

Das Hofiusverfahren zur Frischhaltung flüssiger Molkereierzeugnisse¹⁾

Bericht über den derzeitigen Stand seiner Entwicklung

erstattet von Prof. Dr. SCHWARZ

Aus der Preußischen Versuchs-
und Forschungsanstalt für
Milchwirtschaft Kiel

Eingeg. 15. Dezember 1936

Zur Frischhaltung von flüssigen Molkereiprodukten wurde von Th. Hofius ein Verfahren ausgearbeitet, das im wesentlichen darin besteht, daß die Flüssigkeiten von den in ihnen enthaltenen Gasen befreit und unter Sauerstoffdruck von mindestens 8 atü kühl gelagert werden. Ein vorhergehendes Pasteurisieren zur Abtötung der Bakterien ist nicht erforderlich. Die frischhaltende Wirkung des Verfahrens soll darauf beruhen, daß die Bakterien in ihrer Tätigkeit gehemmt werden.

Die erforderliche **Apparatur** besteht aus einem zylindrischen Faß, das aus 1,5 mm starkem V2A-Blech hergestellt ist. Um ein Ausbeulen des Behälters durch den hohen Druck zu verhindern, sind 2 Verstärkungsringe im elektrischen Schweißverfahren aufgepunktet. In der Stirnwand ist der mit 2 Schraubventilen versehene Ventilkopf eingeschraubt. Das eine Ventil dient zur Gasfüllung und das andere zur Entnahme von Flüssigkeit. Das Abfüllventil ist mit einem Steigrohr versehen. Seitlich am Ventilkopf sitzen die Anschlußstutzen mit Aufschraubkappen. Bei der Durchführung des Verfahrens wird die auf mindestens 8° gekühlte Milch in die gereinigten und gekühlten Druckgefäße so eingefüllt, daß der Rauminhalt bis höchstens $\frac{1}{5}$ ausgenutzt ist. Darauf wird der Verschluss mit Steigrohr und Gaszuleitungshahn aufgesetzt und festgeschraubt. Aus einer Sauerstoffbombe mit einem auf 8 atü eingestellten Reduzierventil wird nun Sauerstoff in das Druckgefäß geleitet, bis in diesem ein Druck von 8 atü herrscht. Nachdem das Gefäß noch 1 min. unter diesem Druck gestanden hat, werden die Ventile geschlossen und das Druckgefäß 2—3 min kräftig geschüttelt und 1 min stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird das Gasventil geöffnet, so daß der mit den Milchgaseen vermischte Sauerstoff entweichen kann. Hierbei darf keine Außenluft wieder in den Behälter eindringen. Nach nochmaligem Füllen des Druckgefäßes mit Sauerstoff auf 8 atü ist die Behandlung beendet. Die Gefäße werden nun bei einer Temperatur gelagert, die 8° nicht überschreitet, und alle 2 Tage leicht geschüttelt. Sinkt der Druck unter 7 atü, muß wieder mit Sauerstoff auf 8 atü nachgefüllt werden.

Bei den in der Preuß. Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel durchgeführten Versuchen wurden die mit heißer Sodalösung, gespanntem Dampf, heißem und kaltem Wasser gereinigten Druckgefäße auf etwas über 8 atü mit Sauerstoff gefüllt. Ihre Lagerung erfolgte in einem automatisch regulierten Kühlschrank, dessen Temperatur zwischen +3 und +6° gehalten wurde. Alle 2—3 Tage wurden die Drucke nachgeprüft und die Behälter geschüttelt.

In Hofius-Tanks unter Sauerstoffdruck wurden untersucht: Dauerpasteurisierte, rohe und kurzzeiterhitzte (40 s auf 74°) und rohe und hocheerhitzte (1 min auf 85°) Vollmilch, rohe und hocheerhitzte Magermilch, Buttermilch aus hocheerhitztem gesäuerten Rahm, rohe und hocheerhitzte Schlagsahne, rohe und auf 96° erhitzte Schlagsahne und auf 95° erhitzter Butterungsrahm.

Um nachzuprüfen, wie weit die Lagerungstemperatur die Haltbarkeit der nach Hofius behandelten Milch beeinflusst, wurde auch je ein Gefäß mit dauererhitzter Voll-

