

Oksido-redukcijski potencijal mlijeka i mliječnih proizvoda

Angelina Palić i Željka Dikanović-Lučan

Pregledni članak — Review

UDK: 637.073:637.14

Sažetak

Mjerenje redoks potencijala pripada skupini fizikalnokemijskih metoda, relativno je brzo, točno i pouzdano, a rezultati daju uvid u oksidacijsku, odnosno redukcijsku sposobnost mlijeka te na taj način može poslužiti kao metoda pri određivanju kvalitete mlijeka i mliječnih proizvoda.

Opisane su teorijske osnove i metode mjerenja redoks potencijala kao i dosadašnji rezultati istraživanja mlijeka, sira i jogurta.

Riječi natuknice: redoks potencijal, mlijeko, sir, jogurt

Uvod

Nakon mnogih fundamentalnih znanstvenih istraživanja oksidacijsko-redukcijskih reakcija i mjerenja redoks potencijala, pošto su uočeni aspekti mikrobiološkog i tehnološkog značaja određivanja redoks potencijala, uslijedila su primijenjena istraživanja s ciljem primjene ove metode pri određivanju kvalitete mlijeka i mliječnih proizvoda.

Mlijeko je biološki sustav koji sadrži više oksidacijsko-redukcijskih sustava kao što su askorbinska, dehidroaskorbinska kiselina, riboflavin, otopljeni kisik, pigmenti, mikroflora. Svaki od tih sustava utječe na konačni redoks potencijal ovisno o reverzibilnosti sustava, omjeru oksidansa i reducensa i koncentraciji aktivnih komponenata.

Određivanjem redoks potencijala mogle bi se objasniti i neke pojave u mlijeku, kao npr. bakterijska kontaminacija ili mogućnost oksidacije mliječne masti. Mikroorganizmi u sirovom mlijeku znatno umanjuju redoks potencijal mlijeka trošenjem otopljenog kisika, a uklanjanje kisika uvjetuje opadanje redoks potencijala. Osim toga, stvaraju se i reduktivne tvari kao proizvod metabolizma mikroorganizama koje također umanjuju redoks potencijal mlijeka. Oksidativne promjene mliječne masti nastaju u prisustvu slobodnog ili vezanog kisika iz zraka djelovanjem svjetlosti, povišene temperature i uz prisustvo tvari-katalizatora npr. bakra (Petričić, 1984, Webb, 1974).

1. Općenito o redoks potencijalu

Sve reakcije oksidacije i redukcije temelje se na prijelazu elektrona jedne kemijske vrste (atomi, molekule, ioni) u drugu. Do prijelaza elektrona dolazi zato što jedan atom s relativno velikim elektronskim afinitetom može oduzeti elektron nekom drugom, s manjim elektronskim afinitetom. Prema tome, oksidacija se može definirati kao gubitak elektrona, ali i otpuštanje vodika i vezanje kisika.

Redukcija je proces suprotan oksidaciji, tj. obuhvaća sve one procese u kojima dolazi do primanja elektrona, primanja vodika i otpuštanja kisika.

* Rad iznijet na XXX. Simpoziju za mljekarsku industriju, održanom u Zagrebu, 1992. godine.

Ova dva procesa su međusobno povezana, što znači da je oksidacija jedne tvari istovremeno povezana s redukcijom druge pa se ovi procesi nazivaju oksidacijsko-redukcijski odnosno redoks procesi.

Primanje ili otpuštanje elektrona uvjetuje promjenu električnog naboja, pri čemu se javlja mali električni napon koji se naziva redoks potencijal.

2. Metode mjerenja redoks potencijala

Metode mjerenja redoks potencijala su:

- kolorimetrijske
- elektrometrijske

2.1. Kolorimetrijske metode

Kolorimetrijske metode mjerenja redoks potencijala zasnivaju se na promijeni ili gubitku boje redoks-indikatora. To su organske boje (npr. metilensko plavilo) koje mijenjaju ton boje ili potpuno gube boju pri oksidaciji, odnosno redukciji. Ukoliko se reduciraju onda su uglavnom bezbojne, dok su u oksidiranom obliku obojene.

Princip određivanja sastoji se u tome da se otopini nekog redoks sustava doda mala količina pogodnog redoks indikatora. Neposredno nakon dodavanja redoks indikatora dolazi do promjene boje u pravcu i stupnju koji odgovara redoks potencijalu. Između skoro potpune oksidacije jednog indikatora (2% reducirano) i njegove skoro potpune redukcije (do 98%) leži razlika potencijala od oko 100 mV.

