

# AROMASUBSTANZEN IN GESÄUERTEN MILCHPRODUKTEN\*

Von

F. GÖRNER

Slowakische Technische Hochschule, Bratislava

Unsere Nahrung muß bekanntlich genügend Eiweißstoffe, Vitamine, essentielle Fettsäuren und Mineralstoffe enthalten. Eine auf der Grundlage von wissenschaftlichen Erkenntnissen zusammengestellte Nahrung wäre für den menschlichen Genuß unbrauchbar, wenn sie keinen angenehmen Geschmack, Geruch und ein attraktives Aussehen hätte. Die Lebensmittel werden bekanntlich nicht nur wegen ihrer Nährhaftigkeit konsumiert. Beim Verbrauch spielen die sensorischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle. Stoffe, die den Geschmack und das Aroma verschiedener Nahrungsmittel verursachen, finden wir in allen pflanzlichen und tierischen Nahrungsmitteln. Obst, Gemüse und Milch enthalten von Natur aus eine Reihe aromatischer und geschmacklicher Stoffe und sind dadurch auch in kulinarisch unbehandeltem Zustand beliebte Speisen. Andere Lebensmittel müssen zunächst kulinarisch behandelt werden, d. h. sie werden gekocht, gebacken, gebraten, geröstet oder sie müssen durch enzymatische oder mikrobiologische Fermentation behandelt werden, wobei die gewünschten geschmacklichen und aromatischen Stoffe entstehen. Falls diese Stoffe in einem Lebensmittel nicht oder nur in geringer Menge vorhanden sind und auf natürlichem Wege nicht entstehen können, ist es unter Umständen möglich, diese in Form von synthetischen Aromas zuzusetzen (NEUKOM 1967).

Mit der Frage des Aromas und Geschmacks von Milchprodukten befaßte sich auch die Kommission für Chemie, Physik und Biologie des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes auf ihrer Jahresversammlung in Melbourne 1970. Es wurde festgestellt, daß über das charakteristische Aroma und den Geschmack von Milch und Milchprodukten und über die Wege der Entstehung dieser Stoffe sowie über ihre Vorprodukte noch wenig bekannt ist (YSTGARD 1970).

In diesem Vortrag möchte ich die geschätzten anwesenden Damen und Herren in Kürze mit einigen in unserem Institut bei den Untersuchungen

\*Vortrag gehalten an der wissenschaftlichen Tagung anlässlich der Hundertjahrfeier der Fakultät für Chemie der Technischen Universität Budapest, 7—9. Oktober, 1971.

von gewissen Sauermilchprodukten erhaltenen Resultaten von dem Gebiete der Aromaforschung bekannt machen.

Das Aroma und der Geschmack der Lebensmittel werden durch flüchtige Stoffe bestimmt. Die flüchtigen Stoffe werden meistens in leichtflüchtige, wasserdampfflüchtige und durch Vakuumdestillation flüchtige Stoffe unterteilt (WEURMAN 1969). In unseren Arbeiten befaßten wir uns mit Untersuchungen über leichtflüchtige und wasserdampfflüchtige Stoffe in den Sauermilchprodukten Joghurt, saure Sahne und Kefir. Bei diesen Untersuchungen wurde aus folgenden Voraussetzungen ausgegangen: Werden z. B. mit Gaschromatographie die in der Milch vorhandenen leichtflüchtigen Stoffe untersucht, erhält man ein gewisses Bild über diese Stoffe im Ausgangsprodukt. Wird jedoch diese Milch durch Gärung behandelt, werden während der Gärung neue, leichtflüchtige Stoffe entstehen oder können auch manche früher vorhandene Stoffe aus dem Bilde verschwinden. Wird aber der Verlauf der Gärung unter diesem Gesichtspunkt kontinuierlich in geeigneten Zeitabständen untersucht, ergeben sich eine Reihe von Momentaufnahmen, die aneinandergereiht einen lückenlosen Film darstellen. Aus diesem läßt sich dann entnehmen, welche leichtflüchtige Stoffe während der Gärung in bedeutender Menge entstehen. Mit größter Wahrscheinlichkeit werden diese auch maßgebend das Aroma und den Geschmack des Produkts bestimmen.

