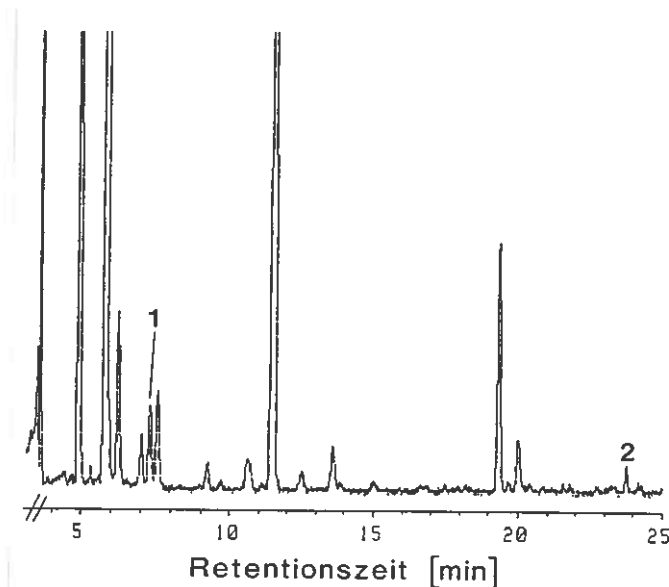


Januar 1995 / 295 W

Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld-Bern

Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt sowie Aroma als Indikatoren für die thermische Behandlung von Milch

J.O. Bosset, U. Bühler-Moor, P. Eberhard,
R. Gauch, P. Lavanchy und R. Sieber



Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt sowie Aroma als Indikatoren für die thermische Behandlung von Milch

J.-O. BOSSET, Ursula BÜHLER-MOOR, P. EBERHARD, R. GAUCH, P. LAVANCHY, R. SIEBER

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, 3097 Liebefeld-Bern

Eingereicht am 19. Juli 1994

Dank einer neuen dynamischen GC-MS-Dampfraum-Analysenmethode, die für die Quantifizierung der Aromastoffe von Milch und Milchprodukten entwickelt wurde, ist es möglich, thermische Behandlungen dieser Produkte objektiv zu unterscheiden. Die Bestimmung des Dimethylsulfids erlaubte es, pasteurisierte und UHT-direkt-erhitzte Milch (Konzentration < 16 µg/kg = Nachweisgrenze der Methode) von indirekt extra-hochpasteurisierter (Konzentration um 30 µg/kg) sowie von UHT-indirekt-erhitzter Milch (Konzentration zwischen 70 und 140 µg/kg) auseinanderzuhalten. Mit Hilfe der beiden Sulfide liessen sich UHT-direkt- und -indirekt-erhitzte Milch von bei 150 °C sterilisierter Milch abgrenzen. Mit dieser Methode kann jedoch noch nicht zwischen pasteurisierter und UHT-direkt-erhitzter Milch differenziert werden. Eine gleichzeitig durchgeführte sensorische Analyse erlaubte es auch nicht, zwischen den in der Schweiz auf dem Markt erhältlichen UHT-Milchen (3 UHT-direkt gegen 9 UHT-indirekt) zu unterscheiden. Es ist anzunehmen, dass andere flüchtige schwefelhaltige Verbindungen in der Milch für das Auftreten von Geschmacksfehlern wie erhitzt, gekocht, brandig oder karamelisiert verantwortlich sind.

1. Einleitung

Konsummilch kann mit verschiedenen Verfahren wie Pasteurisierung, „Extra-Hochpasteurisierung“ (EHP: Erhitzungstemperatur 125 °C), Ultraheizerhitzung, Sterilisierung erhitzt werden. Jedes dieser Erhitzungsverfahren verursacht in der Milch charakteristische Veränderungen, sodass es durchaus möglich sein sollte, anhand von 2 oder mehreren Indikatorsubstanzen solche Milcharten zu charakterisieren. Neben bakteriologischen Parametern wurden bis heute herangezogen: Phosphatase, Peroxidase, β-Laktoglobulin, Laktulose, Furosin (10, 22). Als Indikatoren für eine thermische Behandlung wurden auch das Hydroxymethylfurfural (9) und das N⁶-Methyladenosin (22) vorgeschlagen. Bei einer thermischen Behandlung von Milch und Milchprodukten kann indes auch der Geruch und der Geschmack verändert werden. Solche hitzebedingten