Indikator metilensko plavilo pokriva rH područje od 13,5 do 15,5 thionin 15–17, a timol-indofenol 17–20. Kombiniranom primjenom različitih redoks indikatora, čije područje mijenjanja boje pokriva široko područje rH, može se rH vrijednost odrediti s točnošću od 0,5 rH.

Kolorimetrijske metode su jednostavne i jeftine, ali nedovoljno egzaktna te zahtijevaju upotrebu velikog broja različitih indikatora da bi se odredile semikvantitativne vrijednosti.

Redoks indikatori moraju biti inertni te ne smiju djelovati katalitički na istraživani redoks sustav. Zbog fenolnog karaktera mnogi redoks indikatori mogu biti toksični za mikroorganizme pa o tome treba voditi računa u mikrobiološkim pokusima. Osim toga, oni sami mogu sudjelovati u redoks reakcijama kao akceptori ili donatori elektrona (Webb, 1974, Hewitt, 1950).

2.2. Elektrometrijske metode

Za elektrometrijsko mjerenje redoks potencijala koristimo redoks elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu iona medija u koji su uronjeni. Za redoks elektrode najvažnija je visoka elektroprovodljivost elektrodnog materijala, neutralnost prema analiziranom mediju i dovoljne brzine elektronske izmjene na granici otopine (Weisberger, 1971).

Oksidacijska, odnosno redukcijska sposobnost nekog sustava određuje se na osnovi mjerenja elektromotorne sile članka koji se sastoji od mjerne i referentne elektrode. Kao mjerne elektrode koriste se redoks elektrode konstruirane na principu oksidacijsko-redukcijske izmjene, dok se kao referen-

tna elektroda koristi zasićena kalomel elektroda umjesto standardne vodikove elektrode čiji je potencijal dogovorno jednak nuli. Zasićena kalomel elektroda ima konstantni potencijal prema vodikovoj elektrodi, koji pri temperaturi od 20 °C (293 K) iznosi 249,6 mV. Ona se jednostavno priređuje i ima potpuno reproduktivni potencijal, pa se upotrebljava kao referentna elektroda za određivanje potencijala drugih elektroda. Umjesto zasićene kalomel elektrode može se upotrijebiti i elektroda srebro-srebroklorid, čiji konstantni potencijal prema standardnoj vodikovoj elektrodi, pri temperaturi od 20°C (293 K), iznosi 204 mV.

Redoks elektrode pripremaju se od metala koji je kemijski otporan prema sustavu. Te su elektrode izrađene od plemenitih metala (zlato ili platina), koje se uranjaju u otopinu koja sadrži katione, anione ili molekule dvaju različitih stupnjeva oksidacije. One posreduju pri reverzibilnom prijelazu elektrona s jednog oksidacijskog stupnja u drugi (Brdička, 1969).

Pojedinačni potencijal nije mjerljiv, već samo razlika između dva različita pojedinačna potencijala, tj. razlika potencijala.

Nakon uranjanja elektrode u otopinu nastoji se uspostaviti ravnoteža pri čemu se javlja stalna potencijalna razlika u području granične plohe metala i otopine. Plemeniti metali (Pt, Au), uronjeni u vodene otopine, ne šalju ione u otopinu i potencijal takve elektrode ne ovisi isključivo o ravnoteži između plemenitog metala i iona, već dolazi do stvaranja razlike potencijala između elektrode i otopine.

Elektrodni potencijal predstavlja razliku potencijala između elektrode i otopine, a definira se Nerstovom jednačbom (Kjaergaard, 1977):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{oks}} / a_{\text{red}} \quad (1)$$

gdje je: E° = standardni elektrodni potencijal
 R = plinska konstanta (8,314 J/molK)
 n = broj izmijenjenih iona
 F = Faradejeva konstanta (96500 C/mol)
 a_{oks} = aktivitet iona u oksidiranom obliku
 a_{red} = aktivitet iona u reduciranom obliku
 T = temperatura (K)