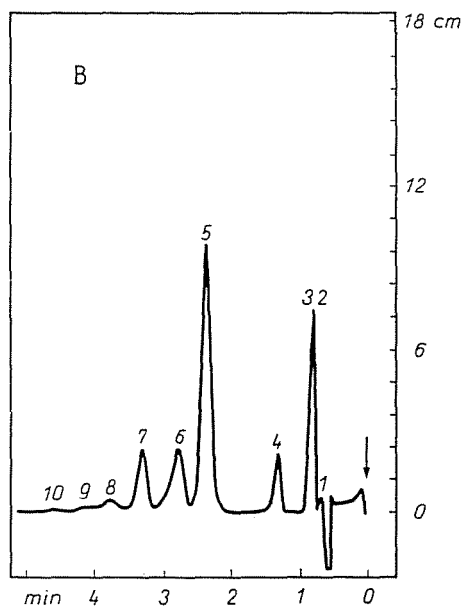
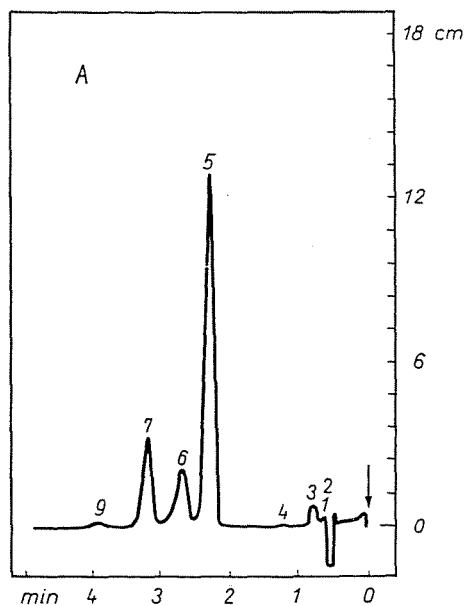
Zunächst möchte ich mich mit den Fragen des Joghurtaromas befassen. Es wurde untersucht, welche leichtflüchtige Stoffe das Sauermilchprodukt Joghurt enthält, ob diese aus der verwendeten Milch stammen oder ob sie während des Reifungsprozesses entstehen, wie sich weiter das Entstehen der leichtflüchtigen Stoffe während der Reifung zur Säuerung des Joghurts verhält, schließlich, wie sich die einzelnen Bestandteile der Joghurtkultur am Entstehen der leichtflüchtigen Stoffe beteiligen.

Um die genannten Fragen zu lösen, wurde unter anderem die Methode der Gaschromatographie angewandt. Zur Gewinnung der Proben von leichtflüchtigen Stoffen wurde die »Head space« Methode (GÖRNER und Mitarb. 1968) verwendet.

Vor der Entnahme der Gase und Dämpfe aus dem Luftraum über der Joghurt- oder Milchprobe wurden die Proben auf einem bewegten Wasserbad unter Schütteln auf 60 °C erwärmt. Die Atmosphäre über dem Produkt wurde in die Kolonne des Gaschromatographen eingespritzt.

Die Ergebnisse einer gaschromatographischen Reihenuntersuchung auf leichtflüchtige Stoffe sind in den Abbildungen 1–4. zusammengefaßt. Aus diesen ist es ersichtlich, daß während der Joghurtreifung nur der Peak des Azetaldehyds eine ständige Steigung aufweist. Die weiteren bedeutsamen Peaks, die durch Azeton, Äthanol, Butanon-2 und Diazetyl gebildet werden, schwankten ebenfalls während der Joghurtreifung, jedoch ohne eine bestimmte Tendenz. Weiter war aus den Abbildungen ersichtlich,

daß sowohl die verwendete pasteurisierte Milch, als auch die bebrütete Milch leichtflüchtige Stoffe, Azeton, Äthanol und Butanon-2 enthielt. Während der Reifung veränderte sich charakteristisch nur der Peak des Azetaldehyds. In manchen Fällen war auch ein gewisses Anwachsen des minimalen Peaks des Diazetyls zu verzeichnen. Die erfaßten Mengen waren jedoch gering.



