Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 64 (1973)

Heft: 4

Artikel: Herstellung, Analyse und Beurteilung von Molkenessig

Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982301

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: 13.07.2025

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

Herstellung, Analyse und Beurteilung von Molkenessig

H. Hadorn und *K. Zürcher*

Zentrallaboratorium der COOP Schweiz, Basel

Molkenessig ist ein aus Molke hergestellter Spezialessig der nach *Wüstenfeld* (1) in Deutschland so gut wie unbekannt ist. In Ländern mit ausgesprochener Milchproduktion z. B. der Schweiz, wird dieses Erzeugnis aus den in Käsereigroßbetrieben anfallenden Molken hergestellt. Im Handbuch der Lebensmittelchemie (2) wird erwähnt, daß außer den üblichen Essigsorten wie Spritessig (Essenzessig), Weinessig und Obstessig in der Schweiz auch noch Zitronenessig und Molkenessig handelsüblich sind. Nach Artikel 413d der Eidg. Lebensmittelverordnung ist Molkenessig das ausschließlich aus eingedickter Molke durch Gärung hergestellte Erzeugnis. Im Schweiz. Lebensmittelbuch (3) werden im Kapitel 34A «Essig und essigähnliche Erzeugnisse» im Abschnitt «Richtlinien für die Beurteilung» recht wenig präzise Angaben über Molkenessig gemacht. Es steht dort lediglich: «Die Schwankungen der üblichen Meßwerte auch innerhalb der gleichen Essigsorte ist zu groß, als daß Mittelwerte angegeben werden könnten». Auch Grenzwerte für die verschiedenen Essigsorten findet man im Lebensmittelbuch nicht. In der ausländischen Fachliteratur konnten wir ebenfalls keine Angaben über die Zusammensetzung von Molkenessig finden. Wir haben daher — ähnlich wie seinerzeit für Zitronenessig (4) und Weinessig (5) — einige systematische Untersuchungen an Molkenessigen durchgeführt in der Hoffnung, irgendwelche Grenzwerte festlegen oder Richtlinien zur Beurteilung aufstellen zu können. Ferner haben wir labormäßig, unter genau definierten Bedingungen, einen Molkenessig hergestellt. Das Ausgangsprodukt sowie sämtliche Zwischenprodukte wurden analysiert, um die chemischen Vorgänge genau studieren zu können. In dieser Arbeit soll über das Herstellungsverfahren und über die Analysenresultate berichtet werden. Am Schluß folgen einige Angaben über die benutzten Untersuchungsmethoden.

Herstellung von Molkenessig im Laboratorium

In der Schweiz wird Molkenessig ausschließlich aus eingedickter Molke (Schotte) gewonnen. Das Molkenkonzentrat wird meistens zunächst biologisch angesäuert, hierauf werden die Eiweißstoffe weitgehend entfernt. Das sogenannte Rohserum wird einer alkoholischen Gärung unterworfen, wobei die Lactose zu Aethanol vergoren wird. Die anfallende, vergorene alkoholische Maische wird in einem Essigbildner zu Essig verarbeitet. Durch Essigbakterien und Luftsauerstoff wird der Alkohol zu Essigsäure oxydiert.

Um die einzelnen Reaktionsstufen genau untersuchen zu können und die chemischen Veränderungen der Molke über die Maische bis zum fertigen Essig

zu verfolgen, haben wir labormäßig eine Charge von einigen Litern Molkenessig hergestellt. Im Labor des Verbandes der landwirtschaftlichen Genossenschaften der Zentralschweiz (VLGZ) in Sursee wurde uns in freundlicher Weise eine größere Menge Maische hergestellt. Die einzelnen Fabrikationsstufen, welche ziemlich genau derjenigen einer Großproduktion entsprechen, sind in Tabelle 1 angegeben. Als Ausgangsmaterial (Nr. 1) diente Schotte, welche bei der Weichkäsefabrikation anfiel und von verschiedenen Käsereien stammte. Dieselbe wurde zunächst in einem Vakuum-Verdampfer ca. 2,5fach konzentriert. Dieses Schottenkonzentrat (Nr. 2) wurde mit einer Milchsäurebakterien-Kultur angesäuert (Nr. 3), anschließend wurden durch Hitzekoagulation die Proteine entfernt. Zu diesem Rohserum (Nr. 4) wurden Nährsalze, wie Ammoniumphosphat zugesetzt. Das so vorbereitete Rohserum für den Hefeansatz (Nr. 5) wurde mit einer Lactosehefe-Kultur geimpft und die Zucker (vorwiegend Lactose) zu Aethylalkohol vergoren. Die nach beendeter alkoholischer Gärung anfallende Maische (Nr. 6) wurde noch geklärt und filtriert. Die geklärte Maische (Nr. 7) diente als Ausgangsmaterial für die Essiggärung. Diese Operation erfolgte in unserem Labor in einem sogenannten Acetator nach Frings (siehe Abb. 1). Dieses Laborgerät hat ca. 10 l Inhalt und arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die großen in der Essigindustrie benutzten Acetatoren. Der Acetator wird mit Maische und einem Impfessig (Molkenessig) mit aktiven Essigbakterien beschickt. Es wird Luft angesaugt und mit Hilfe des Rotors unten im Acetator in Form feinster Luftblasen an die ständig bewegte Maische abgegeben. Die Luftzufuhr läßt sich genau regulieren, die Menge sollte der Aktivität der Essigbakterien angepaßt werden. Die Luft steigt in Form von sehr kleinen Blasen in der Flüssigkeit hoch, wobei sich meistens ein Schaum bildet. In der Flüssigkeit vermehren sich die Essigbakterien nach relativ kurzer Zeit und oxydieren den Aethylalkohol zu Essigsäure. Die Temperatur wurde mittels eines Themostaten auf 30 ° C konstant gehalten, was den Bedingungen im technischen Maßstab entspricht.

Zu Beginn des Versuches, wenn die Essigbakterien noch wenig aktiv sind, wird relativ wenig Luft eingeleitet (2,5 l/Stunde). Der Verlauf der Reaktion wurde titrimetrisch durch Bestimmung der gebildeten Essigsäure verfolgt. Nachdem die Reaktion einmal in Gang gekommen war, wurde die Luftmenge erhöht (20—22 l/Stunde) und der größte Teil der Flüssigkeit täglich abgezogen und langsam neue Maische zufließen gelassen. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, so daß schließlich im Acetator der ursprünglich zum Impfen beigefügte Essig sehr stark verdünnt war und dessen Menge analytisch vernachlässigt werden konnte. Auf diese Art haben wir schließlich labormäßig einige Liter Molkenessig (Muster Nr. 8) gewonnen.

Diskussion der Analysenresultate

Vom Ausgangsprodukt (Molke oder Schotte), sowie von sämtlichen Zwischenprodukten wurden Proben entnommen und eingehend analysiert.

Ueber die Zusammensetzung der Molke findet man in der Literatur nur

Tabelle 1 Schema für die Herstellung von Molkenessig

Nr. 1 *Schotte* (stark trüb) stammt von verschiedenen Lieferanten aus der Weichkäsefabrikation	
↓	Konzentrieren im Vakuumverdampfer bei erhöhter Temperatur.
Nr. 2 *Schottenkonzentrat* (stark trüb) ca. 2,5fach konzentriert	
↓	Biologisch ansäuern mit Milchsäurebakterien-Kultur.
Nr. 3 *Schottenkonzentrat* biologisch angesäuert (stark trüb)	
↓	Kurzzeiterhitzung (130 ° C), Koagulation des Eiweißes, Entfernen der thermoinstabilen Proteine.
Nr. 4 *Rohserum* Eiweiß entfernt (leicht trüb)	
↓	Zugabe von Nährsalz (Ammonphosphat)
Nr. 5 *Rohserum* für Hefe-Ansatz (leicht trüb)	
↓	Alkoholische Gärung mit Lactosehefe (Lactose → Alkohol)
Nr. 6 *Lacta-Maische* nach alkoholischer Gärung (leicht trüb)	
↓	Klären und filtrieren.
Nr. 7 *Lacta-Maische* geklärt und filtriert (klar)	
↓	Essiggärung im Acetator (Alkohol → Essigsäure)
Nr. 8 *Molkenessig* (stark trüb, nach dem Absetzen der Trübstoffe opalisierend)	

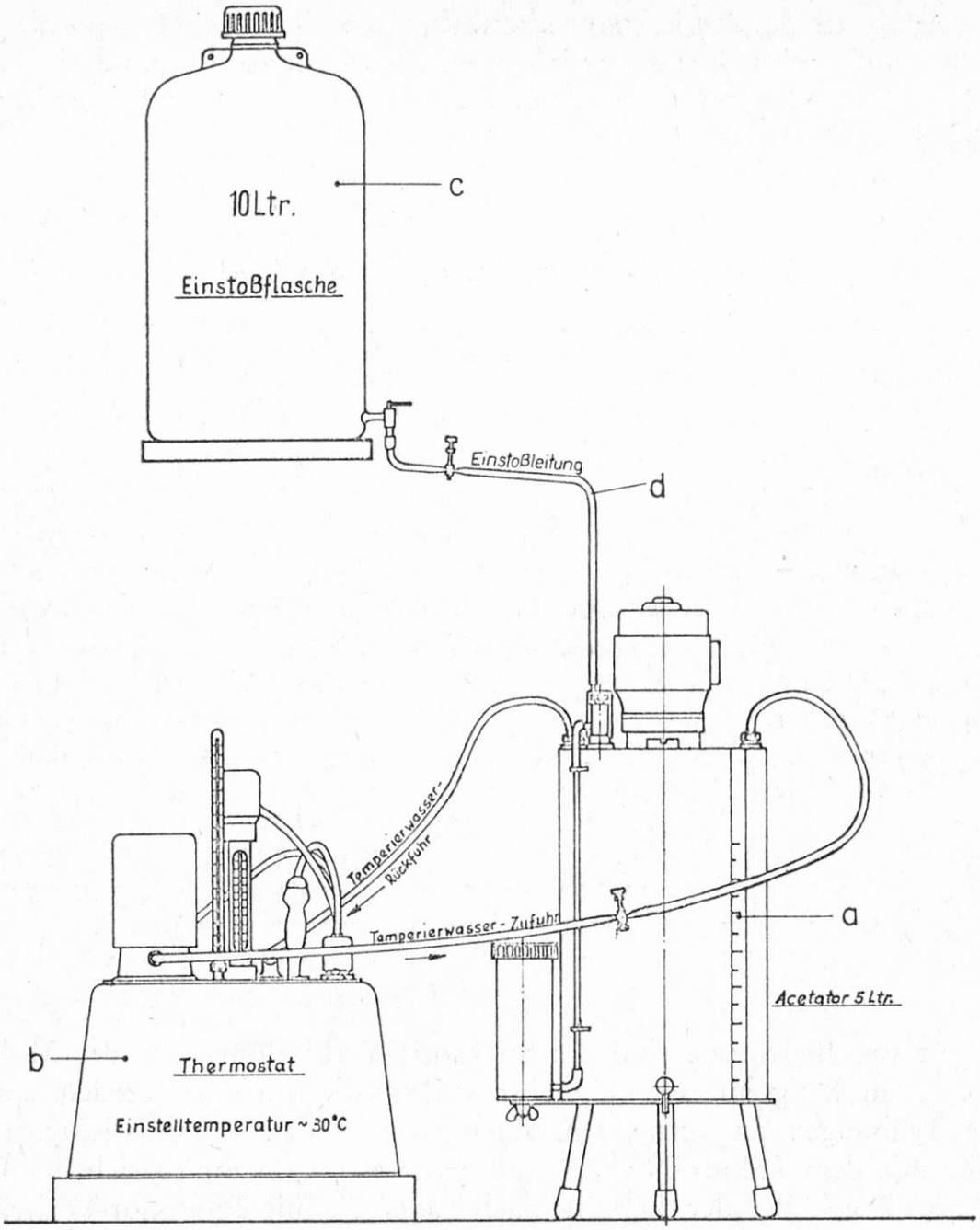

Abb. 1. Labor-Apparatur für die Essigbildung

a) Pilot-Acetator nach Frings
b) Umwälzthermostat
c) Vorratsgefäß mit Maische
d) Einstoßleitung mit regulierbarem Hahn.

