

# Die chemischen Vorgänge bei der Käsereifung

Von Prof. Dr. G. SCHWARZ

Chemisches Institut der Preußischen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Kiel

Eingeg. 16. Juni 1938

Die meisten Käse müssen, bevor sie zum Verzehr geeignet sind, eine mehr oder weniger weitgehende Reifung durchmachen, wobei Quarg oder Bruch, die auch Fett und Molke enthalten, bestimmte Umwandlungen erfahren, die ihnen erst die Eigenschaften des Käses verleihen.

Bevor die einzelnen Vorgänge, die sich bei der Reifung abspielen, erörtert werden, sei ganz kurz auf die Herstellung der Käse eingegangen.

Der Käsestoff der Milch kann aus ihr entweder mit Hilfe von Lab oder durch Säure abgeschieden werden, wobei gleichzeitig das Fett mit niedergeschlagen wird. Im ersten Fall wird das Gerinnel als Paracasein oder Bruch, im zweiten Fall hingegen i. allg. als Quarg bezeichnet. Je nach der Abscheidung des Eiweißes können unbeschadet anderer Einteilungsmöglichkeiten demnach zwei große Gruppen von Käse, die Lab- und die Sauermilchkäse unterschieden werden. Die Kunst des Kässens besteht nun darin, aus einer nicht immer gleichmäßig zusammengesetzten Milch den Käsestoff und das Fett möglichst ohne Verluste aus der Kesselmilch abzuscheiden und Bruch oder Quarg durch entsprechende Bearbeitung, wie Schneiden, Röhren und Nachwärmern in die für die herzustellende Käsesorte geeignete Beschaffenheit zu überführen. Da der spätere Verlauf des Reifungsprozesses sehr erheblich von dem Gehalt der Käsemasse an Molke und damit von Milchzucker abhängig ist, wird man je nachdem, welche Käsesorte hergestellt werden soll, für einen geringen oder möglichst starken Molkenaustritt auch nach dem Herausnehmen der Käsemasse aus dem Kessel Sorge tragen. Bei einigen Schnittkäsen, vor allem aber bei den Hartkäsen, wird der Molkenaustritt durch Pressen des in geeignete Formen eingebrachten Bruches gefördert. Auch das anschließende Salzen der Käse dient diesem Zweck, daneben aber auch der Bildung der Käserinde. Köstler (1) unterscheidet bei der Rindenbildung zwischen einer primären Rinde, die durch Eintrocknen der Oberfläche entsteht und einer darunter liegenden sekundären, die sich beim Salzen bildet.

Labkäse sind i. allg. nach dem sich über etwa 3 Tage erstreckenden Trockensalzen oder Salzen im Bade für die Reifungskeller fertig, während die aus Quarg unter Zusatz von Kochsalz und bestimmten Schnellreifungsmitteln hergestellten Sauermilchkäse vor dem Einbringen in die eigentlichen Reifungsräume noch für kurze Zeit in besonderen Trockenräumen vorgetrocknet werden. Luftfeuchtigkeit und Temperatur der Reifungsräume sind bei den einzelnen Käsesorten verschieden. Bei der Lagerung tritt, abgesehen von den noch zu behandelnden Umsetzungen, ein nicht unbeträchtlicher Schwund, in der Hauptsache infolge Verdunstung des Wassers, ein, der bei den wasserreichen Weichkäsen etwa 40%, bei den Hartkäsen etwa 10—20% des Rohkäses betragen kann. Nach Angaben von Hansen (2) soll die Reifung von Käsen aus pasteurisierter Milch bei höheren Temperaturen, sofern sich die Lagerung über mehr als 5 Monate erstreckt, zu unangenehmen Geschmacksveränderungen führen, so daß Kellertemperaturen unter 10° anzuraten sind.

## Der Reifungsprozeß.

Die sich bei der Käsereifung abspielenden Abbau- und Umwandlungsprozesse dürfen auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden können, und zwar auf solche rein chemischer Art, weiterhin auf die Ein-

wirkung von Enzymen und ferner auf die Tätigkeit von Kleinlebewesen, wobei natürlich die einzelnen Vorgänge nebeneinander bzw. gekoppelt miteinander verlaufen.

Der Reifungsprozeß, den die Käse durchmachen, erstreckt sich nun nicht nur auf die Eiweißsubstanz, sondern auch der Milchzucker und das Fett sind tiefgreifenden Veränderungen unterworfen, auf die im weiteren näher eingegangen werden soll.