Tabelle 1. Übersicht von in Milch nachgewiesenen schwefelhaltigen Verbindungen

Name	Formel	Kochpunkt °C	Milch			
			roh	past.	UHT	steril.
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	-60		6	7, 11	6
Kohlenmonoxidsulfid	COS	-50	11			
Methylthiol (Methylmercaptan)	CH ₃ SH	6			1, 7, 11	
Dimethylsulfid	CH ₃ -S-CH ₃	37	7, 11, 15, 18	1, 6, 10	1, 2, 7, 11, 13	6
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	46	11		11	
Dimethyldisulfid	CH ₃ -S-S-CH ₃	110		1	1, 7, 11	
Methional (3-(Methyl-thio)-propionaldehyd)*	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CHO	ca.165				
Dimethylsulfoxid	CH ₃ -SO-CH ₃	189		16		
Dimethylsulfon	CH ₃ -O ₂ S-CH ₃	238	14	16		

* licht-induziert (3)

Veränderungen werden in der sensorischen Analyse folgendermassen beschrieben: Koch- oder Schwefel-, Hitze- geschmack, brandiger Geschmack und Karamelgeschmack (6, 24). Zu den flüchtigen Substanzen, die für Veränderungen des Aromas bestimmend sind, gehören an erster Stelle die aromaintensiven, schwefelhaltigen Verbindungen (Tabelle 1). In roher Milch konnte von Moio et al. (15, 16) als einzige neutrale flüchtige Schwefelverbindung nur das Dimethylsulfon nachgewiesen werden (wegen des hohen Siedepunktes dieser Substanz ist es fraglich, ob diese Substanz im Gaschromatographen bei einer Ofentemperatur von etwa 80 °C getrennt werden kann). Dagegen haben in roher Milch Jaddou et al. (12) Dimethylsulfid (in der Literatur wird diese Substanz auch als Methylsulfid bezeichnet), Kohlenmonoxidsulfid und Schwefelkohlenstoff sowie Dumont und Adda (8), Patton et al. (17), Scanlan et al. (20) Dimethylsulfid nachgewiesen. Diese wie auch andere flüchtige Schwefelverbindungen wurden ebenfalls in erhitzter Milch nachgewiesen (1, 2, 6 - 8, 11 - 14, 16, 18, 20, 23). In pasteurisierter Milch fanden sich Schwefelwasserstoff (7), Dimethylsulfid (1, 2, 7, 11), Dimethyldisulfid (auch als Methylsulfid bezeichnet) (1, 2), Dimethylsulfon (16, 18), Dimethylsulfoxid (18), 2,4-Dithiapentan (1) und Allylthiocyanat (2). In UHT-Milch (inkl. die von Jaddou et al. (12) behandelte UHT-Milch mit einer Zeit von

90 Sekunden) wurden Schwefelwasserstoff (1, 8, 12), Dimethylsulfid (1 - 3, 8, 12, 14), Dimethyldisulfid, Methylthiol (Methanthiol) (1, 2, 8, 12), Schwefelkohlenstoff (12), i-Butylmercaptan, Methylthiophen (2), Dimethylsulfon (16) und 2-Methylpropylmercaptan, Methylisothiocyanat, 2,4-Dithiapentan, 2,3,4-Trithiapentan (1) sowie in sterilisierter Milch Schwefelwasserstoff und Dimethylsulfid (7) gefunden. Der Bildungsmechanismus dieser schwefelhaltigen Verbindungen in erhitzter Milch ist teilweise bekannt. Schwefelwasserstoff entsteht aus aktivierten Sulf-

In dieser Ausgabe

J.-O. BOSSET, Ursula BÜHLER-MOOR, P. EBERHARD, R. GAUCH, P. LAVANCHY und R. SIEBER
Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt sowie Aroma als Indikatoren für die thermische Behandlung von Milch

Seiten 67 - 71

S. SCHULER
Einfluss der Käseunterlage auf die Schmierebildung und die Qualität von Halbhartkäse

Seiten 73 - 77

Buchbesprechungen, Weitere Arbeiten aus der Forschung

Seiten 78 und 79

hydrylgruppen des β -Laktoglobulins, Dimethylsulfid durch Reduktion von Dimethylsulfon, Dimethyldisulfid durch Oxidation von Methanthiol (1,6).