spärliche Angaben. Im Handbuch (6) sind Analysen von Labmolke und Sauermolke angegeben. In Tabelle 2 haben wir diese Zahlen aufgeführt und mit denjenigen unserer Molke verglichen. Aufgrund des recht hohen Säuregrades (13,4 ° SH) entspricht unsere Molke ungefähr einer Sauermolke. Die Trockenmasse sowie die Lactose- und Protein-Gehalte sind hoch, alle Werte liegen etwas über denjenigen des Handbuches. Die weiteren Analysendaten der Ausgangsmolke und

sämtliche Analysen der Zwischenprodukte bis zum fertigen Molkenessig sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Für die Essigherstellung wichtigster Bestandteil der Molke ist die Lactose, da diese durch Vergärung in Alkohol und dann in Essigsäure übergeführt wird.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Molke

	Angaben aus Handbuch		eigene Analyse
	Labmolke %	Sauermolke %	Molke g/100 ml
Trockenmasse	6—7	5—6	7,8
Fett	Spuren—0,8	Spur	Spur
Eiweiß	0,9	0,9	0,97
davon hitzefällbar	0,5	0,6	—
Milchzucker	4,5—5,0	3,8—4,2	5,2
Milchsäure	Spuren	bis 0,8	—
Säuregrad ° SH	< 8 ° (4—5 °)	> 12 ° (20—30 °)	13,4
Titrierbare Säure ber. als Milchsäure	< 0,18	0,45—0,67	0,30
Mineral. Bestandteile	0,5—0,7	0,7—0,8	0,60
pH-Wert	6,2—6,6	4,5—4,7	5,35
Dichte	1,026 (15 ° C)	1,024—1,025 (15 ° C)	1,0312 (20/20 ° C)

Von gewisser Bedeutung sind die Stickstoff-Verbindungen in der Molke. Die Eiweißstoffe im Essig müssen möglichst vollständig entfernt werden, um unerwünschte Trübungen zu vermeiden. Rechnet man den Gesamtstickstoff-Gehalt der Molke mit dem Faktor N · 6,38 auf Protein um, so ergibt sich ein Proteingehalt von 9,7 g/l. Bei der Fällung nach *Lund* (7) mit Phosphor-Wolframsäure werden nur 7,2 g/l oder 74 % erfaßt. Ein beträchtlicher Teil des Stickstoffes (ca. 1/4) liegt als sogenannter Nicht-Protein-Stickstoff vor. Nach unserer Analyse beträgt dieser Wert (ber. als Protein) 2,5 g/l und stimmt recht gut mit dem im Lebensmittelbuch (Kapitel 1, Milch S. 3) angegebenen Werte für Milch (2 g/l) überein. Wir bestimmten in der Molke auch den in Form von Ammoniumsalzen vorhandenen Stickstoff und fanden 0,19 g/l NH_3. Für die Stickstoffverbindungen in der Molke ergab sich somit folgende Bilanz (in % des Gesamt-N): Proteine = 74 %, NH_3 = 10 %, Aminosäuren, Peptide und nicht fällbare Polypeptide = 16 %. Die übrigen Bestandteile der Molke, wie zuckerfreier Extrakt und die Mineralstoffe sind in diesem Zusammenhang ohne besondere Bedeutung. Sie können evtl. bei der Beurteilung des Molkenessigs von Nutzen sein. Im folgenden sollen nun die verschiedenen Zwischenprodukte und die analytisch feststellbaren Veränderungen diskutiert werden.

a) Herstellung des Rohserums

In einem ersten Arbeitsgang wurde die Molke im Vakuum konzentriert, um damit die Lactose-Konzentration zu erhöhen, damit später bei der Lactosegärung eine genügend hohe Alkoholkonzentration und im Endprodukt schließlich die gewünschte Essigsäure-Konzentration erzielt wird. Im Molkenkonzentrat (Nr. 2) sind Extrakt-, Zucker-, Asche- und Proteingehalt um den Faktor 2,4—2,5mal höher als in der Ausgangsmolke. Auch alle übrigen Gehaltszahlen haben sich innerhalb der Versuchsfehlergrenze um den gleichen Faktor verändert.

Interessant war das Zuckerspektrum, welches wir durch gaschromatographische Trennung der Silyläther erhielten. Wir erwarteten im Molkenkonzentrat außer Lactose keine anderen Zuckerarten. Wie aus den Abbildungen 2 und 3 deutlich hervorgeht, fanden wir neben α- und β-Lactose auch noch andere Zuckerarten (Glucose und Galactose). Durch Zumischen von Glucose und Galactose (siehe Gaschromatogramm Abb. 3) wurde bewiesen, daß es sich bei den vier fraglichen Peaks in Figur 2 um α- und β-Glucose und um α- und β-Galactose handelt. Vermutlich wurde während der Käseherstellung ein geringer Teil der Lactose enzymatisch in die beiden Hexosen gespalten. Die Glucose- und Galactosegehalte im Molkenkonzentrat liegen in der Größenordnung von ca. 1 g/l. *Ritter* und Mitarbeiter (8) haben mittels papierchromatographischer Untersuchungen gezeigt, daß

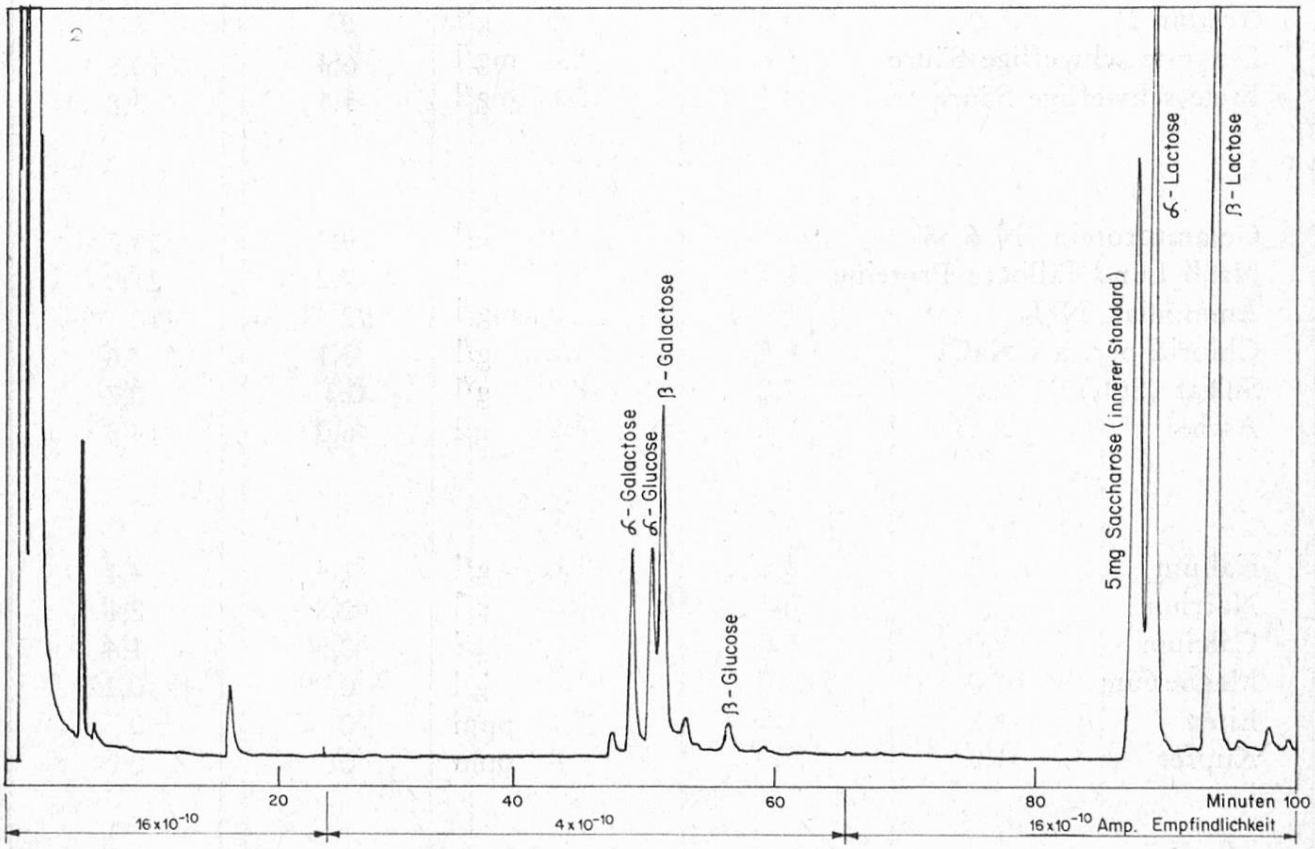

Abb. 2. Schottenkonzentrat Nr. 2. GC der Zucker-Silylderivate (5 mg Saccharose wurden als innerer Standard zugesetzt).