Bei der Reifung lassen sich mit gewissen Einschränkungen 2 aufeinanderfolgende, teilweise sich auch überschneidende Phasen unterscheiden, die Vorreifung und die Hauptreifung.

An der Vorreifung kann wenigstens bei den Labkäsen innerhalb gewisser Grenzen das im Naturlab wohl stets, wenn auch oft nur in geringen Mengen anztreffende Pepsin beteiligt sein, wofür Untersuchungen von Orla Jensen (3) sowie von van Dam (4) sprechen, da größere Labmengen eine schnellere Reifung der Käse in ihren Versuchen herbeiführten. Jedoch dürfte dieser Pepsinwirkung nur eine sehr geringe Bedeutung beizumessen sein, die jedenfalls gegenüber der auf Kleinlebewesen bzw. die von ihnen gebildeten Enzyme zurückzuführenden vollständig in den Hintergrund tritt. Dafür sprechen auch Untersuchungen von Vronk (5) mit Preßsaft von Emmentaler Käsen, auf Grund deren die eiweißspaltende Wirkung nicht dem Labenzym bzw. Pepsin, sondern den proteolytischen Enzymen der Milchsäurebakterien zukommt. Daß durch künstlichen Zusatz von eiweißspaltenden Enzymen, wie eines Gemisches von Trypsin, Pepsin und Erepsin, die Reifung des Käses wesentlich beschleunigt werden kann, geht aus den Angaben von Wojkiewicz u. Innikhoff (6) hervor.

Bei der Vorreifung dürfte weiterhin die während des Herstellungsprozesses entstandene Milchsäure als solche eine gewisse Rolle spielen. Milchsäure wird bekanntlich durch die Einwirkung bestimmter Kleinlebewesen aus dem in der Milch enthaltenen Milchzucker gebildet. Dieser Vorgang setzt, begünstigt durch die Erwärmung der Kesselmilch auf Temperaturen, die sich um 30° herum bewegen, bereits im Käsekessel ein, während die Hauptmenge der Milchsäure erst im Bruch selbst entsteht. Die Säurebildung erreicht im Bruch nach etwa 24 h ihren Höhepunkt, nach 2—5 Tagen ist z. B. im Tilsiter Käse bereits der gesamte vorhandene Milchzucker in Milchsäure umgewandelt. Kelly (7) vermochte im Cheddarkäse nach 10 Tagen keinen Milchzucker mehr nachzuweisen. In Sauermilchkäsen dürfte nach Mitteilungen von Drewes (8) der Milchzucker nach etwa 6 Tagen restlos abgebaut sein.

Die Menge der gebildeten Milchsäure und ihr Verhältnis zur Menge des Paracaseinkalkes ist bestimmd für die ganze Art der Reifung sowie den Charakter des Käses als Hart- oder Weichkäse. Die Milchsäure setzt sich zunächst mit dem Kalk des Käsestoffes und weiterhin mit den sekundären Calciumverbindungen um. Stehen größeren Kalkmengen nur geringe Milchsäremengen gegenüber, wie im Bruch der Hartkäse, aus dem die milchzuckerhaltige Molke durch starkes Ausröhren und damit Zerkleinern des Bruches sowie entsprechendes Nachwärmern und Pressen weitgehend entfernt wurde, so wird freie Milchsäure überhaupt nicht vorhanden sein, sondern nur in Form ihrer Salze vorliegen. Anders liegen die Dinge beim Quarg und bei den Weichkäsen. Hier ist infolge der Herstellungsweise die gebildete