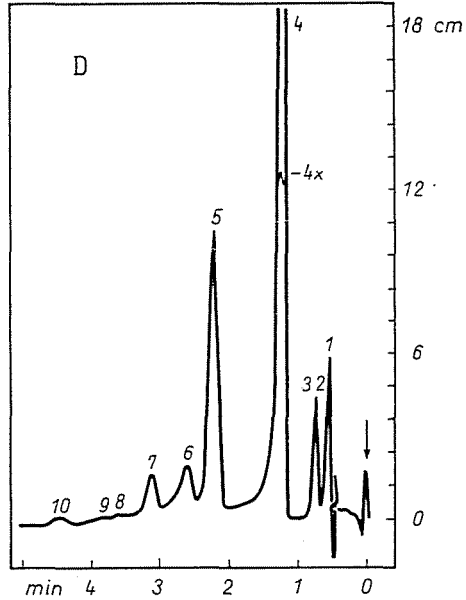
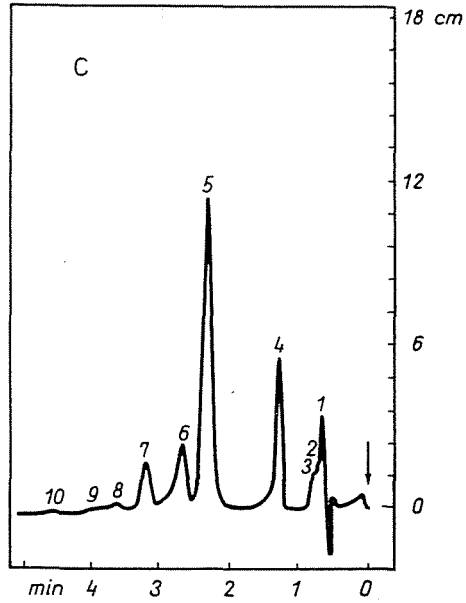


Abb. 1—4. Leichtflüchtige Stoffe während der Joghurtreifung. A = pasteurisierte Magermilch, B = pasteurisierte Magermilch, und 3% Joghurtkultur, C = nach 1 Stunde Bebrütung bei 45 °C, D = nach 4 Stunden Bebrütung bei 45 °C. Die Peaks: 1, 2, 3 = unidentifiziert, 4 = Azetaldehyd, 5 = Azeton, 6 = Äthanol, 7 = Butanon-2, 8, 9 = unidentifiziert, 10 = Diazetyl

Nach dem wiederholt festgestellt wurde, daß sich während der Joghurtreifung von den leichtflüchtigen Stoffen nur die Menge des Azetaldehyds signifikant verändert, wurde der Zusammenhang zwischen dem Entstehen des Joghurtaromas, dem Säuregrad und dem Azetaldehydgehalt untersucht.

Abb. 5 wiedergibt den Verlauf der Azetaldehyd- und Säurebildung während der Joghurtreifung bei 45 °C. Das optimale Aroma und der Joghurt-

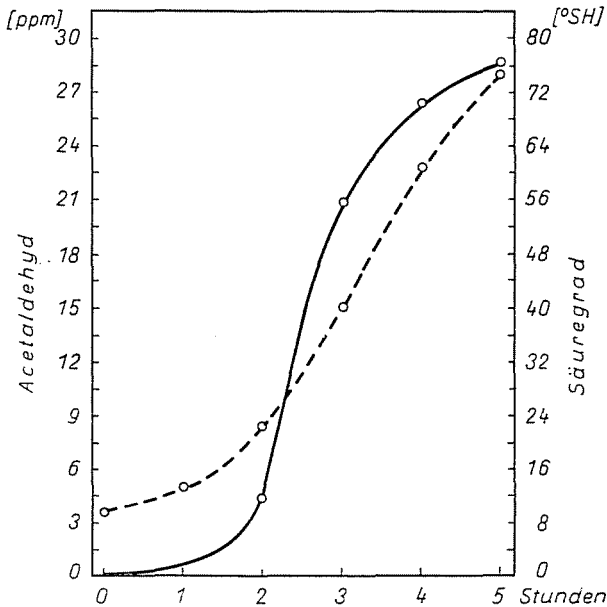


Abb. 5. Der Verlauf der Säure- und Azetaldehydbildung während der normalen Joghurtreifung bei 45 °C. — Azetaldehyd, - - - Säuregrad

geschmack wurden zwischen der dritten und vierten Stunde der Bebrütung erreicht. In dieser Zeit wurden Säuregrade des Joghurts zwischen 40—60 °SH erzielt, wobei der Azetaldehydgehalt zwischen 21—27 ppm schwankte. In einigen weiteren Untersuchungen fanden wir auch höhere Azetaldehydgehalte und zwar bis 41 pp.