Tabelle 3 Analyse von Schotte, aller Zwischenprodukte

Bezeichnung		Nr. 1 Molke	Nr. 2 Molkenkonzentrat 2,5fach konzentriert
Dichte 20/20		1,0312	1,0755
pH-Wert		5,35	5,15
Titrierbare Gesamtsäure			
ber. als Essigsäure	g/l	2,0	5,0
ber. als Milchsäure	g/l	3,0	7,5
Flüchtige Säure ber. als Essigsäure	g/l	0,2	0,2
Nichtflüchtige titrierbare Säure ber. als Milchsäure	g/l	4,1	6,8
Alkohol	Vol.%	0	0,13
Alkohol	Gew.%	—	—
Extrakt gravimetrisch	g/l	77,8	193,7
Zucker nach Potterat, Eschmann ber. als Lactose wasserfrei	g/l	55,2	123,5
Lactose (Monohydrat), gaschromatographisch	g/l	51,5	130,3
Säurefreier Extrakt	g/l	74,9	186,9
Zucker- und säurefreier Extrakt	g/l	19,7	63,4
Acetoin	g/l	0	0
Gesamte schweflige Säure	mg/l	6,4	10,9
Freie schweflige Säure	mg/l	5,1	3,8
Gesamtprotein (N. 6,38)	g/l	9,7	23,7
Nach Lund fällbare Proteine	g/l	7,2	21,0
Ammoniak NH_3	mg/l	192	410
Chlorid ber. als NaCl	g/l	3,1	7,6
Sulfat (SO_4)	g/l	0,3	0,7
Asche	g/l	6,0	14,5
Kalium	g/l	1,4	4,1
Natrium	g/l	0,8	2,1
Calcium	g/l	0,5	1,4
Magnesium	g/l	0,09	0,22
Eisen	ppm	0	0
Kupfer	ppm	0	0

über Maische bis zum fertigen Essig

Nr. 3 Molkenkonzentrat biologisch angesäuert	Nr. 4 Rohserum Eiweiß entfernt	Nr. 5 Rohserum Hefeansatz	Nr. 6 Lacta-Maische roh	Nr. 7 Lacta-Maische geklärt	Nr. 8 Lactaessig roh, selbst hergestellt
1,0725	1,0667	1,0658	1,0100	1,0097	1,0289
4,60	4,49	4,45	4,30	4,25	3,40
6,1	5,1	5,1	7,1	6,8	68,7
9,2	7,2	7,2	10,7	10,2	
0,3	0,3	0,5	0,8	0,8	65,6
7,9	6,3	7,0	8,1	7,9	3,8
0,07	0	0,07	7,48	7,56	0
—	—	—	5,98	6,04	—
185,2	165,0	163,8	46,0	42,5	42,2
125,5	117,9	121,3	3,6	2,7	4,5
128,3	88,6	87,3	2,4	0,8	0,6
175,0	153,3	156,6	35,3	32,3	38,4
49,5	35,4	35,3	31,7	29,6	33,9
0	0	0	0	0	1,1
10,6	4,5	3,7	3,7	6,0	4,9
3,2	3,2	3,2	3,6	3,8	2,5
22,6	8,0	8,0	7,4	6,2	5,2
17,7	6,3	1,4	1,2	1,0	4,8
368	297	666	179	170	122
6,1	5,6	5,7	5,4	5,6	7,0
0,8	0,5	0,8	0,7	0,7	0,4
13,6	12,6	12,8	13,2	13,2	13,5
3,5	3,4	3,1	3,8	3,7	2,8
1,8	1,6	1,5	1,6	1,7	1,3
1,0	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8
0,18	0,17	0,16	0,18	0,18	0,16
0	2,1	1,8	2,1	2,4	2,1
0	0	0	0,1	0,1	0

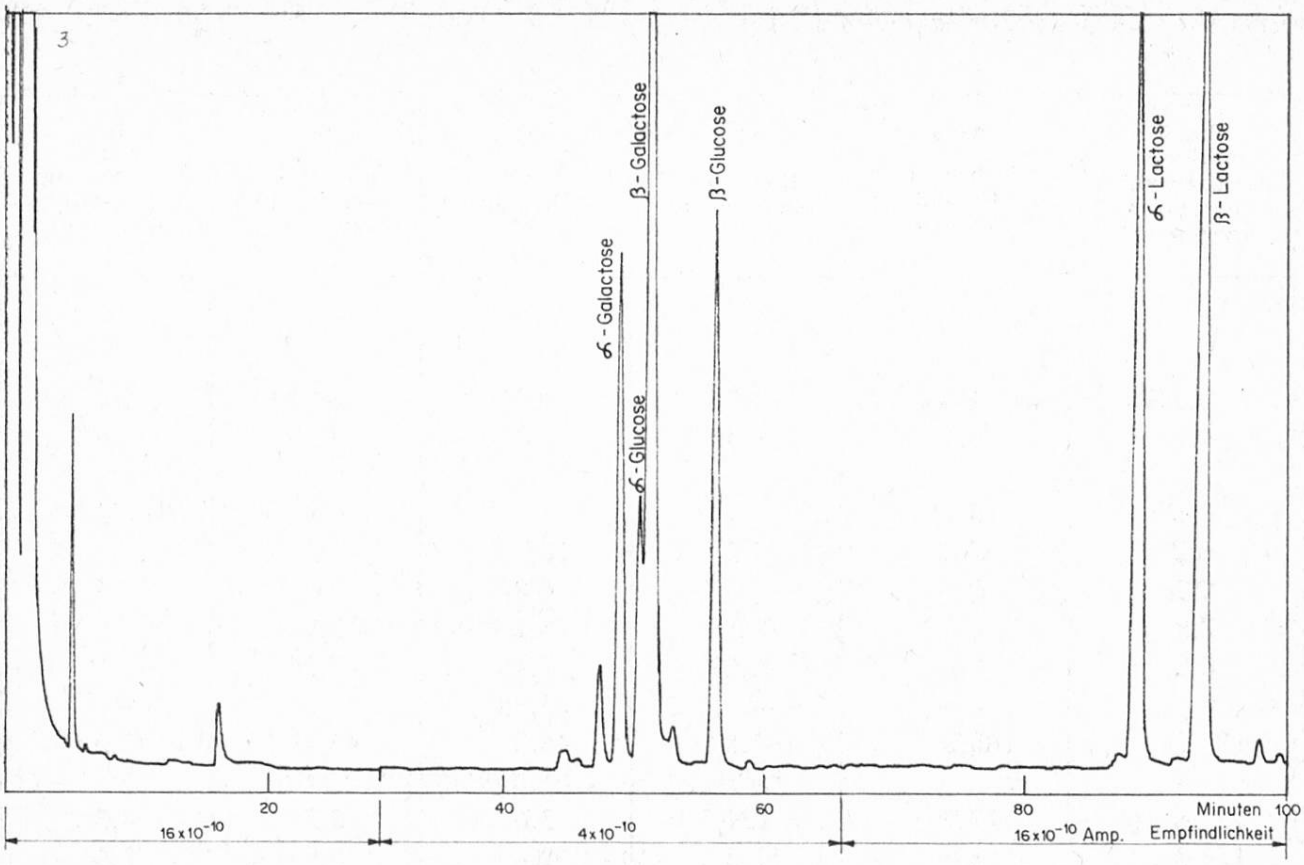

Abb. 3. Schottenkonzentrat Nr. 2. GC der Zucker-Silylderivate mit Zusatz von Glucose und Galactose.

in frischer Kuhmilch und vor allem in jungem Käse geringe Mengen von Glucose und Galactose vorhanden sind. Bei eigenen Versuchen konnten wir gaschomatographisch in ganz frischer Kuhmilch Spuren von α- und β-Glucose nachweisen.

Durch biologische Säuerung mit einer Milchsäurebakterien-Kultur wurde aus Konzentrat Nr. 2 das angesäuerte Molkenkonzentrat Nr. 3 erhalten. Der pH-Wert ist dabei von 5,15 auf 4,60 gesunken, die titrierbare Säure von 7,5 auf 9,2 g/l (Milchsäure) angestiegen. Dichte und Extraktgehalt sind gegenüber dem Molkenkonzentrat Nr. 2 etwas niedriger, was vermutlich auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen ist. Durch Kurzzeiterhitzung und Entfernen der fällbaren Proteine wurde das Rohserum Nr. 4 erhalten. Der Extraktgehalt war etwas erniedrigt. Wie zu erwarten war, hatte vor allem der Proteingehalt stark abgenommen (von 22,6 auf 8,0 g/l). Die meisten übrigen Gehaltszahlen blieben mehr oder weniger unverändert. Eine Ausnahme machte der Lactosegehalt. Der gaschromatographisch ermittelte Lactosegehalt sank von 128—130 g/l im Schottenkonzentrat Nr. 2 und 3 auf 88,6 g/l im Rohserum Nr. 4. Dieser Befund war recht erstaunlich. Im GC (Abb. 4) ist ersichtlich, daß neben Lactose ganz beträchtliche Mengen von Monosacchariden vorhanden sind. Die Peaks der α- und β-Glucose, der β- und α-Galactose sind wesentlich größer als in Abbildung 2 im Molkenkonzentrat. Hieraus geht hervor, daß während der biologischen Säuerung ein beträchtlicher Anteil der Lactose enzymatisch gespalten wurde.

Ganz neu und recht erstaunlich ist das Auftreten von α- und β-Fructose und Saccharose im Rohserum (Abb. 4 und 5). Hiefür gibt es keine plausible Erklärung. Wir vermuten, daß das Nährmedium, für die zur biologischen Säuerung