Umjesto redoks potencijala izraženog u mV može se koristiti i pojam rH vrijednosti koji je uveo Clark, a koji predstavlja mjeru za oksidacijsku odnosno redukcijsku sposobnost kemijskog sustava (Hewitt, 1950). Ako se platinska elektroda uroni u takav sustav, uspostavlja se ravnoteža između vodika apsorbiranog na platini ili onoga u reakciji. Taj tlak molekularnog vodika je obično mali, ali se mijenja prema sustavu; ako je oksidirajući, tlak je veoma mali, rH vrijednost je tada definirana kao negativni logaritam tlaka vodika na indiferentnoj elektrodi uronjenoj u smjesu jednakih molekularnih koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika (Webb, 1964):

$$rH = - \log p_{H_2} \quad (2)$$

odnosno prema Clarku:

$$rH = 2 \left(pH + \frac{E_h}{2,303 RT/F} \right) \quad (3)$$

gdje je: E_h = očitani elektrodni potencijal na aparaturi, korigiran s obzirom na potencijal standardne vodikove elektrode

Ako kao referentnu elektrodu koristimo zasićenu kalomel elektrodu, jednadžba (3) će pri 20°C biti sljedećeg oblika:

$$rH = 2 \left(\text{pH} + \frac{E + 249,6}{2,303 RT/F} \right) \quad (4)$$

odnošno:

$$rH = 0,0343 E_h + 2\text{pH} \quad (5)$$

Za biološke sustave računa se potencijalna vrijednost pH 7 (E_{h7}). Odnos između E_{h7} i E_h dan je izrazom (Montville i Conway, 1982):

$$E_{h7} = E_h + 59,1 (\text{pH}_x - 7) \quad (6)$$

pH_x = očitana pH-vrijednost na aparaturi

Elektrode za mjerenje redoks potencijala moraju se prije mjerenja baždari.

Baždarenje elektroda je mjerenje potencijala u definiranim otopinama gdje postoji ravnoteža. Takav sustav predstavlja zasićena otopina kinhidrona.

Kinhidron je labilan spoj koji se u vodenoj otopini raspada na 1 molekulu kinona i 1 molekulu hidrokina koji su sastavni dijelovi redoks sustava (Brdička, 1969).

Pri 25°C (298 K) potencijal zasićene otopine kinhidrona iznosi (Kjaergaard, 1977):

$$E_h = 699 - 59,1 \text{pH} \quad (7)$$

Prilikom baždarenja u 0,1 M HCl i kinhidronu potencijal elektrode pri 20°C (298 K) je 386—396 mV, odnosno rH vrijednost je 24,2 (Leistner i Mirna, 1959).

Mjerenje redoks potencijala provodi se u atmosferi dušika, a očitava se pH-instrumentom, na skali za očitavanje potencijala (mV), svakih 5 minuta, do uspostavljanja stacioniranog potencijala.

3. Redoks potencijal mlijeka

Redoks reakcije u mlijeku vezane su za prijenos elektrona i promjene električnog naboja pojedinih spojeva. Te reakcije mjere se redoks potencijalom (izražen kao E_h) koji u svježem sirovom mlijeku, koje sadrži otopljeni kisik, iznosi od + 0,2 do + 0,3 V, najčešće 0,23 — 0,25 V dok je rH vrijednost mlijeka uglavnom između 20,5 i 25.

Vrijednosti rH koje su manje od 25,3 teku u pravcu redukcije, dok su vrijednosti veće od ove karakteristične za oksidacijske procese, što znači da je redukcijski karakter mlijeka uz te rH vrijednosti jače izražen.

3.1. Faktori koji utječu na promjene redoks potencijala

Otopljeni kisik je glavni faktor koji određuje potencijal mlijeka pa je

mlijeko proizvedeno mužnjom u anaerobnim uvjetima negativnijeg potencijala, a kada se ono izloži zraku potencijal raste.

U mlijeku koje je oslobođeno kisika npr. propuhavanjem plina koji ne sadrži kisik (dušik), ili djelovanjem mikroorganizama, na redoks potencijal najviše utječe askorbinska kiselina koja je najjači reducirajući sastojak mlijeka. Veća količina askorbinske kiseline znači i više tvari koje se reduciraju, odnosno ona svojom oksidacijom uvjetuje smanjenje redoks potencijala (Webb, 1974).

Harland i sur. (1952) istraživali su vezu između tehnoloških postupaka i redoks sustava koji utječu na očuvanje kvalitete mlijeka. Autori su odredili E_h vrijednosti mlijeka rekonstituiranog od svježe pripremljenog sušenog punomasnog mlijeka između 340 i 390 mV, a kraće predgrijavanje rezultira nižim redoks potencijalom, dok uklanjanje kisika iz sustava prije toplinske obrade (85°C/30 minuta) rezultira manjom E_h vrijednošću nego u prisutnosti kisika, odnosno na zraku, što znači da deaeracija prije predgrijavanja smanjuje E_h i poboljšava očuvanje kvalitete.