Weiter konnte festgestellt werden, daß der Azetaldehydgehalt bei längerer Bebrütung ein Maximum erreicht. In einem Versuch, dessen Ergebnisse aus Abb. 6 ersichtlich sind, wurde das Maximum des Azetaldehydgehalts zwischen der sechsten und achten Stunde erreicht. Der erhöhte Gehalt an Azetaldehyd trug jedoch nicht mehr zur Verbesserung des Geschmacks bei, da der ebenfalls erhöhte Säuregrad (76 °SH) einen unangenehmen, zu saueren bis zusammenziehenden Geschmack verursachte.

In weiteren Untersuchungen wurde die Beteiligung der Bestandteile der Joghurtkultur an der Aroma-, Geschmack-, Azetaldehyd- und Säure-

bildung geprüft. Es wurde festgestellt, daß der *Streptococcus thermophilus* in reiner Kultur in der Milch nur ein geringes Säuerungsvermögen besitzt, bei 45 °C wurde in 4–5 Stunden ein Wert von nur 14 bis 15 °SH erreicht. Weiter wurde festgestellt, daß der *Streptococcus thermophilus* auch nur geringe Mengen von Azetaldehyd erzeugt. Im Vergleiche zu den Azetaldehydgehalten in Joghurt sind es nur Spuren Mengen. Diazetyl wurde überhaupt nicht gefunden und von den anderen leichtflüchtigen Stoffen wurden nur die gewohnten und zwar Azeton, Äthanol und Butanon-2 gefunden.

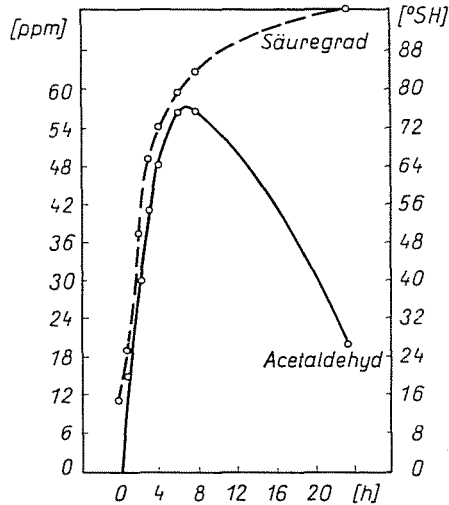


Abb. 6. Der Verlauf der Säure- und Azetaldehydbildung während der Übersäuerung von Joghurt bei 45 °C. ——— Acetaldehyd, - - - Säuregrad

Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, daß der *Streptococcus thermophilus* an der Säure- und Azetaldehydbildung nur unwesentlich beteiligt ist. *Streptococcus thermophilus* ist also für den Azetaldehydgehalt im Joghurt nicht verantwortlich.

Weiter untersuchten wir auch den Einfluß des *Lactobacillus bulgaricus* auf die Säure- und Azetaldehydbildung. Dieser erzeugte einen bedeutend höheren Säuregrad sowie einen bedeutend höheren Azetaldehydgehalt. Daher kann angenommen werden, daß für die Azetaldehydbildung im Joghurt der *Lactobacillus bulgaricus* verantwortlich ist. Der wahrscheinlich metabolische Weg zum Azetaldehyd führt über den homofermentativen Zuckerabbau und die Dekarboxylation der Brenztraubensäure (KANDLER 1961).

Ein weiteres bekanntes Sauermilchgetränk, das wir auf leichtflüchtige Stoffe untersuchten, war Kefir (GÖRNER und Mit. 1970). Es ist allgemein bekannt, daß er durch kombinierte Milchsäure- und alkoholische Gärung entsteht. Die Mikroorganismen, die sich an der Reifung des Kefirs beteiligen,

sind in den bekannten Kefirkörnern enthalten und bilden dort eine symbiotische Gemeinschaft. Die Mikroflora der Kefirkörner ist weitaus nicht so einheitlich wie die des Joghurts. Es handelt sich um drei Gruppen von Mikroorganismen. Eine Gruppe wird durch die kugelförmigen Milchsäurebakterien, wie *Streptococcus lactis* und *Streptococcus cremoris* gebildet; die zweite durch

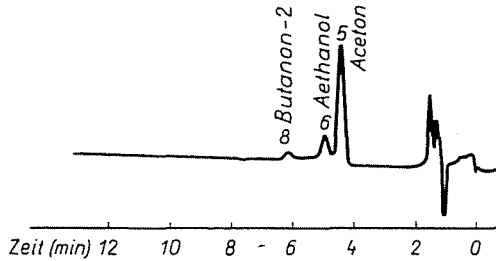


Abb. 7. Leichtflüchtige Stoffe in der zur Kefirbereitung verwendeten Milch

stäbchenförmige Milchsäurebakterien, von denen meistens der *Lactobacillus caucasicus* erwähnt wird. Die dritte Gruppe besteht aus Hefen der Gattung *Torulopsis*.

