

| | |
|---------------------|--|
| Zeitschrift: | Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène |
| Herausgeber: | Bundesamt für Gesundheit |
| Band: | 55 (1964) |
| Heft: | 3 |
| Artikel: | Sur une amélioration de la méthode de Hills et Thiel pour déterminer le degré d'oxydation des graisses de lait |
| Autor: | Monnin, J. / Schetty, O. |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-982392 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 28.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur une amélioration de la méthode de Hills et Thiel (1) pour déterminer le degré d'oxydation des graisses de lait

J. Monnin et O. Schetty

Suchard Holding S. A., Services Techniques

Dans le cadre de travaux sur l'oxydabilité des graisses de lait, nous avons été amenés à rechercher une méthode permettant de déterminer rapidement, et tout de même avec une précision suffisante, le degré d'oxydation de différentes poudres de lait. Parmi les nombreuses méthodes mentionnées dans la littérature, nous avons retenu celle au ferrithiocyanate proposée par *Hills et Thiel* (1), puis modifiée par *Walser* (2), *Kleinert* (3) et *Driver et coll.* (4).

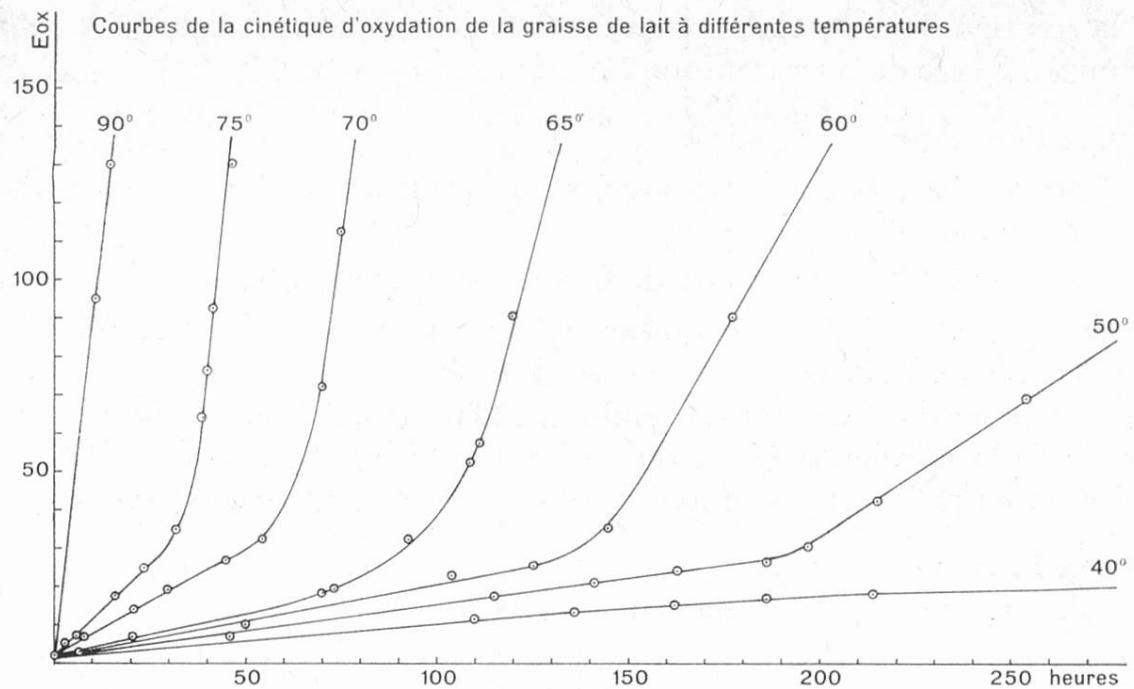
Kleinert (3), reprenant le travail de *Walser* (2), s'est récemment attaché à décrire une méthode précise pour la détermination du degré d'oxydation de graisses diverses, mais plus spécialement des graisses de lait. Bien que cet auteur ait voulu éliminer les différentes sources d'erreurs pouvant surgir dans l'exécution de l'analyse, son travail présente encore des lacunes importantes. A titre d'exemple, nous citerons la technique d'extraction des graisses de lait où l'auteur préconise l'éther ordinaire plutôt que le benzène pour éviter un chauffage trop élevé de la solution lipidique lors de l'évaporation du solvant, ce qui pourrait amorcer l'oxydation de la graisse, alors qu'il n'hésite pas à chasser les dernières traces de solvant par un séjour d'une heure dans une étuve chauffée jusqu'à 100 °C avec insufflage périodique d'air dans le ballon. Or, un tel procédé conduit à des erreurs pouvant atteindre facilement 20 % et plus.