Sindhu i Roy (1974) određivali su oksidacijsko-redukcijski potencijal kravljeg mlijeka i mlijeka bizona. U 180 uzoraka svježeg mlijeka bizona odredili su redoks potencijal 0,129—0,469 V, dok je za svježe kravlje mlijeko iznosio 0,234—0,278 V.

Na redoks potencijal mlijeka utječu i kupri ioni. Oni pokazuju veliki afinitet primanja elektrona, djeluju kao jako oksidacijsko sredstvo te uzrokuju porast redoks potencijala. Bakar je značajan katalizator u reakcijama oksidacije te je posljedica veće količine prisutnog bakra i povećanje redoks potencijala, a to naročito dolazi do izražaja ako se mlijeko kontaminira tijekom obrade ili skladištenja. Utjecaj bakra na redoks potencijal, količinu askorbinske kiseline i razvoj oksidiranih okusa u kravljem mlijeku istraživali su Unnikrishnan i sur. (1976). Bakar uvjetuje povećanje redoks potencijala u kravljem mlijeku, a E_h kravljeg mlijeka značajno se povećava kada je oksidirano više od polovice normalno prisutne askorbinske kiseline. Uzorci u koje nije dodan bakar pokazuju slabi pad E_h tijekom skladištenja, zahvaljujući aktivnosti bakterija, međutim, ti uzorci su neugodna mirisa i okusa i nakon 96 sati skladištenja. Prisustvo bakra u kupro obliku dovodi do ranije oksidacije masti uzrokujući neugodan miris i okus pa će u uzorcima kojima je dodan bakar u obliku kupro iona doći do ranije oksidacije nego li u uzorcima u kojima je dodan bakar u obliku kupri iona. Ukoliko se bakar doda kravljem mlijeku prije pasterizacije, dolazi do trenutnog povećanja E_h , dok uzorcima kojima je bakar dodan nakon pasterizacije E_h počne rasti tek poslije perioda zakašnjenja.

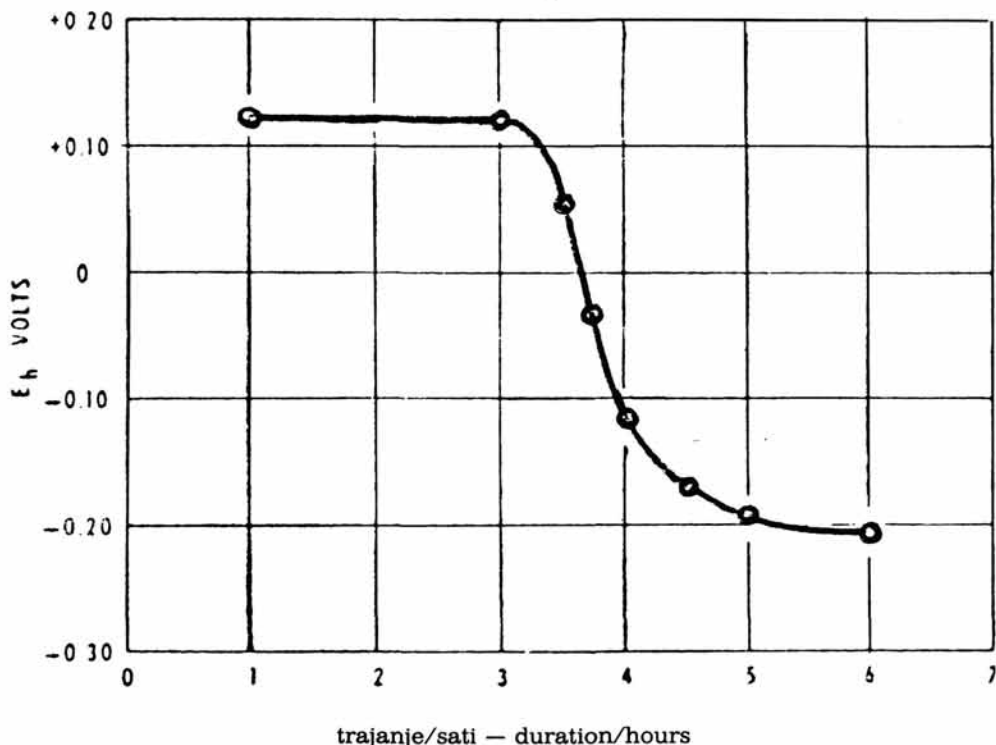
Vahčić i sur. (1992) odredili su rH vrijednosti 72 uzorka sirovog (17,88—19,29), pasteriziranog (19,75—21,53) i steriliziranog mlijeka (19,48—21,31). Istim uzorcima autori su odredili i količine bakra, željeza i askorbinske kiseline. Kvantitativnu ovisnost između redoks potencijala, kao zavisne varijable, i količine bakra, željeza i askorbinske kiseline, kao nezavisne varijable, izrazili su mnogostepenom regresijom. Efikasnost dobivene jednadžbe za sirovo mlijeko je 99,88%, pasterizirano 99,99% i sterilizirano 99,98%.