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, mit Hilfe einer dynamischen GC-MS-Dampf-raumanalyse die beiden flüchtigen Substanzen Dimethylsulfid ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) und Dimethyldisulfid ($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$) in Milch, die unter standardisierten Bedingungen erhitzt wurden, wie auch in UHT-Milch aus 12 verschiedenen schweizerischen Milchverarbeitungsbetrieben zu bestimmen. In diesen UHT-Proben sollte mit Hilfe der sensorischen Analyse noch der Einfluss der beiden UHT-Verfahren auf das Aroma untersucht werden.

2. Material und Methoden

Probenauswahl

Die Rohmilch, die für die standardisierte thermische Behandlung verwendet wurde, stammte aus der Versuchskäserei Uetligen. Sie wurde auf einer Pilotanlage nach folgenden Bedingungen erhitzt:

- EHP (= "Extra-Hochpasteurisierung") direkt: 125 °C, 2,4 s Heisshaltezeit; Vorwärmung 93 °C

- EHP indirekt: 125 °C, 7 s Heisshaltezeit, ohne Wärmerückgewinnung (sofortige Kühlung)

- EHP indirekt: 125 °C, ohne Heisshaltung, mit Wärmerückgewinnung (langsame Kühlung)

- EHP indirekt: 125 °C, ohne Heisshaltung, ohne Wärmerückgewinnung (sofortige Kühlung)

- Sterilisierung unter extremen Bedingungen: aus dem Handel bezogene UHT-direkt-erhitzte Milch wurde in einem Hochdruckgefäß (Stahl/Teflon) bei 150 °C während 1/2 oder 1 h behandelt.

Gleichzeitig wurden aus dem Handel bezogene, pasteurisierte und UHT-Milch untersucht.

Neben den obigen Proben wurde UHT-Milch (3 direkt, 9 indirekt) von verschiedenen schweizerischen Milchverarbeitungsbetrieben bezogen. Diese Milch wurde zwischen dem 15. April und 5. Mai 1994 hergestellt.

Analysenmethode

Die quantitative Bestimmung des Dimethylsulfids und des Dimethyldisulfids wurde mit Hilfe einer dynamischen GC-MS-Dampf-raumanalyse durchgeführt, indem dabei eine Standard-Additionsmethode verwendet wurde (11).

Die sensorische Analyse (Geschmack und Geruch) der aus dem Handel bezogenen Milchproben wurde nach Bruncke (5) durchgeführt und erfolgte mit allen Proben am 8. Mai 1994. Die Sensorikgruppe (Panel) umfasste 15 ausgebildete Degustatoren. Die „Qualitätszahl“ wurde