Milchsäuremenge wesentlich größer, so daß die vorhandenen Kalksalze nicht zu ihrer Neutralisation genügen. Dementsprechend kann hier freie Milchsäure auftreten, die sich nach Angaben von *van Slyke* u. *Hart* (9), aber auch von *Boekhout* u. *de Vries* (10) mit Paracasein zu Paracasein-lactat umsetzt. Je nach der vorhandenen Milchsäuremenge kann nun Mono-, Di- oder Tricalciumparacaseinat gebildet werden. Monocalciumcaseinat ist aber in 5%igen Kochsalzlösungen unter Austausch seines Kalkes gegen das Natrium des Kochsalzes als Natriumparacaseinat löslich. Gleichzeitig wirkt das Kochsalz als Quellungsmittel, wobei im übrigen die Wasserstoffionenkonzentration von Einfluß ist, so daß die in der ersten Zeit nach der Herstellung noch körnige, lockere und noch kein größeres Bindungsvermögen aufweisende Käsemasse geschmeidig, plastisch und durchscheinend wird. Interessante physikalisch-chemische Messungen dieser Zustandsänderungen sind von *Köstler* (11) an Emmentaler Käsen gemacht worden, wonach die Elastizität im Verlaufe der Reifung bis zu einem konstanten Wert abnimmt. In diesem Zusammenhang verdienen auch die Untersuchungen von *Mumm* (12) an Casein Erwähnung, aus denen hervorgeht, daß bei der Alterung die Quellung des Caseins mit Steigerung der Acidität und Alterungs-temperatur zunimmt. Nach weiteren Angaben von *Mohr* u. *Moos* (13) zeigt Casein bei  $p_H$  4,5 zunächst eine schwache Entquellung gegenüber reinem Wasser, die etwa von  $p_H$  4 ab einer Quellung Platz macht.

Im Stadium der Vorreifung sind die typischen Geruchs- und Geschmacksstoffe des Käses noch nicht entwickelt. Ein etwa 12—15 Tage alter Tilsiter Käse weist daher nur einen schwach säuerlichen Geschmack, aber noch nicht das später für ihn charakteristische Aroma auf. Dieses entsteht erst im Verlaufe der zweiten Reifungsphase, der **Hauptreifung**, die bei allen Käsesorten infolge der aus dem Milchzucker gebildeten Milchsäure bei saurer Reaktion einsetzt. Bei den Weich- und Sauermilchkäsen müssen, damit die Hauptreifung überhaupt richtig in Gang kommen kann, zuvor die im Käseteig enthaltenen verhältnismäßig großen Milchsäuremengen neutralisiert bzw. von den Kleinlebewesen verbraucht worden sein. Weit-aus die größte Anzahl der Bakterienarten verträgt eine nur höchstens ganz schwach saure Reaktion, so daß sie sich in einer stark sauren Käsemasse nicht entwickeln können. Im Gegensatz hierzu bevorzugen die Schimmelpilze einen sauren Nährboden, auf dem sie sich als luftliebend an der Oberfläche ansiedeln. Dementsprechend zeigen Weichkäse sehr bald ein kräftiges Wachstum von Schimmelpilzen, die stark proteolytisch wirksam sind, wobei beim Abbau des Eiweißes auch alkalisch reagierende Substanzen entstehen, und zwar in der Hauptsache Ammoniak, welches die saure Reaktion der Käsemasse allmählich zum Verschwinden bringt. Weiterhin wird auch ein großer Teil der Säure teils von den Schimmelpilzen direkt veratmet, teils als Kohlenstoffquelle zum Aufbau der Bakterien benutzt, so daß mit fortschreitender Säure-abnahme erst die für das Bakterienwachstum günstige Reaktion geschaffen wird. Da diese Säureabnahme das Werk luftliebender Mikroben ist, die nur an der Oberfläche des Käses zu gedeihen vermögen, kann als Charakteristikum der Weichkäse die außen beginnende und langsam nach dem Innern fortschreitende Reifung angesehen werden. So fanden *Schwarz* u. *Lembke* (14), daß für Camembertkäse mit einem durchschnittlichen  $p_H$ -Wert der Rinde von etwa 5,6—6,0 und des Käseteiges von 4,6—4,8 gerechnet werden kann. Anders liegen die Verhältnisse bei den Hartkäsen, die infolge ihres festeren Bruches nur wenig Molke und damit keine freie Milchsäure enthalten. Hier reichen die vorhandenen basischen Salze und Paracaseinkalkverbindungen nahezu vollständig zur Neutralisation der Milchsäure aus. Die Bakterien können sich bei ganz schwach saurer oder

neutraler Reaktion an allen Stellen des Käses gleichmäßig entwickeln, die Reifung findet hier also durch die ganze Masse gleichmäßig statt.