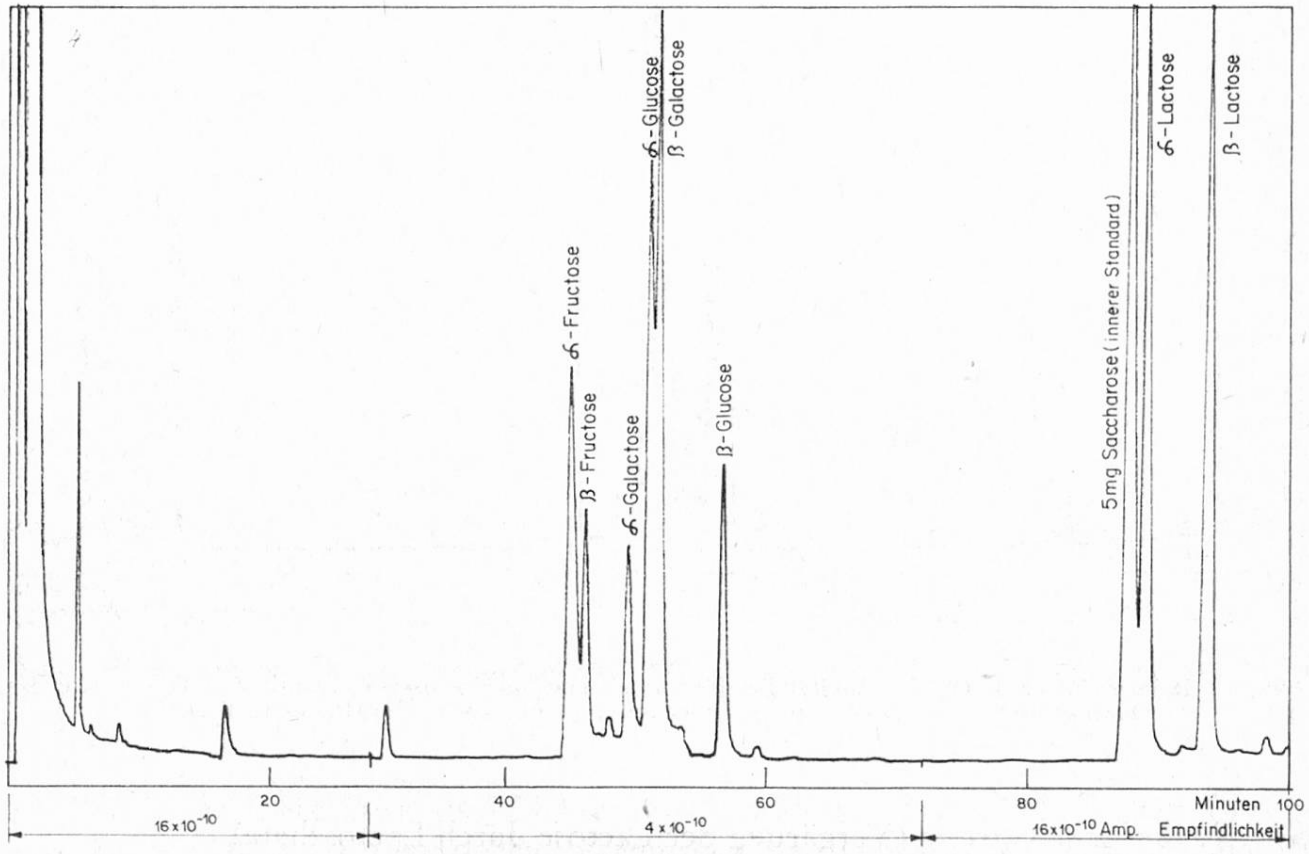

Abb. 4. Rohserum Nr. 4. GC der Zucker-Silylderivate (5 mg Saccharose wurden als innerer Standard zugesetzt).

benötigte Milchsäure-Kultur Saccharose enthielt, welche zum Teil in Fructose und Glucose gespalten wurde.

Das Rohserum Nr. 5 unterscheidet sich von Nr. 4 lediglich durch einen Zusatz von Nährsalzen, welche zur Hauptsache aus Ammoniumphosphat bestanden. Die analytischen Gehaltszahlen sind in beiden Produkten praktisch gleich, mit Ausnahme des NH_3-Gehaltes, welcher um ca. 370 mg/l zugenommen hatte.

Es sollen hier noch kurz die Gehalte an Asche und verschiedenen Mineralstoffen besprochen werden. Vom Schottenkonzentrat bis zum Rohserum, werden einige Aenderungen beobachtet. Der Aschengehalt, sowie Kalium- und vor allem der Calcium-Gehalt nehmen ab. Bei der Koagulation und Entfernung der Eiweißstoffe wird mit dem Niederschlag auch ein Teil der Mineralstoffe, vorab Calcium entfernt. Eisen war weder in der Schotte, noch im Schottenkonzentrat nachweisbar. Erst im Rohserum, nachdem das Eiweiß durch eine Kurzzeiterhitzung entfernt worden war, fanden wir 2 ppm Eisen. Zweifellos ist das Eisen von einer Apparatur (z. B. Plattenpasteur) an das Serum abgegeben worden.

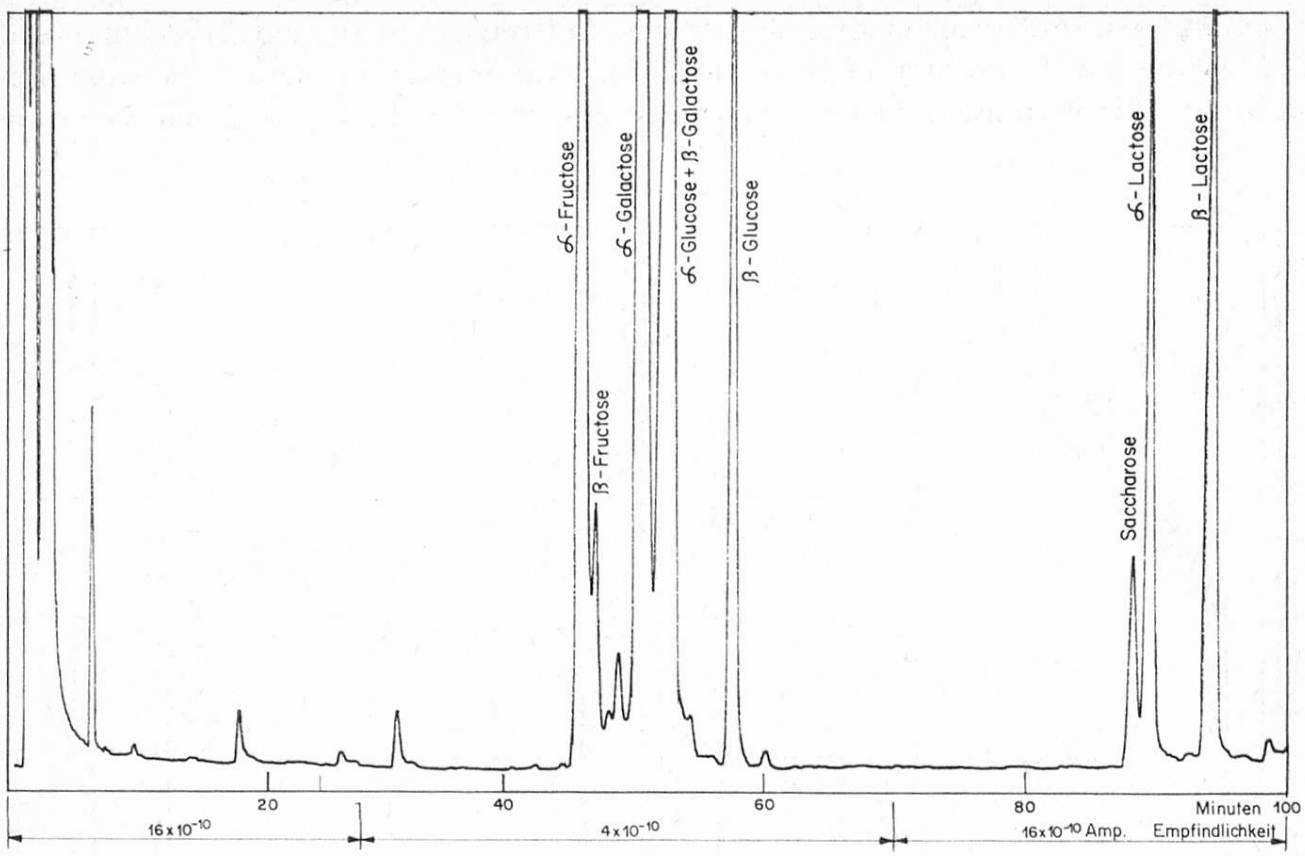

Abb. 5. Rohserum Nr. 4. GC der Zucker-Silylderivate ohne Saccharosezusatz, mit Zusatz von Glucose, Galactose und Fructose. Zur Identifizierung der entsprechenden Peaks in Figur 4.

b) Alkoholische Gärung (Vergärung der Lactose durch Lactosehefe)

Das Rohserum Nr. 5 wurde nun mit einer Lactosehefe-Kultur versetzt und der alkoholischen Gärung unterworfen. Nach beendeter Gärung resultierte die trübe Lactamaische Nr. 6. Diese wurde geklärt und ergab die Maische Nr. 7. Die beiden Produkte 6 und 7 sind in ihren Gehaltszahlen nahezu gleich, beim Klären wurden lediglich geringe Mengen Extraktstoffe und Proteine entfernt. Die Maischen Nr. 6 und 7 können daher gemeinsam besprochen werden.

Nach der Lactosegärung sind alle Zuckerarten bis auf geringe Reste von Galactose, Glucose und Lactose vergoren worden. Im Gaschromatogramm (Abb. 6) findet man die Peaks von α- und β-Lactose und kleine Peaks von α- und β-Glucose sowie von α- und β-Galactose. Im Gaschromatogramm sind 5 deutlich ausgeprägte Peaks mit ziemlich kurzer Retentionszeit nicht identifiziert worden. Es handelt sich hier um Gärungsnebenprodukte. Eine vollständige Vergärung der Lactose ist nur mittels spezieller Lactosehefen möglich. Nach Literaturangaben (9) verläuft die Gärung mit üblichen Lactosehefen am Anfang stürmisch, später schleppend und kommt zum Stillstand lange bevor aller Zucker vergoren ist. Die im Laboratorium des VLGZ verwendete Spezialhefe hat die Lactose nahezu vollständig vergoren. In der geklärten Maische Nr. 7 fanden wir bei der quantitativen Auswertung des Gaschromatogrammes nur 0,8 g/l Lactose, neben Galactose und Glucose.