Pored navedenih faktora, na promjenu redoks potencijala utjecali su skladištenje, zagrijavanje, dijaliza.

Tijekom skladištenja (4—6°C) redoks potencijal opada brzo i gotovo linearno s vremenom skladištenja. U slučaju zagrijavanja također dolazi do opadanja redoks potencijala npr. (100°C/30 minuta) smanjenje je za 0,05 V. Dijaliza uvjetuje povećanje redoks potencijala što može uzrokovati povećanje koncentracije oksidiranih tvari ili istovremeno smanjenje reduciranih tvari (askorbinska kiselina) (Sindhui Roy, 1974).

U obranom mlijeku Nojeim i sur. (1981) odredili su redoks potencijal (E_h) 321 mV, pH 6,8 i količinu otopljenog kisika 0,8 ppm.

Redoks potencijal može biti i negativne vrijednosti. To je u slučaju djelovanja bakterija koje smanjuju potencijal mlijeka koristeći pri tom otopljeni kisik i stvarajući reducirane tvari u procesu svog metabolizma.



Slika 1. Promjene redoks potencijala djelovanjem *Streptococcus lactis* tijekom inkubacije pri 25°C.

Fig. 1 Redox potential changes during the incubation with *Streptococcus lactis* at 25°C

Promjena redoks potencijala mlijeka djelovanjem *Streptococcus lactis* u toku inkubacije (25°C) prikazana je na slici 1.

U tijeku prva tri sata ne dolazi do promjene potencijala, što se vidi i na slici 1, a zatim naglo pada unutar jednog sata. Nakon toga slijedi faza usporenog pada i prestanka tog procesa nakon šest sati. U prvoj fazi ne dolazi do smanjenja redoks potencijala zbog relativno malog broja mikroorganizama kao i zbog suprostavljanja oksidacijsko-redukcijskog sustava mlijeka promjenama potencijala. Do naglog pada redoks potencijala dolazi tek kada se savlada taj otpor. I nastale reducirajuće tvari uvjetuju naglo smanjenje redoks potencijala mlijeka. Faza usporenog pada posljedica je smanjenja aktivnosti mikroorganizama zbog nastajanja tvari koji usporavaju njihovu aktivnost (Weeb, 1974).

Oksidacijsko-redukcijski potencijal ovčjeg i kravljeg mlijeka, kao i vezu između redoks potencijala i ukupnog broja bakterija, određivali su Pappas i sur. (1989).

Autori su odredili redoks potencijal ovčjeg mlijeka 131,0–156,2 mV, a kravljeg 119,8–156,3 mV. Korelacija između redoks potencijala i ukupnog broja bakterija za ovčje mlijeko je negativna ($r = -0,458$) jer povećanjem broja bakterija redoks potencijal opada.

Bassalik-Chabielska i sur. (1983) pratili su rast *Streptococcus* i *Staphylococcus* vrsta u svježem mlijeku mjerenjem redoks potencijala. U aerobnim uvjetima aktivno mlijeko inhibira rast *Streptococcus* više nego li *Staphylococcus* vrsta.

Laboratorijski pasterizirane uzorke sirovog mlijeka Juven i sur. (1981) inokulirali su mikroorganizmima: *Citrobacter freundii*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Klebsiella ozaenae* i *Serratia liquefaciens*. Svi mikroorganizmi uzrokuju smanjenje redoks potencijala (E_h) mlijeka od 20 mV (*Escherichia coli*) do 152 mV (*Staphylococcus liquefaciens*).