Noch während der Vorreifung setzt ein Vorgang ein, der für die spätere Beurteilung des Käses von Bedeutung ist, die **Lochbildung**. Käse, deren Bruch auf höhere Temperaturen nachgewärmt und u. U. noch gepreßt wurde, zeigen meist sehr wenige, aber größere und gleichmäßig rund ausgebildete Löcher, die Augen. Bei alten Hartkäsen sammelt sich hier oft eine salzig schmeckende Flüssigkeit an, mitunter haben sich aber auch aus Tyrosin bestehende Kristalle abgeschieden. Werden bei der Käseherstellung nicht so hohe Nachwärmtemperaturen gewählt und wird weiterhin die Käsemasse nicht gepreßt, so entstehen die ungleichmäßigen, schlitzförmigen meist zusammenhängenden Bruchlöcher, wie z. B. beim Tilsiter Käse. Die Lochbildung im Käse kann auf die Zersetzung des Milchzuckers sowie der Milchsäure und ihrer Salze durch verschiedene Kleinlebewesen zurückgeführt werden, wobei es zur Bildung gasförmiger Produkte kommt. Für die Entstehung der Augen im Emmentaler Käse sind nach den grundlegenden Untersuchungen von *Orla Jensen* (15) Propionsäurebakterien verantwortlich zu machen. Hier sind vor allem auch die Arbeiten von *Clark* (16) zu nennen, der die Zusammensetzung der Gase von normal gereiftem Schweizer Käse untersuchte und hierbei ausschließlich Kohlendioxyd und Stickstoff fand. Da die Rinde des Käses ein Entweichen der Gase verhindert, wird die Käsemasse allmählich mit Kohlendioxyd übersättigt. Sobald hierbei der zur Ausdehnung des Käseteiges notwendige Druck überschritten ist, kommt es zur Bildung der Augen.

Als das hauptsächlichste Merkmal für die Käsereifung ist nun aber nicht die Umwandlung und Zersetzung des Milchzuckers, sondern die der stickstoffhaltigen Bestandteile anzusehen, die in der Hauptsache durch die Tätigkeit von Mikroben herbeigeführt wird, welche sich nach der jeweils herrschenden Reaktion entwickeln. So ist streng zu unterscheiden zwischen solchen Kleinlebewesen, die bei saurer Reaktion Eiweiß abzubauen vermögen, wie z. B. Schimmelpilze bei Weichkäsen, und solchen, die bei neutraler Reaktion proteolytisch wirksam sind, wie etwa streng anaerobe Bakterien. Dieser Abbau-процесс verläuft bei den verschiedenen Käsesorten nicht in der gleichen Weise, was einmal darin begründet ist, daß bei der Reifung von Hartkäsen fast ausschließlich Bakterien, bei der von Weichkäsen wenigstens zu Beginn der Reifung überwiegend Schimmelpilze tätig sind, zum anderen aber auch darin, daß die Reifungsdauer der Weichkäse eine wesentlich kürzere ist als die der Hartkäse. Dementsprechend wird bei den Weichkäsen ein sehr viel größerer Teil des ungelösten Käsestoffes in wasserlösliche Form übergeführt als bei den wasserärmeren Hartkäsen. Die raschere Lösung bei den Weichkäsen begrenzt deshalb ihre Reifungsdauer, die nur eine kurze sein kann. Infolgedessen sind die gebildeten löslichen Stoffe hauptsächlich höhermolekularer Natur, wie Albumosen und Peptone, und nur ein kleiner Teil von ihnen ist bis zu Aminosäuren und darüber hinaus abgebaut. Bei den Hartkäsen ist infolge der wesentlich geringeren Menge gelöster Substanzen eine erheblich längere Reifungszeit erforderlich. Im Verlaufe dieses sich über einen größeren Zeitraum erstreckenden Reifungsprozesses kommt es aber zu einem sehr viel energischeren Abbau des einmal in den gelösten Zustand übergegangenen Eiweißes.

Aus Untersuchungen von *Barthel* u. *Rosengren* (17) geht hervor, daß die Menge des löslichen Stickstoffs bis zum 5. Monat der Reifung einen ständigen Anstieg erfährt, der von *Grimmer* (18) für Tilsiter Käse zu rund 40% des Gesamtstickstoffs angegeben wird. Während sich die Menge des löslichen Stickstoffs auch im weiteren Reifungsverlauf nicht mehr erhöht und die durch Gerbsäure fällbare stickstoff-