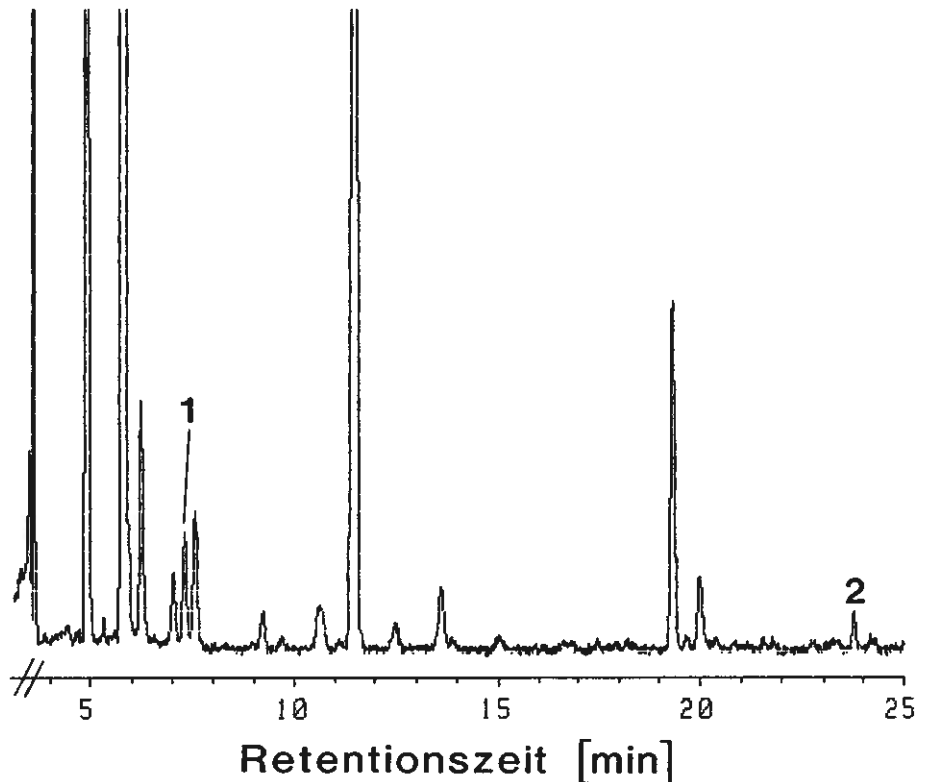


Abbildung 1: Auftrennung von Dimethylsulfid (1) und Dimethyldisulfid (2) in Milch mit Hilfe einer dynamischen GC-MS-Dampf-raumanalyse.

mit Hilfe einer 10-Punkte-Skala ermittelt. Zusätzlich konnten die Degustatoren eine freigewählte Terminologie anwenden, um den Geschmack und Geruch der Milchproben zu beschreiben.

3. Resultate

Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze der instrumentellen Analysenmethode

Die kommerziell erhältlichen UHT-Milchproben wurden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Resultate der Messung des zweiten Tages systematisch um ungefähr 60 % tiefer lagen, was auf das „Tuning“ des MS-Geräts zurückzuführen war. Abbildung 1 zeigt ein für die Auftrennung dieser beiden Substanzen typisches Chromatogramm.

Bei den angegebenen Analysenbedingungen betrug die Nachweisgrenze für diese beiden Verbindungen (berechnet für ein Verhältnis Signal/Rauschpegel = 2) 16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ für das Dimethylsulfid und 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ für das Dimethyldisulfid.

Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt von verschiedenen erhitzter Milch

Erhitzte Milch wurde in direktem Kontakt mit der Luft im Kühlschrank während 4 Tagen gelagert. Es konnten keine signifi-

kanten Änderungen im Gehalt an Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid während der Lagerung festgestellt werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass diese Substanzen gegenüber einer Luftoxidation relativ unempfindlich sind. Bereits Dumont und Adda (8) haben nur geringe Veränderungen im Dimethylsulfidgehalt von UHT-indirekt-erhitzter Milch, die über 13 Wochen gelagert wurde, festgestellt. Dagegen fiel nach Mehta und Bassette (14) in gelagerter UHT-Milch der Dimethylsulfidgehalt zwischen dem 2. und 12. Tag von 36 auf 29 g/kg ab.

Tabelle 2 zeigt den Mittelwert und den Variationskoeffizienten der gemessenen Konzentrationen der beiden Verbindungen Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid in Milch, die verschiedenen Erhitzungsbedingungen unterworfen wurde. In roher und in kommerziell pasteurisierter Milch sowie in EHP-Milch, die einem direkten Erhitzungsverfahren bei Temperatur/Zeit-Bedingungen von 125 °C während 2,4 Sekunden unterworfen wurden, waren diese beiden Verbindungen nicht nachzuweisen. Dagegen war in aus dem Handel erhältlicher UHT-Milch Dimethyldisulfid vorhanden. Deutliche Unterschiede im Dimethylsulfidgehalt wiesen die EHP-indirekt-erhitzten Milchproben auf. Dabei zeigte sich, dass Milchproben, die bei Temperatur/Zeit-Bedingungen von 125 °C während 7 Sekunden oder ohne Heisshaltezeit, aber unterschiedli-

cher Wärmerückgewinnung hergestellt wurden, deutlich tiefere Gehalte aufweisen als aus dem Handel erhältliche UHT-Milchproben. Eine einstündige Sterilisierung bei 150 °C führte im Vergleich zu einer solchen von einer halben Stunde zu einer geringeren Konzentration an Dimethylsulfid und zu einer höheren an Dimethyldisulfid.

Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt von UHT-Milch aus 12 verschiedenen schweizerischen Milchverarbeitungsbetrieben

UHT-Milch wurde von 12 verschiedenen schweizerischen Milchverarbeitungsbetrieben bezogen. Es handelt sich dabei um 3 Betriebe, die die Milch nach dem UHT-direkt-Verfahren erhitzen, und um 9 Betriebe, die UHT-indirekt-erhitzte Milch herstellen. Die Milch der beiden Verfahren unterschieden sich signifikant im Gehalt an Dimethylsulfid, nicht aber im demjenigen des Dimethyldisulfids (Tabelle 3). Dabei zeigte sich erneut, dass die Konzentration des Dimethylsulfids in UHT-direkt-erhitzter Milch unter der Nachweisgrenze der hier angewandten Methode lag und diejenige in UHT-indirekt-erhitzter Milch um 100 µg/kg schwankte.

Sensorische Analyse

Die auf dem schweizerischen Markte erhältliche UHT-Milch wurde einer sensorischen Analyse unterzogen (Tabelle 3). Allgemein wurde in sämtlichen Proben Kochgeschmack und -geruch festgestellt. Jedoch erlaubte die sensorische Analyse, bestimmt mit der sogenannten „Qualitätszahl“, keine signifikante Differenzierung der beiden UHT-Verfahren. Vorwiegend wurden der Geruch der UHT-direkt-erhitzten Milchproben als „schwefelig“ oder „eiartig“ bezeichnet, derjenige der UHT-indirekt-erhitzten jedoch tendenziell als „karamelartig“. Im Geschmack konnte keine eindeutige Tendenz festgestellt werden.

4. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit konnten Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid in roher wie auch in pasteurisierter Milch nicht nachgewiesen werden. In bezug auf das Dimethylsulfid steht diese Beobachtung im Widerspruch zu den Resultaten verschiedener Autoren (8, 12, 17), was möglicherweise auf die Nachweisgrenze in diesen Arbeiten zurückzuführen ist. Da aber auch die Fütterung den Dimethylsulfidgehalt beeinflussen kann, ist auch diese Möglichkeit nicht ausser acht zu lassen (19). Dass Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid in erhitzter Milch vorhanden sind, haben bereits mehrere Arbeiten gezeigt (2, 3, 7, 8, 11 - 14, 20). Dass deren

Vorkommen bei einer UHT-Erhitzung von den angewendeten Temperatur/Zeit-Bedingungen abhängig ist, haben Bassette und Jeon (3) nachgewiesen (Tabelle 4). In der vorliegenden Untersuchung konnte

das Vorkommen von Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid in erhitzter Milch bestätigt werden. Auch zeigte es sich, dass diese schwefelhaltigen Verbindungen als Parameter zur Unterscheidung von er-

Tabelle 2: Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt von roher und verschieden thermisch behandelter Milch

Milchsorte	N	Dimethylsulfid		Dimethyldisulfid	
		\bar{x}	V.K.	\bar{x}	V.K.
Roh	3	n.d.		n.d.	
Pasteurisiert, aus dem Handel	6	n.d.		n.d.	
UHT direkt, aus dem Handel	7	n.d.		3	34
UHT indirekt, aus dem Handel	4	120	9	6	9
EHP direkt 125 °C, 2,4 s	3	n.d.		n.d.	
EHP ind. 125 °C, 7 s, ohne WRG	3	36	19	2	23
EHP ind. 125 °C, 0 s, ohne WRG	3	29	27	2	32
EHP ind. dito, mit WRG	3	34	27	2	29
Sterilisiert (1/2 h, 150°C)	3	178	28	5	36
Sterilisiert (1 h, 150°C)	2	98	17	18	18