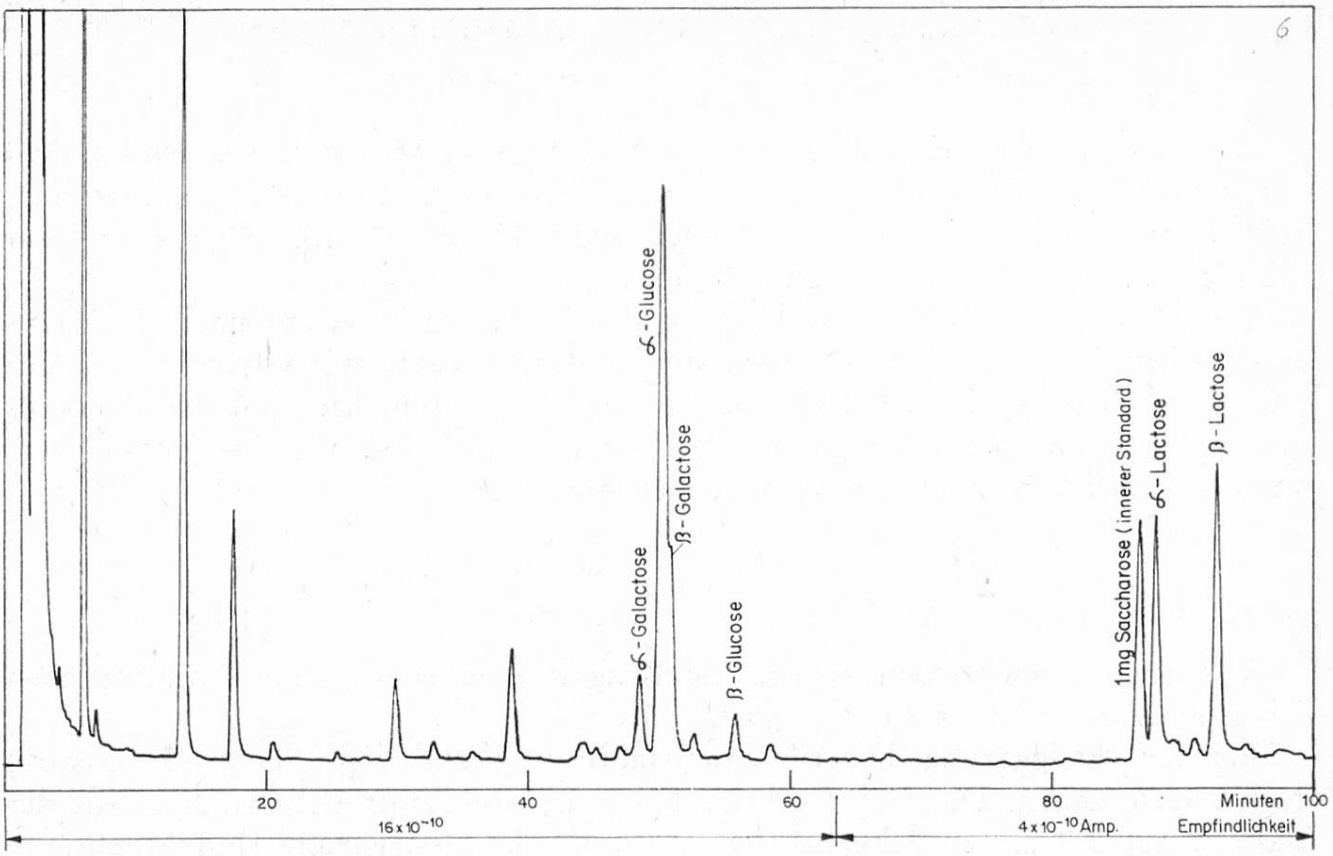

Abb. 6. Lacta-Maische Nr. 6 nach alkoholischer Gärung. GC der Zucker-Silylderivate (1 mg Saccharose wurde als innerer Standard zugesetzt).

Die Säure (berechnet als Milchsäure) ist während der alkoholischen Gärung von 7,2 auf 10,2 g/l angestiegen. Vermutlich wurde während der alkoholischen Gärung ein Teil des Zuckers durch biologische Nebenreaktionen in Milchsäure und Spuren Essigsäure (0,3 g/l) umgewandelt.

Alkoholausbeute. Der Alkoholgehalt nach beendeter Gärung betrug in der geklärten Maische 7,5 Vol.% oder 59,6 g/l. Die Berechnung der Alkoholausbeute ist nicht ganz einfach, da im Rohserum neben Lactose noch mehrere Monosaccharide enthalten waren, deren Mengen sich nicht genau bestimmen ließen. In den Schottenkonzentraten Nr. 2 und 3 befanden sich 128 g/l Lactose und ca. 2 g/l Monosaccharide (chemisch und gaschromatographisch bestimmt). Die Lactose wurde erst später zum Teil in Monosaccharide gespalten. Wir berechnen nun, welche Menge Alkohol aus 128 g Lactose bei der Vergärung theoretisch entstehen würde. Nach der Gärungsgleichung von Gay-Lussac entstehen aus 1 Mol Hexose 2 Mole Aethylalkohol und 2 Mole Kohlensäure:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_{12}O_6 & \rightarrow & 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2 \\ 180{,}16 & & 2 \cdot 46{,}07 \end{array}$$

Aus 100 g eines Monosaccharides entstehen theoretisch 51,14 g Aethanol. Disaccharide wie Lactose werden vor der Vergärung in Monosaccharide gespalten und diese vergoren nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 4\,C_2H_5OH + 4\,CO_2$$
$$342{,}30 \quad + 18{,}02 \qquad 4 \cdot 46{,}07$$

Aus 100 g Disaccharid entstehen theoretisch 53,84 g Aethanol. Aus den im Molkenkonzentrat enthaltenen 128 g Lactose wären 68,92 g Alkohol zu erwarten. In der vergorenen Maische Nr. 7 fanden wir 6,02 Gew.% oder 59,6 g im Liter Alkohol. Die Ausbeute betrug somit 86,5 %.

Die alkoholische Gärung verläuft in der Praxis nicht genau nach der Gay-Lussac'schen Gleichung. Es entstehen stets Nebenprodukte wie Glycerin, 2, 3-Butylenglycol und in unserem Fall noch organische Säuren. Ein Teil des Alkohols kann auch verdunsten und während der Gärung mit der Kohlensäure entweichen, was zur Verschlechterung der Ausbeute beiträgt.

c) Die Essiggärung

Wie bereits beschrieben, wurde die Essigsäure in einem Pilot-Acetator nach Frings in unserem Labor durchgeführt.

Bei der Essiggärung haben Gesamtsäure und flüchtige Säure (Essigsäure) stark zugenommen. Die nichtflüchtige Säure ist von ursprünglich 7,9 g/l in der Maische auf 3,8 g/l zurückgegangen. Während der Essiggärung sind Milchsäure oder andere nichtflüchtige Säuren von den Mikroorganismen z. T. verbraucht oder umgewandelt worden.

Zur Berechnung der Essigausbeute gelten folgende Ueberlegungen: Bei der Essiggärung wird Aethanol durch Luftsauerstoff zu Essigsäure oxydiert nach der Gleichung:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$
$$46{,}07 \qquad\qquad 60{,}05$$

Aus 100 g Aethanol entstehen theoretisch 130,35 g Essigsäure. Die Lactamaische enthielt 6,0 Vol.% Alkohol oder 59,6 g im Liter. Hieraus entstehen theoretisch 77,7 g/l Essigsäure. Im fertigen Essig fanden wir 68,7 g/l Gesamtsäure. Die Ausbeute beträgt demnach ca. 88 %. Nach *Ullmann* (10) beträgt die Ausbeute in den Essigbildnern 80—95 %. Verluste entstehen durch Verdunstung, durch Abgase, außerdem durch biochemische Vorgänge (Neuaufbau von Bakterienzellen). Die Veratmung von Essigsäure zu Kohlensäure kann bei Ueberoxydation beträchtlich ins Gewicht fallen. Auch die Bildung der Gärungsbukettstoffe, vor allem Ester, Acetale usw. verringert die Ausbeute. Bezogen auf die im Molkenkonzentrat enthaltene Lactose beträgt in unserem Versuch die Ausbeute an Essigsäure ca. 76 % der Theorie.

Im Gaschromatogramm der Zucker (Abb. 7) sind nur noch Spuren von Lactose, neben merklichen Mengen von Glucose und Galactose vorhanden. Anscheinend ist während der Essiggärung die in der Maische noch vorhandene Lactose zum größten Teil in Glucose und Galactose gespalten worden.

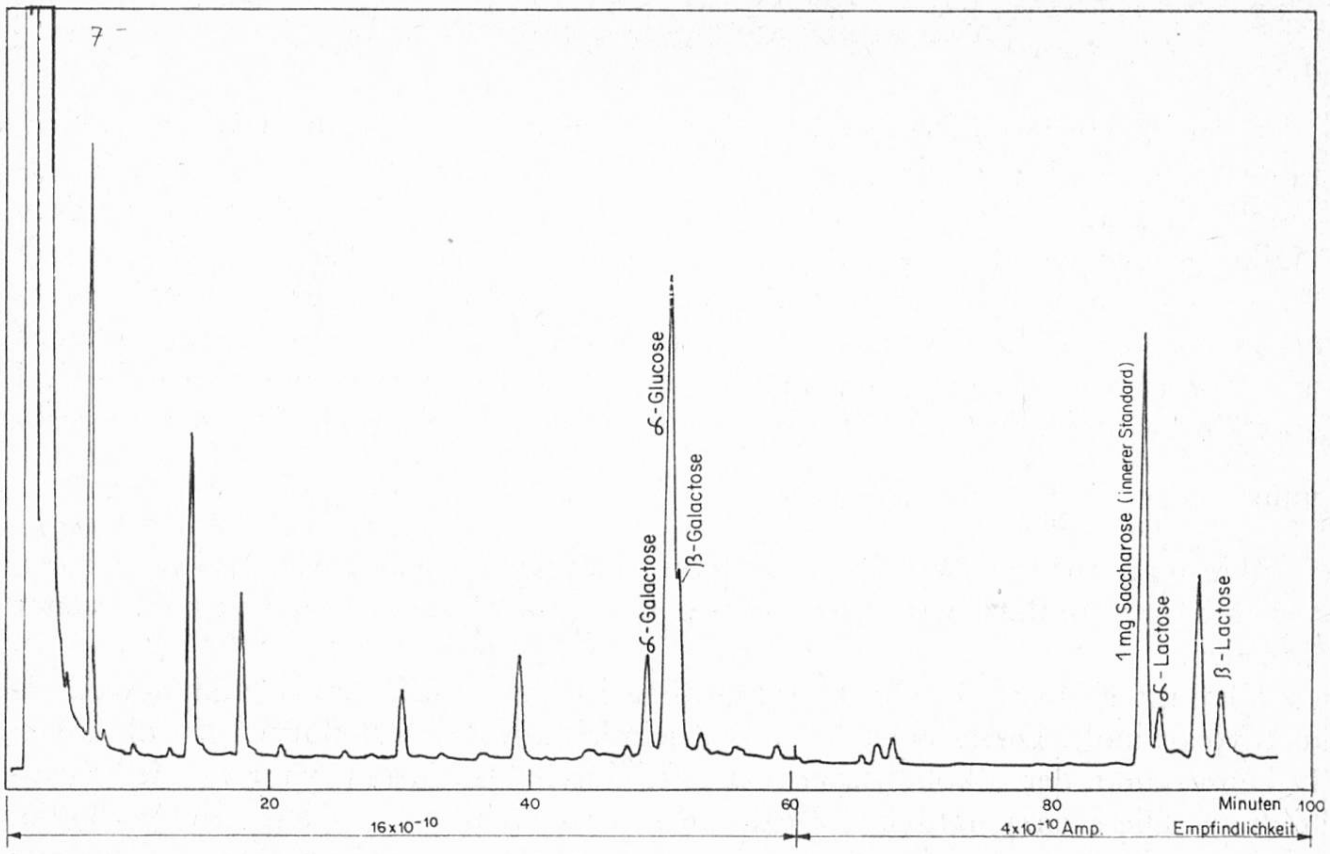

Abb. 7. Essig Nr. 8. GC der Zucker-Silylderivate (1 mg Saccharose wurde als innerer Standard zugesetzt).