haltige Substanz nach Erreichung eines Maximalwertes absinkt, steigt die Menge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffe weiter an. Zur Kennzeichnung dieser Umwandlung des Eiweißes sind von *Bondzynski* (19) die Begriffe Umfang und Tiefe der Reifung eingeführt worden, wobei unter Umfang der in der Hauptsache auf Albumosen und Peptone entfallende prozentuale Anteil des Gesamtstickstoffes, der in Wasser löslich ist, verstanden wird, während die Tiefe der Reifung durch diejenigen Zersetzungspprodukte charakterisiert ist, die durch Gerbsäure nicht mehr gefällt werden, wie z. B. Aminosäuren. Von dem die Tiefe der Reifung bestimmenden Zersetzungssstickstoff ist nach *Jensen* (20) noch der Ammoniakstickstoff abzusetzen, dessen Auftreten das In-Lösung-Gehen mehr oder minder großer Mengen von Käsestoff bedingt. In zahlreichen Untersuchungen haben *Burr* u. Mitarb. (21, 22, 23; 24) den Eiweißabbau nach dieser Richtung hin bei den verschiedensten Käsesorten verfolgt. Von *Mannig* u. *Wipperling* (25) ist vorgeschlagen worden, die Menge des im Verlaufe der Reifung in lösliche Form übergeführten Stickstoffes in den Ultrafiltraten der wäßrigen Käseauszüge zu bestimmen. *Vronk* (5) hält es für richtiger, an Stelle der wäßrigen Käseauszüge den Käsepreßsaft zu verwenden und zu seiner Herstellung sich der von *Barthel*, *Sandberg* u. *Hagelung* (26) angegebenen Methode zu bedienen, wobei die Käsemasse nach Vermischen mit Quarzsand unter Anwendung eines hohen Druckes gepreßt wird.

Wie aus der bereits genannten Arbeit von *Jensen* (20) hervorgeht, ist der Umfang der Reifung bei den Weichkäsen stets größer als bei den Hartkäsen, die hingegen eine größere Tiefe der Reifung aufweisen als erstere. Während nun der Umfang der Reifung, wie bereits erwähnt, nach etwa 5 Monaten sein Maximum erreicht, nimmt die Tiefe der Reifung noch längere Zeit zu, ist also als eine Funktion der Zeit anzusehen. Die großen Anteile des gelösten Stickstoffs im Weichkäse sind zu einem sehr erheblichen Teil auf Paracaseinammoniak zurückzuführen, während die Menge der eigentlichen Zersetzungspprodukte diesem gegenüber stark zurücktritt.

Ganz allgemein betrachtet entstehen also beim Abbau des Käsestoffes aus dem hochmolekularen Eiweiß Stoffe mit niedrigerem Molekulargewicht. Zunächst handelt es sich in der Hauptsache um hydrolytische Vorgänge, wobei Albumosen und Peptone gebildet werden. Hierhin gehört auch das von *Grimmer* u. *Wagenführ* (27) aus Tilsiter- und Backsteinkäse sowie von *Winterstein* u. *Bissegger* (28) aus Emmentaler Käse isolierte Caseoglutin, eine nicht einheitlich zusammengesetzte Eiweißsubstanz, die in verd. Alkohol leicht löslich ist und sich durch einen verhältnismäßig hohen Tryptophangehalt auszeichnet. Im Verlauf der weiteren Reifung kommt es u. a. zur Bildung von Aminosäuren, von denen eine große Anzahl aus den verschiedensten Käsen isoliert worden ist. Zu nennen wären hier: Glykokoll, Alanin und Phenylalanin, Valin, Leucin und Isoleucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, Tyrosin, Prolin und Oxyprolin, Tryptophan sowie von den Hexonbasen Histidin, Arginin und Lysin. Bei fortschreitendem Reifungsprozeß erfahren die Aminosäuren weitere Umwandlungen, die zu sekundären Spaltprodukten führen, woraus sich auch erklärt, warum bisher noch niemals sämtliche Aminosäuren, die als Bausteine des Käsestoffes anzusehen sind, in Käse irgendwelcher Art gefunden wurden.

In der Hauptsache finden bei der weiteren Zersetzung zwei Reaktionen statt, wobei einmal aus den Aminosäuren durch Abspaltung von Kohlensäure Amine gebildet werden, zum andern eine Desaminierung unter Abspaltung von Ammoniak eintritt. Bei der einfachen Kohlensäureabspaltung, wie sie hauptsächlich bei den Hartkäsen anzutreffen ist, kann z. B. aus Ornithin → Putrescin bzw. aus Lysin → Cadaverin entstehen, Verbindungen, die von

*Winterstein* u. *Thöny* (36) in Emmentaler Käse gefunden wurden. Auch *Grimmer* u. *Wiemann* (37) vermochten nachzuweisen, daß *Bacillus mesentericus* aus Casein u. a. Putrescin, Cadaverin, Histamin und Tryptamin zu bilden vermag.