Nous avons repris à la base la méthode de *Hills et Thiel* (1) en tenant compte des différentes modifications proposées dans la littérature et, après de nombreux essais, nous avons mis au point une méthode simplifiée et améliorée permettant d'obtenir rapidement des résultats reproductibles avec des erreurs moyennes ne dépassant pas 1—2 % pour les graisses en général et 2—3 % pour les poudres de lait*, ce qui est dans la majorité des cas plus que suffisant pour des analyses de contrôle ou pour l'établissement de courbes d'oxydation.

Dans le paragraphe «Remarques générales», nous insistons plus particulièrement sur certains points exigeant une attention spéciale.

A titre d'application pratique de la méthode décrite dans le présent travail, nous avons déterminé le temps d'induction, à différentes températures, d'une graisse de lait provenant d'une poudre de lait fraîchement préparée (voir graphique). Pour ce faire nous avons extrait la graisse selon la méthode indiquée plus bas, puis nous l'avons laissé séjourner dans des étuves à température constante, en faisant des prélèvements à différents intervalles pour les mesures.

* Pour les poudres de lait, il faut ajouter l'erreur due à l'extraction de la graisse.



Méthode

Principe

En présence d'une graisse oxydée le chlorure ferreux est transformé en chlorure ferrique. Un excès de sulfocyanure d'ammonium transforme quantitativement ce dernier en sulfocyanure ferrique, dont la couleur rouge est mesurée à l'aide d'un photomètre.

Définition

Le coefficient d'extinction Eox est défini par l'extinction ($\cdot 100$) produite à 510 nm par 100 mg de graisse traitée dans les conditions standard de l'essai.

Réactifs

- Sulfate ferreux, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ puriss.
- Chlorure de barium, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ puriss.
- Sulfocyanure d'ammonium, NH_4SCN puriss.
- Benzène anhydre.
- Méthanol anhydre.
- Ethanol 96 %.
- Ether de pétrole, Ph. H. V., Eb. 40—65 ° C.
- HCl 25 % puriss.

Préparation des solutions

- Solution de sulfocyanure d'ammonium:
Dissoudre 15,0 g de NH_4SCN dans 50 ml d'eau distillée (ballon jaugé). Conser-

ver la solution dans un flacon brun avec bouchon rodé, au frais et à l'abri de la lumière. Durée de conservation: 2 mois.

— Solution de chlorure de fer-(II):

a) Dissoudre 0,400 g de chlorure de barium dans 50 ml d'eau distillée (ballon jaugé de 100 ml).

b) Dissoudre 0,500 g de sulfate de fer-(II) dans environ 40 ml d'eau distillée.

Verser la solution b) dans la solution a) ainsi que 2,5 ml de HCl 25 %. Compléter le volume à 100 ml, avec de l'eau distillée.

Laisser reposer dans un endroit sombre pendant 2 à 3 heures. Filtrer la partie limpide de la solution dans un flacon brun avec bouchon rodé. A l'abri de la lumière et au frais, cette solution se conserve bien pendant environ deux mois.

— Mélange benzène-méthanol:

700 vol. benzène + 300 vol. méthanol.

Prise d'essai

Pour les graisses: prélever un échantillon homogène.

Pour les poudres de lait: utiliser une des méthodes décrites ci-dessous.

a) *Lait Spray* (Méthode de Terrier (5) modifiée)

Verser dans un ballon rodé de 250 ml, 10 g de poudre de lait et 100 ml d'alcool éthylique à 96 %. Agiter. Chasser l'alcool sur un bain-marie*. Remuer la masse avec une spatule, puis ajouter 100 ml d'éther de pétrole. Secouer. Laisser reposer un quart d'heure à l'obscurité. Filtrer. Rincer le ballon avec 50 ml d'éther de pétrole et verser sur le filtre. Chasser sous vide (10—15 Torr) l'éther de pétrole du filtrat avec un évaporateur rotatif (bain-marie: 40—50 °C)*. Si la prise d'échantillon n'est pas faite immédiatement, fermer le ballon avec une feuille d'aluminium ou un bouchon rodé et conserver au froid, à l'abri de la lumière.

b) *Lait Roller*

Verser dans un erlenmeyer rodé de 250 ml, 10 g de poudre de lait et 100 ml d'éther de pétrole. Fermer l'erlenmeyer et le maintenir à l'obscurité pendant 30 minutes environ en agitant de temps en temps. Filtrer. Continuer comme indiqué pour le lait Spray.