Apparative Bedingungen für unsere Gaschromatogramme

Gaschromatograph	Modell 1520 Varian Aerograph, Basel
Schreiber	Varian Aerograph, Modell G 20, 1 mV, Papiervorschub 10 Inch/Std.
Trennsäule	aus Glas 2,1 m lang, 3,2 mm ($^1/_8$″) Durchmesser
Säulenfüllung	3 % OV 17, auf Aeropak 30, 80/100 mesh, Varian Aerograph, Basel
Detektor	Wasserstoff-Flammenionisationsdetektor
Gasströmungen	Trägergas N_2 = 25 ml/Min.
	Wasserstoff für Detektor = 30 ml/min.
	Luft = 450 ml/min.
Temperatur	Injektor = 280 ° C
	Detektorofen = 280 ° C
	Säulenofen programmiert = 80 ° C + 2 °/min. bis 275 ° C
Einspritzmenge	1 μl
Empfindlichkeit	4—6 × 10^{-10} Amp. (siehe Abb. 2—7)
Auswertung	Electronic Digital Integrator Modell 477 mit Victor Printer, Varian Aerograph, Basel.

Analyse von Molkenessigen des Handels

In der Schweiz gibt es zur Zeit nur 2 Firmen, welche Molkenessig herstellen. In der Tabelle 4 haben wir die Analysenresultate von 3 Handelsessigen zusammengestellt und zum Vergleich auch die Werte des eigenen im Labor hergestellten Molkenessigs angegeben. Molkenessige des Handels werden durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gesamtsäuregehalt von 46—49 g/l entsprechend ca. 4,5 Gew.% Essigsäure eingestellt. Um die Zahlen miteinander vergleichen zu können, haben wir unseren Rohessig mit ursprünglich 68,7 g/l Gesamtsäure rechnerisch auf 48 g/l «verdünnt» und alle Gehaltszahlen umgerechnet. Dabei ergab sich der Umrechnungsfaktor $\frac{48}{68,7} = 0,70$.

Wie man aus den Werten in Tabelle 4 entnehmen kann, schwanken bei den verschiedenen Molkenessigen die meisten Gehaltszahlen innerhalb ziemlich weiter Grenzen.

Charakteristisch für alle Gärungsessige ist ihr Gehalt an Acetoin (Acethylmethylcarbinol). Dieses entsteht wahrscheinlich aus dem 2,3-Butylenglycol, einem Nebenprodukt der alkoholischen Gärung, durch Oxydation während der Essigbildung. Diese enzymatischen Reaktionen sind recht kompliziert und verlaufen oft in wenig übersichtlicher Weise. So konnten wir früher (5) zeigen, daß bei der Essiggärung aus ein und demselben Wein ganz unterschiedliche Mengen Acetoin entstehen, je nachdem die Essigbildung geführt wird. In Weinessigen, welche nach dem Submers-Verfahren hergestellt wurden, findet man oft extrem niedrige Acetoin-Gehalte (10—20 mg/l). Weinessige, die nach älteren Verfahren (Essigbildner auf Buchenspänen) gewonnen wurden, weisen viel höhere Acetoin-Gehalte auf (200—300 mg/l).

Alle von uns untersuchten Molkenessige zeigten auffallend hohe Acetoingehalte (770—3700 mg/l). Im labormäßig selbst hergestellten Molkenessig war der Acetoingehalt am niedrigsten (770 mg/l), bei den fabrikmäßig hergestellten schwankte er zwischen 1700 und 3700 mg/l.

Der Extraktgehalt der Molkenessige bewegte sich zwischen 26,8 und 51,2 g/l, wobei unser selbst hergestellter Molkenessig den niedrigsten Extrakt aufwies. Die im Molkenessig enthaltene unvergorene Lactose (gaschromatographisch bestimmt, siehe Abb. 8 und 9) schwankte zwischen 0 und 8,8 g/l. Unsere Versuche zeigten, daß es mittels spezieller Lactosehefe-Kulturen gelingt, die Lactose nahezu vollständig zu vergären. Höhere Restzucker-Gehalte wie beispielsweise im Essig C (8,8 g/l Lactose) sind unerwünscht, da später im Essig, welcher bereits in Flaschen abgefüllt ist, Nachgärungen auftreten können, die zu Trübungen führen.

Auch der zucker- und säurefreie Extrakt schwankte stark. Den niedrigsten Wert (23,7 g/l) fanden wir im selbst hergestellten Molkenessig, den höchsten Wert (40,9 g/l) im Molkenessig A des Handels.

Aus dem Säuregehalt des Essigs läßt sich berechnen, welche Menge Lactose ursprünglich vor der Vergärung im gleichen Volumen Flüssigkeit vorhanden war. Ueber den Lactosegehalt läßt sich der Anteil an Molke berechnen. Wir hegten

Tabelle 4 Analysen von Molkenessigen des Handels

Bezeichnung		Molkenessig A	Molkenessig B	Molkenessig C	Molkenessig D selbst hergestellt
Aussehen		klar	klar	trüb	leicht trüb
Dichte 20/20		1,0243	1,0213	1,0287	—
pH-Wert		3,86	3,46	3,59	3,4
Titrierbare Gesamtsäure ber. als Essigsäure	g/l	47,7	46,3	49,7	48,0
Flüchtige Säure ber. als Essigsäure	g/l	45,5	43,2	44,5	45,8
Nichtflüchtige titrierbare Säure ber. als Milchsäure	g/l	1,8	2,7	3,4	2,7
Alkohol	Vol.%	0	0	0,07	0
Extraktgehalt gravimetrisch	g/l	42,7	40,7	54,6	29,5
Zuckergehalt nach Potterat, Eschmann ber. als Lactose wasserfrei	g/l	—	—	14,3	3,1
Lactose (Monohydrat), gaschromatographisch	g/l	0	3,4	8,8	0,4
Zuckerfreier Extrakt	g/l	42,7	37,3	55,8	24,1
Säurefreier Extrakt	g/l	40,9	38,1	51,2	26,8
Zucker- und säurefreier Extrakt (säurefreier Extrakt minus Zucker ber. als Lactose)	g/l	40,9	29,2	36,9	23,7
Acetoin	g/l	3,7	1,7	2,8	0,77
Gesamte schweflige Säure	mg/l	122,8	220,3	331,2	3,4
Freie schweflige Säure	mg/l	14,6	62,0	176,0	1,7
Gesamtprotein (N. 6,38)	g/l	6,6	4,7	7,8	3,6
Nach Lund fällbare Proteine	g/l	1,0	0,8	0,9	3,4
Ammoniakgehalt (NH_3)	mg/l	271	243	469	85
Chloridgehalt ber. als NaCl	g/l	3,6	4,7	6,9	4,9
Sulfatgehalt (SO_4)	g/l	0,9	1,0	1,2	0,3
Asche	g/l	15,1	9,0	13,2	9,4
Kalium	g/l	3,2	2,3	3,3	1,96
Natrium	g/l	1,0	1,5	1,7	0,9
Calcium	g/l	1,4	0,2	0,4	0,6
Magnesium	g/l	0,20	0,12	0,16	0,11
Eisen	ppm	7,2	5,8	2,8	1,5
Kupfer	ppm	0,4	0,5	0	0
Zuckerfreier Extrakt ber. in % der Gesamtsäure (Essigsäure)		85,7	63,1	74,3	49,4
Asche in % der Gesamtsäure		33,8	19,4	26,6	19,6

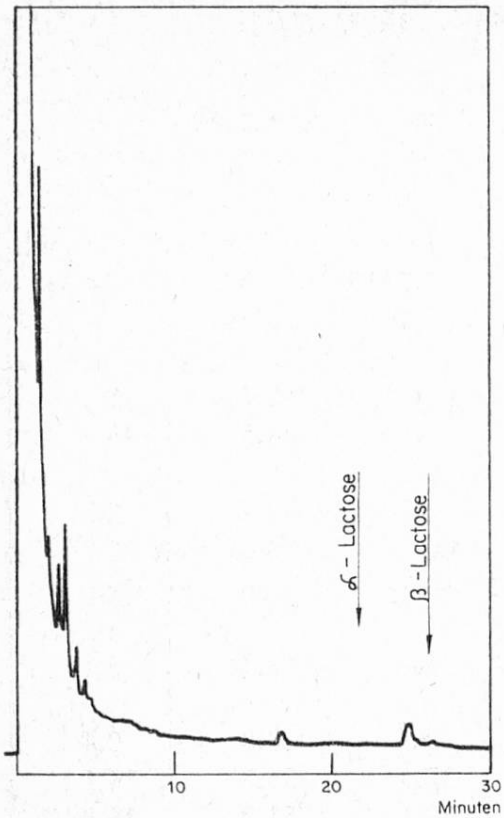

Abb. 8. Molkenessig A (ohne Lactose) GC der Zucker-Silylderivate.

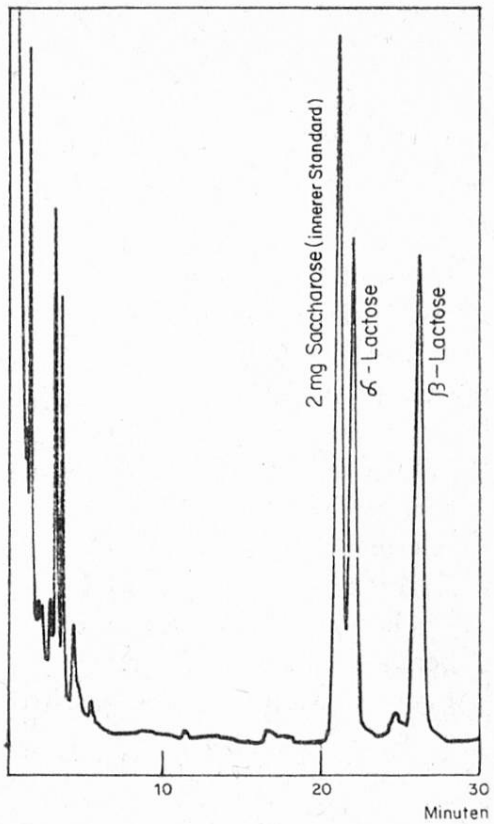

Abb. 9. Molkenessig B (mit 3,4 g/l Lactose). GC der Zucker-Silylderivate. (2 mg Saccharose wurden als innerer Standard zugesetzt.)

Die *apparativen Bedingungen* für die Gaschromatogramme der Abbildungen 8 und 9 waren die gleichen wie bei den Abbildungen 2—7 angegegen, mit Ausnahme des Temperaturprogramms.