Die Abspaltung des Ammoniaks aus den Aminosäuren kann man sich etwa in folgender Weise vorstellen:



Entweder entstehen also aus den Aminosäuren Fettsäuren mit der gleichen Kohlenstoffzahl oder  $\alpha$ -Oxysäuren bzw. um ein Kohlenstoffatom ärmmere Fettsäuren. Es ist das Verdienst von *W. Grimmer*, unsere Erkenntnisse über die bei der Käsereifung entstehenden Abbauprodukte, insbes. die bei der weiteren Aufspaltung der Aminosäuren gebildeten sekundären Spaltprodukte, erweitert zu haben. So vermochten *Grimmer*, *Bodschwinna* u. *Lingnau* (29) bei der Aufspaltung von Casein durch *Oidium lactis* Oxyphenylessigsäure und *Grimmer* in Gemeinschaft mit *Brandt* (30) bei der Einwirkung von *Bacillus mesentericus* und *Paraplectrum foetidum* auf Käsestoff Phenyl- und Oxyphenylessigsäure zu isolieren. Dabei war im ersten Fall die Bildung geringerer Mengen von Fettsäuren, vorwiegend Propionsäure, feststellbar, während im zweiten Fall weit mehr Fettsäuren, und zwar vor allem Buttersäure und Propionsäure, auftraten. Aus Backsteinkäse isolierten *Grimmer*, *Bodschwinna* u. *Schützler* (31) Valerian-Propionferner aber auch Butter- und Essigsäure, während *Orla Jensen* (32) in Romadurkäse das Auftreten von Propion-, Valerian-, Essig- sowie Ameisensäure beobachten konnte.

Der typische Käsegeruch und -geschmack wird durch die erst bei fortgeschrittenener Reifung entstehenden Spaltprodukte bedingt. Da bei den Hartkäsen neben Fettsäuren vorwiegend Aminosäuren, kaum aber andere scharf schmeckende Zersetzungspprodukte anzutreffen sind, ist der Geschmack, z. B. des Emmentaler Käses, ausgesprochen milde. Die Weich- und Sauermilchkäse hingegen zeichnen sich durch die Anwesenheit größerer Mengen von Ammoniak und seiner fettsauren Salze aus, die dem Käse ein wesentlich schärferes Aroma verleihen.

Damit kommen wir zu dem Fett, das im Verlauf der Käsereifung Zersetzung unterworfen ist, die zu Glycerin und freien Fettsäuren führen. Die älteren Anschauungen, wonach namentlich die niedermolekularen Fettsäuren besonders leicht aus dem Fett abgespalten werden sollen, dürften kaum aufrechtzuerhalten sein, da nach den Untersuchungen von *Henzold* (33) das aus verschiedenen Käsen extrahierte Neutralfett die gleiche Zusammensetzung aufweist wie das ursprüngliche Milchfett. Weiterhin sprechen die Befunde von *Weigmann* u. *Backe* (34) dagegen, die in reifem Käse auch höhermolekulare Fettsäuren, wie Palmitin- und Stearinsäure, antrafen, woraus geschlossen werden darf, daß die Spaltung des Fettes sich gleichmäßig auf alle Fettsäuren erstreckt. Charakteristisch für Schimmelpilzkäse, wie Roquefort und Gorgonzola, sind die nach den Arbeiten von *Stärkle* (35) bei der Spaltung des Fettes in Gegenwart von Ammoniak entstehenden sekundären Abbauprodukte, die Methylketone, welche auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf fettsaures Ammoniak erhalten werden können. Da diese Stoffe in den Schimmelpilzkäsen intermediär entstehen, ist anzunehmen, daß auch hier die Bildung der Methylketone im Sinne der *Dakinschen* Synthese verläuft, wobei Oxydationsenzyme die Sauerstoffübertragung katalysieren.

Die genaue Kenntnis der Vorgänge, welche sich im Verlaufe der normalen Käsereifung vollziehen, ist für die Milchwirtschaft von erheblicher Bedeutung, weil aus Abweichungen hierbei auf fehlerhafte Gärungsvorgänge geschlossen werden kann, die den Marktwert des Käses naturgemäß herabsetzen. Jede Änderung in der Zusammensetzung der Milch, wie sie durch Umstellung der Futtergrundlage oder Krankheit der Milchtiere hervorgerufen werden kann, bedingt eine besondere Herstellungsweise und Behandlungsart des fertigen Rohproduktes.