\bar{x} Mittelwert (µg/kg Milch)

V.K. Variationskoeffizient (%)

N Anzahl Bestimmungen

n.d. unter der Nachweisgrenze

WRG Wärmerückgewinnung

Tabelle 3. Dimethylsulfid- und Dimethyldisulfidgehalt sowie sensorische Analyse von 12 aus verschiedenen schweizerischen Milchverarbeitungsbetrieben stammenden ultrahocherhitzten Milchproben

UHT-Verfahren	Gehalt (µg/kg Milch)*		Qualitätszahl auf einer 10-Punkte-Skala (15 Degustatoren)	
	Dimethylsulfid	Dimethyldisulfid	\bar{x}	\tilde{x}
indirekt	97	4	5.6	6.0
indirekt	77	4	7.4	8.0
indirekt	88	3	6.6	6.4
indirekt	83	3	7.3	8.0
indirekt	82	2	5.7	6.4
indirekt	137	2	6.0	6.4
indirekt	83	5	6.3	6.4
indirekt	103	2	4.8	4.4
indirekt	71	4	6.4	6.4
direkt	n.d.	3	5.7	6.0
direkt	n.d.	3	6.6	7.6
direkt	n.d.	2	5.9	6.0

\bar{x} Mittelwert

\tilde{x} Median

n.d. unter der Nachweisgrenze

* Doppelbestimmung

hitzter Milch geeignet sein können. Mit dem Dimethylsulfid lassen sich pasteurisierte und UHT-direkt-erhitzte Milch von stärker erhitzter Milch sowie mit dem Dimethyldisulfid UHT-direkt- und -indirekt-erhitzte Milch von sterilisierter voneinander abgrenzen. Dagegen kann mit diesen beiden Verbindungen pasteurisierte noch nicht von EHP-Milch unterschieden werden. Es ist durchaus möglich, dass durch die Verwendung eines spezifischen Schwefeldetektors (FPD) andere flüchtige schwefelhaltige Verbindungen in der Milch gefunden werden, die als Indikatoren geeignet sein können.

Die sensorische Nachweisgrenze des Dimethylsulfids in pasteurisierter Milch betrug nach Reddy et al. (19) 19 µg/kg. Aufgrund der bestimmten Konzentrationen (Tabelle 2) sollten auch mit Hilfe der sensorischen Analyse UHT-direkt-erhitzte Milchproben von UHT-indirekt-erhitzten unterschieden werden können. Die sensorische Analyse zeigte jedoch, dass eine solche Differenzierung nicht möglich ist, was dadurch erklärt werden kann, dass der Kochgeschmack nicht durch eine einzelne Verbindung charakterisiert wird.

5. Schlussfolgerung

Die Bemühungen, die verschiedenen Milcherhitzungsverfahren mit einem oder mehreren Indikatoren zu charakterisieren, haben weltweit zu Diskussionen Anlass gegeben. So werden beispielsweise für pasteurisierte Milch als Indikatoren der positive Nachweis der Peroxidase und nach einem Vorschlag der Kieler Bundesanstalt für Milchforschung ein β -Laktoglobulingehalt von > 3000 mg/L sowie in einem EG- wie auch in einem FIL-Entwurf ein solcher von > 2600 mg/L diskutiert (10, 21).

Die Bestimmung der beiden schwefelhaltigen Verbindungen Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid mit Hilfe der vorgestellten dynamischen GC-MS-Dampfraum-analyse kann zur Unterscheidung von unterschiedlich erhitzten Milchsorten

herangezogen werden. Es ist zu erwarten, dass mit der Anwendung eines spezifischen Schwefeldetektors noch weitere Fortschritte im Nachweis der schwefelhaltigen Verbindungen in Milch und Milchprodukten erhalten werden können.

6. Dank

Wir danken Herrn M. Tschumi, Zentralverband Schweizerischer Milchproduzenten, für die zur Verfügung gestellten UHT-Milchproben.