Säulenofen programmiert 200 ° C + 2 °/min. bis 250 ° C.

zunächst die Hoffnung, daß es gelingen würde, mit Hilfe anderer Gehaltszahlen zu kontrollieren, ob die vorhandene Essigsäure tatsächlich aus Lactose, oder Molke entstanden ist. Wir dachten an Asche und gewisse Mineralstoffe, wie etwa Calcium, das ein charakteristischer Bestandteil der Milch ist. Die Asche läßt sich zur Beurteilung nicht heranziehen, weil dem Rohserum vor der alkoholischen Gärung verschiedene Nährsalze wie Ammoniumphosphat zugesetzt werden, welche den Aschengehalt in unkontrollierbarer Weise erhöhen. Der Calciumgehalt in den Handelsessigen ist recht unterschiedlich (0,2—1,4 g/l). Bei unseren Versuchen zeigte sich, daß der ursprünglich im Schottenkonzentrat vorhandene Calciumgehalt (1,4 g/l) bei der weiteren Aufarbeitung auf 0,8 g/l sank. Bei den verschiedenen Klärungen und Filtrationen werden mit den unlöslichen Stoffen beträchtliche Mengen Calcium entfernt. Wieviel Calcium im Essig zurückbleibt, scheint vom Fabrikationsverfahren, zum Teil auch von Zufälligkeiten abzuhängen. Auch die anderen Metall-Ionen wie Kalium, Natrium, Magnesium dürfen nicht zur

Beurteilung des Essigs verwendet werden, da sie zum Teil in Form von Nährsalzen und Konservierungsmitteln (Kaliummetasulfit) in den Essig gelangen können.

Gesetzliche Bestimmungen

Nach Artikel 413 der Eidg. Lebensmittelverordnung ist Molkenessig das ausschließlich aus eingedickter Molke durch Gärung hergestellte Erzeugnis. Durch diese Bestimmung soll verhindert werden, daß in der Schweiz Erzeugnisse als Molkenessig in den Handel gelangen, bei welchen die Molke ohne alkoholische Gärung zu Essig verarbeitet wird. Nach einem, auch in Deutschland patentierten Verfahren (11) der Société S. Huberty & Cie., Paris, wird die süße Molke zunächst vom Eiweiß befreit. Diese wird hierauf mit Alkohol (Sprit) versetzt, mit Molkenessig geimpft und der Essiggärung unterworfen. Man soll auf diese Weise, unter Verzicht auf die Alkoholgewinnung aus dem natürlichen Milchzucker ein gehaltreiches, reintöniges, nicht mehr zur Eiweißtrübung neigendes Erzeugnis von guter Qualität bereiten können. Der Wert des Verfahrens liegt in der restlosen Erhaltung des ernährungsphysiologisch und geschmacklich wertvollen Milchzuckers. Nach der Schweiz. Lebensmittelverordnung wäre ein derartiges Produkt als Mischung von Spritessig mit Molke zu verstehen. Es darf nach den heute geltenden gesetzlichen Bestimmungen nicht in den Verkehr gelangen.

In Artikel 418, Ziffer 2, werden für Molkenessig einige spezielle Anforderungen aufgestellt. Der betreffende Absatz lautet: «Molkenessig muß als Säuren hauptsächlich Essigsäure und Milchsäure enthalten, wobei die Essigsäure überwiegen soll. Der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt muß mindestens 40 %, derjenige an Asche mindestens 13 % des Säuregehaltes (als Essigsäure berechnet) betragen. Der Gehalt an direkt reduzierenden Zuckerarten, als Lactose berechnet, darf 5 g pro Liter nicht überschreiten».

Alle von uns untersuchen Molkenessige entsprechen weitgehend diesen Anforderungen. Der Anteil an Essigsäure macht 92—96 % der Gesamtsäure aus. Die nichtflüchtige Säure (Milchsäure) beträgt 4,0—7,6 % der Gesamtsäure.

Der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt in Prozent des Gesamtsäuregehaltes schwankt zwischen 49,4 und 85,7 %. Der gesetzlich vorgeschriebene Mindestgehalt von 40 % wird in allen Fällen erreicht.

Der Aschengehalt in Prozent der Gesamtsäure schwankt zwischen 19,4 und 33,8 %. Der gesetzlich vorgeschriebene Mindestgehalt von 13 % wird in allen Fällen erreicht.

Die Bestimmung der direkt reduzierenden Zuckerarten ist, wie wir später (12) noch zeigen werden, recht problematisch. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen werden ganz unterschiedliche Werte erhalten, weil im Molkenessig neben Lactose noch verschiedene reduzierend wirkende Gärungsprodukte enthalten sind. Wir haben daher den wahren Lactosegehalt gaschromatographisch ermittelt. In einem einzigen Essig wird der gesetzlich vorgeschriebene Höchstgehalt von 5 g Lactose pro Liter deutlich überschritten (Essig C mit 8,8 g pro Liter Lactose).

Dieser Essig ist anscheinend aus einem ungenügend vergorenen Molkenkonzentrat hergestellt worden. Wie bereits erwähnt, ist ein erhöhter Lactosegehalt unerwünscht, da bei der Lagerung des Essigs Nachgärungen auftreten können, welche Anlaß zu Trübungen geben.

Die in der Schweiz. Lebensmittelverordnung festgelegten Grenzwerte sind sinnvoll, sie werden von unverfälschten Produkten erreicht.

Zahlreiche, weitere von uns bestimmte Gehaltszahlen können zur Charakterisierung und Beurteilung der Molkenessige herangezogen werden. Sie schwanken jedoch innerhalb weiter Genzen, so daß es nicht zweckmäßig wäre, hierfür Normen in die Lebensmittelverordnung aufzunehmen.

Untersuchungsmethoden

Die meisten Bestimmungen wurden nach Lebensmittelbuch (3) durchgeführt. Einige Werte bestimmten wir nach eigenen, im Coop Laboratorium ausgearbeiteten oder modifizierten Methoden.

Dichte, pyknometrisch

Nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/03.

pH-Wert

Das pH wurde im unverdünnten Essig mittels Glaselektrode gemessen. (LB-Methode 34A/07).

Titrierbare Gesamtsäure

Die Bestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration. Nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/04 soll bei Zitronen-, Molken-, Kräuter- und Essenzessig bis zu einem pH-Wert von 9,5 titriert werden. Eigene Versuche ergaben bei Molkenessig bei dieser Methode schlecht reproduzierbare Werte. Bei der Titration auf pH = 9,5 stellt sich kein konstanter Endwert ein. Schon kurze Zeit nachdem auf pH = 9,5 titriert war, sinkt das pH langsam ab. Anscheinend wird durch Nebenreaktionen dauernd Lauge verbraucht, ähnlich wie dies auch bei der Titration von Honig beobachtet wird. Bei Honig ist das Zurücklaufen des pH-Wertes auf die Anwesenheit von Lactonen, welche durch Alkali verseift werden, zurückzuführen (13). Der Wendepunkt (Aequivalenzpunkt) die Titrationskurve von Molkenessig liegt ungefähr bei pH = 8 wie aus der Abbildung 10 ersichtlich ist. Dies entspricht recht genau dem Umschlagspunkt von Phenolphthalein.

Bei der Titration von Molkenessig zeigte Phenolphthalein bei pH = 8,0 eben eine schwache Rosafärbung, welche während längerer Zeit bestehen bleibt. Titriert man weiter bis pH = 9,5, wie im Lebensmittelbuch vorgeschrieben, ergeben sich bedeutend höhere Säurehegalte (siehe Tabelle 5), weil die Titrationskurve

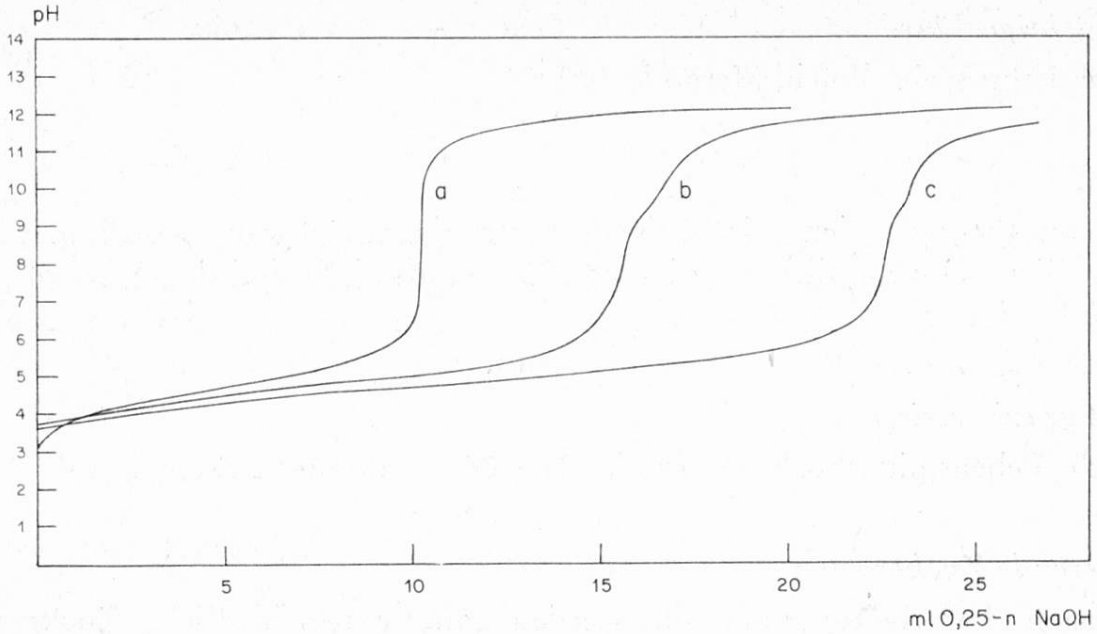

Abb. 10. Titrationskurven
a) Essigsäure
b) Molkenessig C
c) Molkenessig D (selbst hergestellt)

Tabelle 5 Titration der Gesamtsäure in Molkenessig

	Molkenessig C		Molkenessig D (selbst hergestellt)	
	Verbrauch ml 0,25-n NaOH	Essigsäure g/l	Verbrauch ml 0,25-n NaOH	Essigsäure g/l
Titration bis pH = 8,0	15,58	46,7	22,60	67,8
Titration bis pH = 9,5	16,35	49,0	23,05	69,2
Differenz	0,77	2,3	0,45	1,4
relativer Fehler in %	5 %	—	2 %	—

von Molkenessig zwischen pH = 8 und 9,5 weniger steil verläuft als diejenige der reinen Essigsäure (siehe Abb. 10, Kurve a). Im Molkenessig befinden sich Stoffe mit puffernder Wirkung, wobei es sich um Phosphate, Proteine, Aminosäuren und Ammoniumsalze handeln dürfte. Der Unterschied zwischen den beiden Titrationen beträgt im Molkenessig C 5 % relativ. Im selbst hergestellten Essig, welcher weniger Mineralstoffe und weniger Stickstoff-Verbindungen enthält, ist der Unterschied geringer. (2 % relativ). Bei der Titration von reiner Essigsäure ist der Unterschied verschwindend klein, weil die Kurve oberhalb pH = 7 bis pH = 9,5 sehr steil verläuft.

Flüchtige Säure

Nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/05.

Nichtflüchtige Säure

Nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/06.