Mode opératoire

1. Peser exactement 100—150 mg de graisse dans un petit erlenmeyer rodé de 100 ml.
2. Protéger le ballon de la lumière en l'enveloppant d'un papier noir ou d'un papier d'aluminium.

* Protéger le ballon de la lumière en l'entourant, par exemple, d'un papier d'aluminium.

3. Ajouter 20,0 ml du mélange benzène-méthanol. Agiter.
 4. Ajouter 0,1 ml de chlorure de fer-(II). Agiter.
 5. Ajouter 0,1 ml d'une solution de sulfocyanure d'ammonium. Agiter.
 6. Placer l'érémeyer dans un bain-marie à 50 °C (\pm 2 °C) pendant 2 minutes (placer une bandelette de papier-filtre entre le col et le bouchon).
 7. Refroidir immédiatement à température ambiante en plongeant l'érémeyer dans de l'eau froide pendant 3—4 minutes.
 8. Mesurer ensuite l'extinction de la solution à 510 nm. (Cuve: 1 cm.)
- Le témoin est obtenu de la même manière que l'essai, mais en omettant la graisse.

Calculs

On multiplie l'extinction trouvée par 100, puis on rapporte les valeurs trouvées à 100 mg de graisse selon la formule:

$$E_{ox} = \frac{E \cdot 10\,000}{P}$$

où

E_{ox} = degré d'oxydation rapporté à 100 mg de graisse
 E = extinction lue sur le photomètre
 P = poids de l'échantillon, en mg

Exemple:

$$E = 0,193$$

$$P = 105,1 \text{ mg}$$

$$E_{ox} = \frac{0,193 \cdot 10\,000}{105,1} = 18,36 = 18,4$$

Remarques générales

1. Pour l'extraction des graisses de lait, nous préférons l'éther de pétrole à l'éther éthylique étant donné qu'il ne nécessite aucun traitement préalable pour la destruction des peroxydes.
2. Les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant le chlorure de Fe II avant le sulfocyanate d'ammonium. On peut ajouter jusqu'à 0,15 ml de l'un ou l'autre des réactifs sans modifier pratiquement les résultats.
3. A défaut d'un spectrophotomètre, on peut très bien utiliser un photomètre ordinaire, muni d'un filtre pour une longueur d'onde comprise entre 500 et 525 nm.
4. Dès que l'on a pesé l'échantillon de graisse dans l'érémeyer, il est indispensable de protéger ce dernier de la lumière; un erémeyer en verre brun peut être envisagé, mais il est préférable d'envelopper le récipient avec un papier noir ou un papier d'aluminium.

5. Le vieillissement des solutions de chlorure ferreux et de sulfocyanure se reconnaît à l'augmentation d'intensité de la coloration jaune lors de leur mélange dans la solution lipidique, de même qu'au trouble qui se manifeste.
 6. A la rigueur, on pourrait envisager la conversion de la valeur Eox en valeur absolue du chiffre d'oxydation selon la technique proposée par *Hills* et *Thiel* (1). Pour des travaux de routine, nous pensons qu'il est préférable de s'en tenir à la valeur arbitraire de Eox.
-

Nous saisissons cette occasion pour exprimer nos vifs remerciements à Mlle L. Vital ainsi qu'à M. A. Pancza qui ont exécuté les analyses d'une manière très consciencieuse.

Résumé

On propose une amélioration de la méthode de *Hills* et *Thiel* pour la détermination du degré d'oxydation des graisses, principalement des graisses de lait.

Zusammenfassung

Eine Verbesserung der Methode *Hills* und *Thiel* zur Bestimmung des Oxydationsgrades von Fetten (im besonderen von Milchfett) wird vorgeschlagen.

Summary

An improvement of the procedure according to *Hills* and *Thiel* for the determination of peroxide value of fats, especially of milk fat, is proposed.

Références

1. *Hills G. L. et Thiel C. C., Dairy J.: Research* **14**, 340 (1946).
2. *Walser R.: Thèse E. P. F. Zurich, 1954.*
3. *Kleinert J.: R. I. C. **14**, 5, 60, 106, 156 (1959).*
4. *Driver M. G. et al.: J. A. O. C. S. **40**, 504 (1963).*
5. *Terrier J.: Ces trav. **35**, 33 (1944).*