Dem Chemiker und Bakteriologen bieten sich hier weite und reizvolle Arbeitsgebiete, die besonders auch im Hinblick auf die Sicherung unserer Volkernährung von größter Wichtigkeit sind.

[A. 40.]

#### Schrifttum.

- (1) *Koestler*, Landwirtsch. Jb. Schweiz 47, 156 [1933]. — (2) *Hansen*, Macleritidene 1933, Nr. 48, S. 995. — (3) *Orla Jensen*, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. 32, 203 [1912]. — (4) *van Dam*, ebenda 26 II, 180 [1910]. — (5) *Vronk*, Milchwirtschaftl. Zbl. 1934, Nr. 2, S. 20. — (6) *Wojciechowicz u. Inikhoff*, 10. Weltmilchkongreß Rom Abt. II, S. 365. — (7) *Kelly*, New York St. Agr. Exp. Stat. 1932, Nr. 200. — (8) *Drewes*, Molkerei-Ztg. Hildesheim 1936, Nr. 73/74. — (9) *van Slyke u. Hart*, New York Exp. Stat. Geneva 1905, Bull. 261. — (10) *Boekhout u. de Vries*, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. 28, II, 98 [1911]. — (11) *Koestler*, Landwirtsch. Jb. Schweiz 46, 51 [1932]. — (12) *Mumm*, Milchwirtschaftl. Forsch. 18, 75 [1932]. — (13) *Mohr u. Moos*, ebenda 15, 384 [1933]. — (14) *Schwarz u. Lembke*, Dtsch. Molkerei-Ztg. 1938, Folge 9. — (15) *Orla Jensen*, Landwirtsch. Jb. Schweiz 18, 401 [1904]. — (16) *Clark*, Zitiert nach *Rahn u. Sharp*, Physik der Milchwirtschafts-, Verlag Paul Parey, Berlin 1928. — (17) *Barthel u. Rosengren*, Meddelande 219, från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet 1921. — (18) *Grimmer*, Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft u. des Molkereiwesens 2, 119 [1922]. — (19) *Bondzynski*, Landwirtsch. Jb. Schweiz 8, 189 [1894]. — (20) *Jensen*, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. 18, II, 166 [1905]. — (21) *Burr u. Schlag*, Milchw.-Ztg. Stendal 1928, Nr. 31, 31a und 32. — (22) *Burr u. Schlag*, Milchw. Ztg. 1935, Nr. 33. — (23) *Burr u. Schlag*, Molkerei-Ztg. Hildesheim 1927, Nr. 73. — (24) *Burr u. Schlag*, ebenda 1927, Nr. 41 u. 43. — (25) *Mannig u. Wipperling*, Z. Unters. Lebensmittel 40, 20 [1920]. — (26) *Barthel, Sandberg u. Haglund*, Lait 8, 285 [1928]. — (27) *Grimmer u. Wagenführ*, Milchwirtschaftl. Forsch. 2, 183 [1925]. — (28) *Winterstein u. Bissegger*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 47, 28 [1907]. — (29) *Grimmer, Bodschwinna u. Lingnau*, Milchwirtschaftl. Forsch. 1, 374 [1924]. — (30) *Grimmer u. Brandt*, ebenda 4, 547 [1927]. — (31) *Grimmer, Bodschwinna u. Schützler*, ebenda 7, 595 [1929]. — (32) *Orla Jensen*, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. 18, II, 161 [1904]. — (33) *Henzold*, Milchw. Ztg. 1895, S. 729. — (34) *Weigmann u. Backe*, Landwirtsch. Versuchstat. 51, 1 [1898]. — (35) *Stärkle*, Biochem. Z. 151, 371 [1924]. — (36) *Winterstein u. Thöny*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 36, 28 [1902]. — (37) *Grimmer u. Wiemann*, Forschungen auf dem Gebiete d. Milchw. u. des Molkereiwesens 1, 2 [1921].