Alkohol

100 ml Essig wurden mit 30%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht und destilliert. Das Destillat wurde auf 100 ml aufgefüllt und der Alkohol pyknometrisch bestimmt.

Extrakt gravimetrisch

Nach Lebensmittelbuch, Methode 28A/06 (Vakuumtrockenschrank 70 ° C).

Reduzierende Zuckerarten

Je nach Aufarbeitungsmethode werden ganz unterschiedliche Zuckergehalte gefunden. Acetoin und andere reduzierend wirkende Stoffe müssen vor der Zukkerbestimmung durch mehrmaliges Eindampfen auf dem Wasserbad entfernt werden. Beim Neutralisieren des Essigs ist ein Alkaliüberschuß zu vermeiden, weil Lactose durch Alkali zerstört wird. Nach folgender Vorschrift erhielten wir reproduzierbare Werte.

— 100 ml Essig in 200 ml Becherglas einpipettieren.
— Unter Rühren mit Natronlauge (ca. 10 %) am pH-Gerät auf pH = 6 neutralisieren.
— Lösung quantitativ in einen 200-ml Meßkolben überführen.
— 5 ml Carrez-Lösung I zugeben, gut mischen, 5 ml Carrez-Lösung II zugeben, gut mischen.
— 0,5 ml Dinatriumhydrogenphosphatlösung (10%ig) zufügen.
— Mit Wasser zur Marke auffüllen, gut mischen und filtrieren.
— 50 ml des klaren Filtrates in eine Glasschale abpipettieren und auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eindampfen.
— Das Eindampfen nach Zugabe von je 10 ml Wasser insgesamt dreimal wiederholen.
— Rückstand quantitativ in ein 50-ml Meßkölbchen spülen.
— Mit Wasser zur Marke auffüllen und blank filtrieren.
— 10 ml Filtrat für die Zuckerbestimmung nach Potterat-Eschmann verwenden.
— Berechnung und Angabe der Resultate. Als Lactose in g/l mit einer Dezimale.

Herstellung der Silyläther (14) *für die gaschromatographische Zuckerbestimmung*

— 1 ml Essig in 25 ml Spitzkölbchen abpipettieren.
— 0,4 ml alkoholische Saccharoselösung (500 mg Saccharose in 100 ml 80 % Alkohol) als innerer Standard zusetzen.
— Lösung am Rotationsverdampfer vorsichtig zur Trockne eindampfen (Wasserbadtemperatur ca. 70 ° C).

— 1 ml Pyridin zugeben und Rückstand lösen.
— 0,4 ml Hexamethyldisilazan (HMDS) und 0,2 ml Trimethylchlorsilan (TMCS) zufügen.
— Während 20 Minuten am Rückflußkühler auf ca. 70 ° C erwärmen.
— Scharf zentrifugieren.
— Von der überstehenden klaren Lösung 1 µl in Gaschromatographen einspritzen. GC-Bedingungen siehe bei den Abbildungen 2—7 und 9.
— Der Korrekturfaktor wird unter gleichen Bedingungen mittels einer Mischung von Lactose und Saccharose ermittelt. (In unserem Fall betrug der Korrekturfaktor 1,15.)

Acetoin

Nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/28.

Schweflige Säure

Freie schweflige Säure nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/15.
Gesamte schweflige Säure nach Lebensmittelbuch, Methode 34A/16.

Gesamt-Protein nach Kjeldahl

— 5 ml Essig in Kjeldahlkolben abpipettieren.
— 10 ml konz. Schwefelsäure und
— 3 g K_2SO_4, HgO, Se-Katalysator zufügen.
— Aufschließen und NH_3-Bestimmung wie üblich nach Lebensmittelbuch 1. Band S. 519 (1964).

Nach Lund fällbare Proteine (7)

Im Zentrifugenglas 2 ml Essig abpipettieren.

— 5 ml Reagens nach Lund zusetzen. (2 g Phosphorwolframsäure in 20 ml Schwefelsäure (1 + 4) und 80 ml Wasser gelöst.)
— 30 ml Wasser zusetzen.
— Gut mischen und zentrifugieren.
— Ueberstehende klare Lösung abgießen.
— Niederschlag noch zweimal mit je 5 ml Reagens und 30 ml Wasser versetzen, Niederschlag gut mit Glasstab aufwirbeln und zentrifugieren.
— Ueberstehende Waschflüssigkeit abgießen. Niederschlag mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzen, quantativ in Kjeldahlkolben überführen.
— 3 g Katalysatormischung zufügen und nach Kjeldahl mineralisieren. Ammoniak abdestillieren und titrieren wie üblich.

Ammoniakstickstoff

Nach Lebensmittelbuch, 1. Band, Seite 523.

— Je nach zu erwartendem NH_3-Gehalt 5—20 ml Essig in die Destillationsapparatur abpipettieren.

— 25 bis 50 ml dest. Wasser zugeben.
— Soviel Magnesiumoxyd zusetzen, daß die Menge ungefähr der Trockensubstanz der zu untersuchenden Probe entspricht.
— Mit Wasserdampf destillieren bis ca. 50 ml Destillat übergetrieben sind.
— Destillat in 0,1-n Säure auffangen und titrieren.

Berechnung

1 ml 0,1-n Säure entspricht 1,7 mg NH_3.

Chlorid nach Mohr

Sulfat

Nach Lebensmittelbuch, Methode 30/24.

Asche

Die Aschenbestimmung erfolgte mit 25 ml Essig in einer Platinschale nach der gleichen Methode wie sie für Wein beschrieben ist. (Siehe Lebensmittelbuch. Methode 30/18.) Die Veraschungstemperatur betrug 500 bis max. 550 ° C.

Bestimmung der Metalle K, Na, Ca, Mg, Fe

(AAS-Analyse). Die Asche wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in einen 100 ml Meßkolben übergeführt. Die Bestimmung der verschiedenen Metalle erfolgte mittels Atomabsorptionsanalyse in der Flamme. Die Lösungen wurden verdünnt, bis die Konzentration des betreffenden Metalls im meßbaren Bereich lag. Es wurde jeweils ein Zusatz von Lanthanchlorid-Lösung (5 ml 10%ige Lösung/ 100 ml Meßlösung) gemacht. Für die Kaliumbestimmung wurde kein Lanthanchlorid sondern je 10 ml $BaCl_2$-Lösung (10 %) pro 100 ml Meßlösung zugesetzt.

Dank

Den Herren *Liechti, Steiner* und *Muff* vom Verband landwirtschaftlicher Genossenschaften der Zentralschweiz (VLGZ) danken wir für die Ueberlassung verschiedener Muster von Molkenkonzentrat, Rohserum und Lacta-Maische, sowie über technische Angaben bei der Fabrikation.

Zusammenfassung

1. Es wird über das Prinzip der Herstellung von Molkenessig berichtet. Die Molke (Schotte) wird im Vakuum eingedickt, enteiweißt und dann einer alkoholischen Gärung unterworfen. Lactosehefen vergären die Lactose zu Alkohol und Kohlensäure. Die anfallende alkoholische Maische wird in einem weiteren biologischen Prozeß im Essigbildner auf Molkenessig verarbeitet. Dabei wird der Alkohol durch Essigbakterien und Luftsauerstoff zu Essigsäure oxydiert.
2. In einem Laborversuch wurde Schotte nach dem skizzierten Verfahren auf Essig verarbeitet. Ausgangsprodukt, sämtliche Zwischenprodukte und das Endprodukt (insgesamt 8 Proben) wurden eingehend analysiert und die Resultate diskutiert. Ausbeute bei der Lactosegärung = 86,5 %, bei der Essiggärung = 88 %.

3. 3 Molkenessige des Handels wurden nach den gleichen Methoden untersucht und die Gehaltszahlen mit demjenigen des labormäßig hergestellten Molkenessigs verglichen.

Résumé

1. Rapport sur le principe de la fabrication du vinaigre de petit lait. Le petit lait est concentré sous vide, déprotéinisé, et soumis à une fermentation alcoolique. Les levures lactiques fermentent le lactose en produisant de l'alcool et de l'acide carbonique. Ce moût alcoolique est ensuite transformé en vinaigre par un autre procédé biologique. Les bacteries du vinaigre, en présence de l'oxygène de l'air oxydent l'alcool en acide acétique.
2. Au laboratoire on a essayé de transformer le petit lait en vinaigre d'après le procédé précédement ébauché. La matière de base, les différents produits intermédiaires et le produit final (en tout 8) furent minutieusement analysés. Les résultats furent discutés. Le rendement de la fermentation lactique donne 86,5 % et celui de la fermentation acétique 88 %.
3. 3 vinaigres de petit lait du commerce furent également analysés et les chiffres obtenus comparés à ceux du vinaigre fabriqué au laboratoire.

Literatur

1. *Wüstenfeld, H.:* Lehrbuch der Essigfabrikation, S. 340. Berlin: Paul Parey, 1930.
2. *Schormüller, J.:* Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI, S. 669. Berlin, Heidelber, New York: Springer, 1970.
3. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., Bd. 2, Kapitel 34A: Essig und essigähnliche Erzeugnisse. Bern: Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 1970.
4. *Hadorn, H.* u. *Jungkunz, R.:* Untersuchung und Beurteilung von Zitronenessig. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **42**, 55—66 (1951).
5. *Hadorn, H.* u. *Beetschen, W.:* Ueber echte Gärungsessige mit extrem niedrigen Acetoin-Gehalten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **56**, 46—62 (1965).
6. *Schormüller, J.:* Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. III/1, S. 867. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1968.
7. *Lund, R.:* Ueber die Untersuchung des Bienenhonigs unter spezieller Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Bestandteile. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **10**, 38—58 (1910). Albuminfällung S. 49.
8. *Ritter, W., Sahli, K. W.* u. *Schilt, P.:* Restzucker und pH-Wert im jungen Käse. Schweiz. Milchztg. **87**, Nr. 41, wissenschaftliche Beilage Nr. 77, 1—26 (1961).
9. *Wilharm, G.:* Ueber die Leistungen einiger milchzuckervergärender Hefen. Milchwissenschaft, Heft 10, S. 382—84 (1947).
10. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 6, S. 772. München, Berlin: Urban u. Schwarzenberg 1955.
11. Die deutsche Essigindustrie Nr. 20, S. 228 (1920), zitiert nach *Wüstenfeld* (1).
12. *Hadorn, H.* u. *Zürcher, K.:* Die Problematik der Zuckerbestimmung in Molkenessig. in Vorbereitung.
13. *Hadorn, H.* u. *Zürcher, K.:* Formolzahl von Honig; gleichzeitige Bestimmung von Formolzahl, pH, freier Säure und Lactongehalt in Honig. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **54**, 304—321 (1963).
14. *Friedhelm, K.:* Methodicum Chimicum, Bd. 1, Analytik S. 259. Stuttgart: G. Thieme 1973.