U sirovom mlijeku bakteriostatski efekt penicilina za sve istraživane sojeve značajno je viši u anaerobnim nego aerobnim uvjetima. U aktivnom mlijeku učinak penicilina bio je različit za svaki soj kada su istraživani u različitim uvjetima redoks potencijala (Krolikovska i sur., 1991).

Masti, bjelančevine i laktoza ne utječu na redoks potencijal mlijeka.

3.2. Redoks potencijal fermentiranih mliječnih proizvoda

Mjerenjem redoks potencijala mogu se kontrolirati procesi proizvodnje sira i fermentiranih proizvoda.

Tijekom fermentacije »Cheddar« sira, redoks potencijal se smanjuje na oko -150 do -200 mV.

Dodatak cisteina »Cheddar« siru pripremljenom uz dodatak čiste kulture mikroorganizama smanjuje E_h , a povećava se količina H_2S . Sir pripremljen bez čiste kulture visokog je E_h , bez sumpornih spojeva, a dodani cistein smanjuje E_h , te povećava proizvodnju sumpornih komponenata (Manning i Price, 1983).

Najaktivnije bakterije u metaboličkom poticanju pigmenta »hrdave mrlje« (rusty spot) u »Cheddar« siru su one koje se proizvode pri niskom elek-

trodnom potencijalu, dok se pogreška poznata kao »uljevitost« (oiliness) može spriječiti rastom bakterija koje snižuju redoks potencijal kako bi se spriječila oksidacija mliječne masti. Takva oksidativna bojenja ne javljaju se kada je E_h manji od +0,3 V pri pH 6,5, dok se »hrdave mrlje« ne javljaju kad je E_h iznad –0,1 V pri pH 5,0 (Hewitt, 1950).

Cabrini i Cavini (1984) su pri proizvodnji talijanskog sira »Grana Padano« koristili sljedeće kulture: *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus lactis*, *Streptococcus faecalis*, *Streptococcus faecium*, koje su dodavali u obrano, sterilno mlijeko. Pri temperaturi od 15°C *Streptococci* pokazuju prosječni E_h od –380 mV unutar deset sati, dok *Lactobacilli* trebaju 15–48 sati da bi postigli prosječnu E_h vrijednost od –300 mV.

Emde i sur. (1992) kontrolirali su procese proizvodnje fermentiranih proizvoda zaključivši da mikroorganizmi moraju biti anaerobni, mikroaerofilni ili fakultativno anaerobni.

Jogurt inokuliran sa *Streptococcus thermophilus* i *Lactobacillus bulgaricus* 18 sati pri 42°C oksidacijsko-redukcijskog je potencijala –80mV, pH 3,85 i koncentracije mliječne kiseline 158 mM. Povećanje inhibicije mliječne kiseline uzrokuje *Salmonella typhimurium*, ali u uvjetima gdje prevladava niski pH i redoks potencijal, odnosno niski redoks potencijal povećava baktericidnu sposobnost jogurta (Rubin i Vaughan, 1979).

Vrijednosti redoks potencijala različite su za različite fermentirane proizvode. Dikanović-Lučan i Palić odredili su rH-vrijednosti jogurta 19,30; bifido jogurta 19,27; acidofila 18,29; AB kulture 19,66 i jogurt napitka 21,14. Te su vrijednosti rezultat najnovijih istraživanja te su to još uvijek neobjavljeni podaci.

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL OF MILK AND MILK PRODUCTS

Summary

Redox potential measurement is one of physico-chemical methods which are easy to perform, accurate and reliable. The results give one an insight into oxidation, i.e. reduction properties of milk so it is very useful method for quality determination of milk and dairy products.

Theory and methods of redox potential measurements, as well as up to date research of milk, cheese and yogurt are described.