milch im Kühlschrank und bei Zimmertemperatur (18—22°) gelagert. Die bei Zimmertemperatur gehaltene Milch hatte nach 3 Tagen ihren Säuregrad noch nicht verändert, nach 8 Tagen aber auf 9,6 S.H. erhöht. Bei der im Kühlschrank gelagerten Milch war nach 14 Tagen der Säuregrad kaum verändert, der Geschmack und Geruch aber malzig. Bei weiterer Lagerung stieg der Säuregrad langsam an. Die unbehandelte Vergleichsmilch war nach 3 Tagen bei Zimmertemperatur verdorben. Für die Verlängerung der Haltbarkeit ist also eine Lagerung der nach Hofius behandelten Milch unter 8° erforderlich. Wurden rohe und kurzzeiterhitzte Vollmilch in Hofius-Tanks im Kühlschrank gelagert, so war die Milch nach 17 Tagen im Geschmack noch gut. Der Säuregrad war etwas angestiegen. Auch nach 28 Tagen war die Milch noch einwandfrei, wenngleich sie auch schon einen leicht caramelartigen Geruch und Geschmack angenommen hatte. Nach 42tägiger Lagerung hatte sich dieser caramelartige Geruch und Geschmack wesentlich verstärkt, bei der erhitzten Probe mehr als bei der rohen. Auch war die Säuerung schon so weit vorgeschritten, daß sie geschmacklich wahrgenommen werden konnte. Länger als 4 Wochen konnte die Milch nach dem Verfahren von Hofius also nicht brauchbar erhalten werden. Die Keimzahlen stiegen im Laufe der Versuchszeit zunächst an und nahmen dann nach 5 Wochen stark ab. Ebenfalls war ein Abfallen des Colititers zu bemerken.

In einem anderen Versuch, in dem rohe und hocheerhitzte Vollmilch der Hofius-Behandlung unterworfen wurde, zeigte sich wieder, daß die rohe wie auch die hocheerhitzte Milch in den ersten 28 Tagen nur schwach säuerte. Nach 35 Tagen war die rohe Milch noch als einwandfrei zu bezeichnen, während die erhitzte schon nach 28 Tagen einen deutlich malzigen caramelartigen Geschmack aufwies. Die rohe Milch hatte sich bei diesem Versuch 5 Wochen gehalten, die hocheerhitzte dagegen nur 4 Wochen. Die Keimzahlen nahmen ebenso wie im vorigen Versuch erst zu und nach der 5. Woche stark ab.

Bei roher und hocheerhitzter Magermilch zeigte sich dasselbe Bild. Auch Magermilch ließ sich durch die Behandlung nach Hofius 4 Wochen haltbar machen.

Bei einer Reihe von Versuchen konnte beobachtet werden, daß das Säuerungsvermögen der Milch nicht nur während der Lagerung unter Sauerstoffdruck stark gehemmt wird, sondern auch noch nach Fortnahme des Druckes, sofern die Milch schon einige Zeit unter Druck gelagert worden war. Das spezifische Gewicht der Milch war direkt nach der Entnahme aus dem Druckgefäß um 17—24% geringer als das der Ausgangsmilch. Wurde die frisch aus dem Druckgefäß entnommene Flüssigkeit einige Zeit stehengelassen, so trat ein ziemlicher Volumenverlust ein, und zwar schwankte er bei Milch zwischen 16 und 24% und bei Sahne zwischen 18 und 32%. Bei Milch entweicht der Sauerstoff schon innerhalb von 10 min, bei Sahne selbst bei einer Temperatur von 45° erst nach 2—4 h. Durch die Behandlung der Milch nach Hofius wird die Aufrahmung stark geschädigt. Die Verminderung der Aufrahmung betrug 30—70%. Die Labgrade der Milch wurden durch die Behandlung nicht beeinflusst, die Labfähigkeit nur sehr wenig.

¹⁾ Siehe Dtsch. Molkerei-Ztg. 1936, Folge 44 u. 45.

Bei Buttermilch ließ sich die Haltbarkeit durch die Behandlung nach *Hofius* auf mindestens 18 Tage erhöhen. Nach 28 Tagen war der Geschmack leicht unrein, nach 35 Tagen waren Geruch und Geschmack ausgesprochen schlecht.

Bei Lagerung von roher und pasteurisierter Schlag-sahne mit einem Fettgehalt von 30% in *Hofius*-Tanks war nach 30 Tagen ein malzig-caramelartiger Geruch und Geschmack zu bemerken. Nach 23 Tagen war die Sahne im Geruch und Geschmack noch einwandfrei, der Säuregrad hatte jedoch schon erheblich zugenommen (von 4,6 auf 8,0). Die Prüfung der Sahne auf ihre Schlagfähigkeit ergab gegenüber der unbehandelten Sahne hinsichtlich der Volumenzunahme, der Festigkeit und des Absatzens keine eindeutigen Unterschiede. Die Schlagzeit war jedoch etwas verlängert. Bei einem anderen Versuch mit auf 90° erhitzter Schlagsahne mit einem Fettgehalt von 37,5% war der Geruch und Geschmack nach 36tägiger Lagerung noch gut, wenn auch der Säuregrad leicht angestiegen war. Wurde Schlagsahne in Teilen an verschiedenen Tagen in einen *Hofius*-Tank gebracht und unter Sauerstoffdruck gesetzt, so war die Sahne am 10. Tag nach Beginn des Versuches wohl noch süß, im Geruch und Geschmack aber nicht mehr einwandfrei. Ein 20%iger Butterungs-rahm, der im Wasserbad auf 95° erhitzt war, hielt sich 33 Tage im *Hofius*-Tank. Nach 18 Tagen wurde von diesem Rahm ein Teil sofort nach der Entnahme aus dem Druckgefäß mit 5% Rahmsäuerungskultur angesäuert und ein

weiterer Teil nach vorheriger Pasteurisierung auf 95° mit nachfolgender Kühlung auf 17°. Während der letztere einen normalen Säuerungsverlauf aufwies, war die Säuerung bei dem ersteren stark gehemmt. Der gewünschte Säuregrad wurde erst 21 h später erreicht.