7. Literatur

- BADINGS, H.T.: Milk. Volatile compounds in foods and beverage. In Maarse, H. (ed): M.Dekker, New York, 91-106 (1991)
- BADINGS, H.T., NEETER, R.: Recent advances in the study of aroma compounds of milk and dairy products. *Neth. Milk Dairy J.* **34**, 9-30 (1980)
- BASSETTE, R., JEON, I.J.: Effect of process and storage times and temperatures on concentration of volatile materials in ultra-high temperature steam infusion processed milk. *J. Food Protect.* **46**, 950-953 (1983)
- BOSSET, J.O., GALLMANN, P.U., SIEBER, R.: Influence of light transmittance of packaging materials on the shelf-life of milk and dairy products - a review. In Mathlouthi, M. (ed.): Food packaging and preservation. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 222-268 (1994)
- BRUNCKE, R.: Qualitätsbewertung von Milch und Milcherzeugnissen. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 300-302 (1971)
- CALVO, M.M., HOLZ, L.de la: Flavour of heated milks. A review. *Int. Dairy J.* **2**, 69-81 (1992)
- CHRISTENSEN, K.R., REINECCIUS, G.A.: Gas chromatographic analysis of volatile sulfur compounds from heated milk using static headspace sampling. *J. Dairy Sci.* **75**, 2098-2104 (1992)
- DUMONT, J.P., ADDA, J.: Evolution des composés soufrés au cours de la conservation de laits stérilisés U.H.T. *Ann. Technol. Agric.* **27**, 501-508

- (1978)
- FINK, R., KESSLER, H.G.: HMF values in heat treated and stored milk. *Milchwissenschaft* **41**, 638-641 (1986)
- GALLMANN, P.: Erhitzungsarten definieren. *Schweiz. Milchztg.* **120**, 4 (26) (1994)
- IMHOF, R., BOSSET, J.-O.: Quantitative GC-MS analysis of volatile flavour compounds in pasteurized milk and fermented milk products applying a standard addition method. *Lebensm.-Wiss. u. -Technol.* **27**, 265-269 (1994)
- JADDOU, H.A., PAVEY, J.A., MANNING, D.J.: Chemical analysis of flavour volatiles in heat-treated milks. *J. Dairy Res.* **45**, 391-403 (1978)
- KEENAN, T.W., LINDSAY, R.C.: Evidence for a dimethyl sulfide precursor in milk. *J. Dairy Sci.* **51**, 112-114 (1968)
- MEHTA, R.S., BASSETTE, R.: Organoleptic, chemical and microbiological changes in ultra-high-temperature sterilized milk stored at room temperature. *J. Food Protect.* **41**, 806-810 (1978)
- MOIO, L., DEKIMPE, J., ETIEVANT, P., ADDEO, F.: Neutral volatile compounds in the raw milks from different species. *J. Dairy Res.* **60**, 199-213 (1993)
- MOIO, L., ETIEVANT, P., LANGLOIS, D., DEKIMPE, J., ADDEO, F.: Detection of powerful odorants in heated milk by use of extract dilution sniffing analysis. *J. Dairy Res.* **61**, 385-394 (1994)
- PATTON, S., FORSS, D.A., DAY, E.A.: Methyl sulphide and the flavor of milk. *J. Dairy Sci.* **39**, 1469-1470 (1956)
- PEARSON, T.W., DAWSON, H.J., LACKEY, H.B.: Natural occurring levels of dimethylsulfoxide in selected fruits, vegetables, grains and beverages. *J. Agric. Food Chem.* **29**, 1089-1091 (1981)
- REDDY, M.C., BASSETTE, R., WARD, G., DUNHAM, J.R.: Relationship of methyl sulfide and flavor score of milk. *J. Dairy Sci.* **50**, 147-150 (1967)
- SCANLAN, R.A., LINDSAY, R.C., LIBBEY, L.M., DAY, E.A.: Heat-induced volatile compounds in milk. *J. Dairy Sci.* **51**, 1001-1007 (1968)
- SCHLIMME, E., BUCHHEIM, W., HEESCHEN, W.: Beurteilung verschiedener Erhitzungsverfahren und Hitzeindikatoren für Konsummilch. *DMZ Lebensm. Milchw.* **115**, 64-69 (1994)
- SCHLIMME, E., OTT, F.G., KIESNER, C.: Reaction kinetics of the heat-induced formation of N⁶-methyladenosine in milk. *Int. Dairy J.* **4**, 617-627 (1994)
- SHIBAMOTO, T., MIHARA, S., NISHIMURA, O., KAMIYA, Y., AITOKU, A. and HAYASHI, J.: Flavor volatiles formed by heated milk. In Charalambous, G. (ed.): The analysis and control of less desirable flavors in foods and beverages. Academic Press, New York, 241-265 (1980)
- SHIPE, W.F., BASSETTE, R., DEANE, D.D., DUNKLEY, W.L., HAMMOND,