## Über die Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen (Auszug)<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. R. HEINZE, Dr.-Ing. habil. M. MAR DER und Dr.-Ing. G. ELSNER

Institut für Braunkohlen- und Mineralölorschung an der Technischen Hochschule Berlin

Eingeg. 19. Juli 1938

Die Zumischung von Alkohol (Methanol und Äthanol) zu Leichtkraftstoffen verursacht außer einer erwünschten Klopffestigkeitserhöhung u. a. eine Herabsetzung der Kälte- und Wasserbeständigkeit. Je nach der Art des Grundbenzins, je nach dem zugesetzten Anteil an Alkohol und je nach dem Mischungsverhältnis von Äthanol und Methanol ist der Einfluß des Alkohols auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit verschieden. Im Hinblick auf die in manchen Ländern geübte Alkoholbeimischung wurde deshalb der Einfluß des Alkohols auf das Verhalten der Kraftstoffe in der Kälte und bei Wasserzusatz systematisch untersucht.

Durch Vorversuche wurden aus einer Anzahl von Benzinen verschiedener Herkunft und angennähert gleichen Siedeverhaltens zwei Benzine ausgewählt, die unter gleichen Bedingungen möglichst unterschiedliche Trübungspunkte und Wasserwerte aufwiesen. Beide Benzine, ein Hydrierbenzin und ein Naphthenbenzin, wurden in den verschiedensten Mischungsverhältnissen sowohl mit Äthanol und Methanol und deren Gemischen als auch mit Benzol, Methanol und Äthanol und deren Gemischen versetzt.

#### Begriff und Bestimmung der Trübungstemperaturen und Wasserwerte.

Von allen Gemischen wurden der Trübungspunkt und die Wasserwerte bei  $-10^\circ$ ,  $\pm 0^\circ$  und  $+20^\circ$  gemessen. Als „Trübungspunkt“ wurde dabei die Temperatur angegeben, bei der ohne Anwesenheit von Wasser entweder

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beifecht zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 30“ und hat einen Umfang von etwa 24 Seiten, einschl. 20 großer Kurventafeln. Bei Vorausbestellung bis zum 3. September 1938 Sonderpreis von RM. 2,00 statt RM. 2,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigeteil.

) Vorgetragen auf dem 10. Internationalen Chemiekongreß in Rom am 17. Mai 1938.

die Bildung einer festen Phase (Kristallisation z. B. von Benzol) oder die Bildung einer zweiten flüssigen Phase (Entmischung) auftritt. Als „Wasserwert“ wurde diejenige Wassermenge in  $\text{cm}^3$  angegeben, die  $100 \text{ cm}^3$  eines zu untersuchenden Kraftstoffes gerade noch aufzunehmen vermögen, ohne eine Entmischung zu erleiden.

Die Bestimmung der Trübungspunkte und Wasserwerte erfolgte nach neu entwickelten Verfahren, die unter den gegebenen Verhältnissen gegenüber den bisher entwickelten Arbeitsweisen<sup>2)</sup> den Vorzug der Einfachheit besitzen.

Zur Messung des Trübungspunktes werden  $50 \text{ cm}^3$  Kraftstoff in einem mit geeichtem Kältethermometer versehenen und mit einem Korkstopfen verschlossenen  $100 \text{ cm}^3$  fassenden Reagensrohr von 250 mm Länge und 25 mm Dmr. in ein mit Trockeneis und Alkohol hergestelltes Kältebad gebracht. Das Reagensrohr verbleibt so lange im Kältebad, bis entweder eine deutliche Kristallisation oder eine völlige Entmischung des Kraftstoffes beobachtet wird. Das Prügefäß wird dann dem Kältebad entnommen. Unter fortwährendem kräftigen Schütteln oder Rühren wird bei ständigem Temperaturanstieg die Temperatur bestimmt, bei der die eingetretene Trübung gerade verschwindet.

Der „Wasserwert“ als Maß des Wasseraufnahmevermögens von Kraftstoffen bei bestimmter Temperatur wurde in der folgenden Weise ermittelt:

$100 \text{ cm}^3$  Kraftstoff werden in einem mit geeichtem Kältethermometer versehenen und mit einem Korkstopfen verschlossenen  $250 \text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyerkolben nacheinander in einem Kältebad angenähert auf  $-10^\circ$ ,  $\pm 0^\circ$  und  $+20^\circ$  eingestellt. Aus einer Mikrobürette wird der Kraftstoff im Kältebad zunächst bei etwa  $-10^\circ$  unter dauerndem Schütteln tropfenweise mit dest. Wasser von Zimmertemperatur so lange versetzt, bis bleibende Trübung (Entmischung) wahrnehmbar ist. Darauf wird der Kolben

<sup>2)</sup> DIN-Entwurf DVM 3673.