Die Butter aus dem nach *Hofius* behandelten Rahm hatte stets einen etwas malzigen artfremden Geschmack, der sich auch bei der Lagerung nicht verlor.

Da die Möglichkeit bestand, daß durch die Sauerstoffbehandlung der Milchprodukte sich Wasserstoffsperoxyd bilden könnte, wurde auch in zwei Versuchsreihen dessen Nachweis versucht. Eine Bildung von Wasserstoffsperoxyd konnte jedoch nicht festgestellt werden. Auch die Ermittlung der Jodzahlen in 36%igem Rahm ergab nach der *Hofius*-Behandlung keine wesentlichen Veränderungen. Bei Milch und Buttermilch wurde nach der Lagerung in den Druckgefäßen eine geringe Zunahme des Eisengehaltes festgestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß flüssige Molkereierzeugnisse durch das *Hofius*-Verfahren bei einer Lagerungstemperatur unter 8° etwa 4 Wochen haltbar gemacht werden können.

Nach einem kurzen Bericht in „Die Umschau“²⁾ soll durch Zusammenarbeit von Prof. Dr. Richter, Kiel, und Apotheker *Hofius* die Lagerung unter 8° überflüssig sein, wenn die Milch vor der Sauerstoffbehandlung mindestens 3 h auf 58° erwärmt wird. [A. 154.]

²⁾ Umschau Wiss. Techn. 40, 872 (1936).

Quantitative Trennung und Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum (Auszug)*)

Von Dr. KURT PETERS und
WALTHER LOHMAR

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut
für Kohleforschung,
Mülheim (Ruhr)

Eingeg. 14. November 1936

Die vorliegende Trennungsmethode soll mit verhältnismäßig einfachen Mitteln eine schnelle und zuverlässige Zerlegung von Gasgemischen für analytische und präparative Zwecke ermöglichen. Nach den Erfahrungen, die auf Grund früherer Untersuchungen von Peters u. Weil¹⁾ aus dem hiesigen Institut vorlagen, war dieses Ziel am besten durch Adsorption der Gasgemische an aktiver Kohle und nachfolgende Desorption im Vakuum bei bestimmten Temperaturen zu erreichen. Andere Arbeitsweisen kamen für den beabsichtigten Zweck aus folgenden Gründen nicht in Betracht.

Die gasförmige Phase über einem verflüssigten Gasgemisch enthält in der Regel alle auch in der flüssigen Phase vorhandenen Bestandteile. Die Partialdrucke der leichter flüchtigen Stoffe haben nun zwar in einem solchen System einen um so größeren prozentualen Anteil am

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 25“ und hat einen Umfang von 16 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 5 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 1. Februar 1937 Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

¹⁾ Literaturhinweise s. die ausführliche Arbeit.

Gesamtdruck, je tiefer die Temperatur und je kleiner dementsprechend der Gesamtdruck ist, man kann aber auf keine Weise erreichen, daß die Gasphase über einem flüssigen Gemisch von z. B. zwei benachbarten Kohlenwasserstoffen einer homologen Reihe oder über einem Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen zu 100% aus dem Dampf des leichter flüchtigen Bestandteiles besteht. Alle Methoden zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, die auf Dampfdruckunterschieden beruhen, erfordern deshalb eine schrittweise Anreicherung der einzelnen Gemengteile durch wiederholte fraktionierte Destillation oder fraktionierte Kondensation, so daß eine quantitative Trennung eines Gemisches in die Einzelbestandteile auf diesem Wege in einer Operation nicht möglich erscheint. Nur durch Verlegung der einzelnen Teilvorgänge der wiederholten Fraktionierung in einen gemeinsamen Raum, wie z. B. bei Kolonnenapparaten, ist eine nahezu vollständige Trennung u. U. erreichbar.

Bei Verwendung von Adsorptionsmitteln sind die Bedingungen für die Trennung wesentlich günstiger, weil die gasförmige Phase über einem adsorbierten Gasgemisch immer einen größeren Anteil der niedriger siedenden Substanz enthält als die gasförmige Phase über einer Flüssigkeit. Von diesem für die Gastrennung günstigen Umstand ist deshalb schon häufig Gebrauch gemacht