Additional index words: redox potential, milk, cheese, yoghurt

Literatura

- BASSALIK-CHABIELSKA, L., KROLIKOWSKA, K., NIEDZIELSKA, A., TYCZYNSKA, B. (1983): Growth of *Staphylococci* and *Streptococci* in raw milk, *Acta Microbil. Pol.*, **32** (3) 297—303.
- BRDIČKA, R. (1969): Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb.
- CABRINI, A., CAVINI, S. (1984): Technology of Grana cheese production, *Dairy Sci. Abstr.*, **46** (8) 5448.
- DIKANOVIĆ-LUČAN, Ž., PALIĆ, A., nepublicirani rezultati.
- DORĐEVIĆ, J. (1987): Mleko, Naučna knjiga, Beograd.
- EMDE, R., TROESCH, W., KRISCHKE, W., SCHUPPERT, B. (1992): Controlling the formation of fermentation products by control of redox potentials, *Chem. Abstr.*, **7**, 24759q.
- HARLAND, H. A., COULTER, S. T., JENNESS, R. (1952): The interrelationships of processing treatments and oxidation-reduction systems as factors affecting the keeping quality of dry whole milk. *J. Dairy Sci.*, **35** (8) 643—654.
- HEWITT, L. F. (1950): Oxidation-reduction potentials in bacteriology and biochemistry, 6th ed. Edinburgh E. & S. Livingstone Ltd.
- JUVEN, B. J., GORDIN, S., ROSENTHAL, I., LAUFER, A. (1981): Changes in Refrigerated Milk Caused by *Enterobacteriaceae*, *J. Dairy Sci.*, **64** (9) 1781—1784.
- KJAERGAARD, L. (1977): The redox potential its use and control in biotechnology, *Adv. Biochem. Eng.*, **7**, 131—150.
- KROLIKOWSKA, K., BASSALIK-CHABIELSKA, L., KLEWIEC, J. (1991): Effect of penicillin and quinaldofur on the growth of *Streptococcus agalactiae* in milk under different redox potential, *Dairy Sci. Abstr.*, **53** (2) 1116.
- LEISTNER, L., MIRNA A. (1959): Das Redoxpotential von Pokellaken, *Die Fleischwirtschaft* **11** (8) 659—666.
- MANNIG, D. J., PRICE, J. C. (1983): Effect of redox potential on the flavour of Cheddar cheese, *Dairy Sci. Abstr.*, **45** (6) 4268.
- MONTVILLE, T. J., CONWAY, L. K. (1982): Oxidation-Reduction Potentials of Canned Foods and Their Ability to Support *Clostridium Botulinum* Toxigenesis, *J. Food Sci.*, **47**, 1879—1882.
- NOJEIM, S. J., CLYDESDALE, F. M., ZAJICEK, O. T. (1981): Effect of Redox Potential on Iron Valence in Model Systems and Foods, *J. Food Sci.*, **46**, 1265—1268.
- PAPPAS, C., VOUTSINAS, L. P., MALLATOU, H. (1989): Oxidation-reduction potential of sheep milk and its relation to bacteriological quality, *Milchwissenschaft* **44** (1) 21—24 1989.
- PETRIČIĆ, A. (1984): Konzumno i fermentirano mlijeko, Zagreb, Udruženje mljekarskih radnika Hrvatske.
- RUBIN, H. E., VAUGHAN F. (1979): Elucidation of the Inhibitory Factors of Yogurt against *Salmonella typhimurium*, *J. Dairy Sci.*, **62** 1873—1879.
- SINDHU, J. S., ROY, N. K. (1974): Oxidation-reduction potential of buffalo milk and factors influencing it, *Milchwissenschaft*, **29** (1) 9—11.
- UNNIKRISHNAN, V. D., RAO, S., RAO, M. B. (1976): Effect of Copper in Ascorbic Acid Content Flavour in Milk of Cows and Buffaloes, *J. Milk Food Technol.* **39** (6) 397—400.
- VAHČIĆ, N., PALIĆ, A., RITZ, M. (1992): Mathematical evaluation of relationships between copper, iron, ascorbic acid redox potential of milk, *Milchwissenschaft*, **47** (4) 228—230.

A. Palić i Ž. Dikanović-Lučan: Oksido-redukcijski... Mljekarstvo 43 (2) 133—142, 1993

WEEB, B. H., JOHNSON, A. H., ALFORD, J. A. (1974): Fundamentals of Dairy Chemistry
The AIV Publishing Co., INC Westport, Connecticut.

WEEB, F. C. (1964): Biochemical Engineering, D. Van Nostrand Company Inc., Toronto
192—202.

WEISBERGER, A. (1971): Techniques of Chemistry vol. I Part IIA, R. P. Bush, Electrochemical methods, Wiley & Interscience, New York, London.

Adresa autora — Authors' addresses:

Dr. Angelina Palić
Mr. Željka Dikanović-Lučan
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zagreb, Pierottijeva 6

Primljeno — Received

5. 5. 1993