Tabelle 4. Dimethyldisulfidgehalt in ultrahocherhitzter Milch nach verschiedenen Temperatur/Zeit-Bedingungen (3)

Temperatur °C	Dimethylsulfid mg/kg		
	1.5 s	3.4 s	9.0 s
138	104	-	49
146	139	79	57
154	104	66	43

E.G., HARPER, W.J., KLEYN, D.H., MORGAN, M.E., NELSON, J.H., SCANLAN, R.A.: Off flavors of milk: nomenclature, standards, and bibliography. *J. Dairy Sci.* **61**, 855-869 (1978)

Résumé

Le sulfure de diméthyle et le disulfure de diméthyle comme critères de traitement thermique du lait

J.O. BOSSET, Ursula BÜHLER-MOOR, P. EBERHARD, R. GAUCH, P. LAVANCHY, R. SIEBER

Schweiz. Milchw. Forschung **23** (4) 67-71 (1994)

Grâce à la méthode par GC-MS récemment mise au point pour l'analyse dynamique des effluves du lait et des produits laitiers, il est possible de différencier objectivement un certain nombre de traitements thermiques appliqués à ces produits. Le dosage du sulfure de diméthyle permet en effet de distinguer les laits pasteurisés et UHT-direct (teneur < 10 µg/kg, soit la limite de détection de la méthode) des laits extra haut pasteurisé indirect (teneur comprise autour de 30 µg/kg) et UHT indirect (teneur voisine 70

et 140 µg/kg), alors que le dosage des deux sulfures permet de reconnaître les laits UHT direct ou indirect des laits stérilisés à 150 °C. En revanche, cette méthode n'est pas encore à même de différencier les laits pasteurisés des laits UHT direct. Une analyse sensorielle effectuée parallèlement n'a pas permis de différencier objectivement les 3 procédés UHT direct des 9 procédés UHT indirect actuellement utilisés en Suisse. On peut en déduire que d'autres composés volatils soufrés participent également à l'apparition du goût de „chauffé“, „cuit“, „brûlé“ ou „caramélisé“ mis en évidence par une évaluation sensorielle.

Summary

Dimethylsulfide and dimethyldisulfide as criteria for heat treatment of milk

J.O. BOSSET, Ursula BÜHLER-MOOR, P. EBERHARD, R. GAUCH, P. LAVANCHY, R. SIEBER

Schweiz. Milchw. Forschung **23** (4) 67-71 (1994)

Using a dynamic headspace GC-MS-method recently developed for the quantitative analysis of the volatile flavour

compounds of milk and dairy products it was possible to differentiate significantly between some common milk heat treatments. The determination of dimethylsulfide allowed distinction of both pasteurised and UHT direct heated milk (containing < 16 µg/kg = detection limit of the method) from indirect extra high pasteurised (containing about 30 µg/kg) and UHT indirect heated milk (containing between 70 and 140 µg/kg). The quantification of both sulfides allowed us to differentiate both UHT-direct and -indirect heated milk from milk sterilised at 150 °C. However this method was not able to differentiate pasteurised from UHT direct heated milk. Sensory analysis (taste and smell) did not distinguish the 3 commercial UHT-direct from 9 UHT-indirect heated milks processed in Switzerland. It could be concluded that other volatile sulphur-containing compounds participate in the heated, cooked, scorched or caramel flavour described by a sensoric analysis.