Zur Beantwortung der Frage, welche leichtflüchtige Stoffe während der Kefirreifung entstehen, wurde auch hier die Zusammensetzung der Atmosphäre über dem Produkt in geeigneten Zeitabschnitten geprüft. Die Bildung der

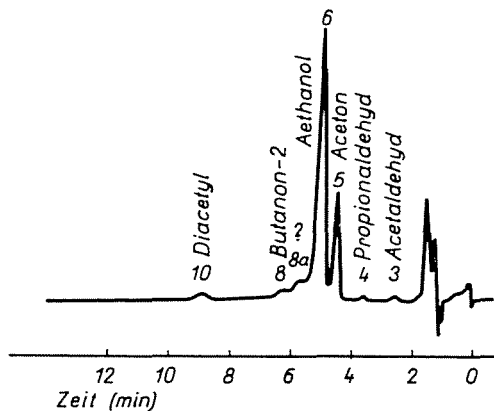


Abb. 8. Leichtflüchtige Stoffe in der Milch mit 5% »Kefirkultur«

leichtflüchtigen Stoffe während der Kefirreifung läßt sich an Hand der folgenden Abb. verfolgen. Abb. 7 zeigt ein Gaschromatogramm der leichtflüchtigen Stoffe der zur Kefirbereitung verwendeten Milch. Es ist zu sehen, daß auch in diesem Falle in der Milch Azeton, Äthanol, und Butanon-2 feststellbar waren. Nach Zugabe von 5% 24-stündiger Kefirkultur zu dieser Milch erhielten wir schon ein verändertes Bild (Abb. 8). Am Anfang des Gaschromatogramms

sind zwei kleinere, jedoch deutliche Peaks zu sehen. Diese gehören dem Azetaldehyd und dem Propionaldehyd an. Der weitere Peak ist das bereits von der verwendeten Milch her gut bekannte Azeton und es ist zu erkennen, daß es in der Menge ungefähr gleich geblieben ist. Im Gegensatz zur verwendeten Milch läßt sich weiterhin ein bedeutendes Anwachsen des Peaks, der dem Äthanol zuzuordnet ist, feststellen. Dies ist beim Kefir auch zu erwarten, da es sich ja bekanntlich auch um eine alkoholische Gärung handelt. Der Peak des Butanon-2 ist ebenfalls von der Milch her schon bekannt, auch seine Menge blieb im Vergleich zur Milch unverändert. Der Peak Nr. 8a ist ein

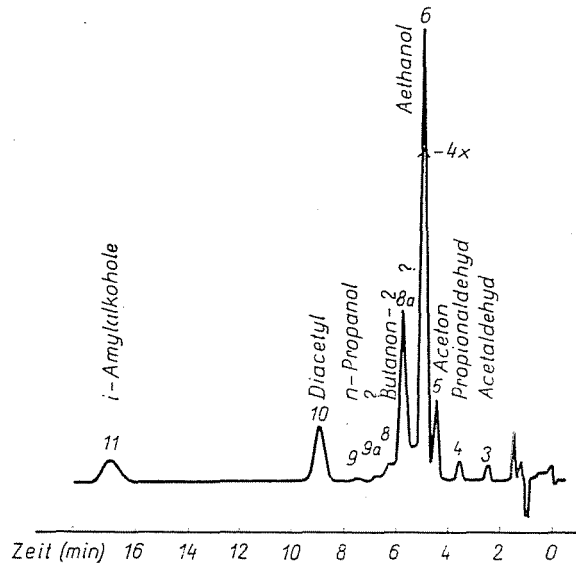


Abb. 9. Leichtflüchtige Stoffe im 18stündigen Kefir

nicht identifiziertes Fermentationsprodukt. Schließlich ist noch ein weiterer Peak zu sehen, der dem Diazetyl zuzuordnen ist, wobei es jedoch möglich scheint, daß dieser Peak neben Diazetyl auch das i-Butanol enthält.

Die Veränderungen des Gehalts an leichtflüchtigen Stoffen verliefen während der Kefirreifung kontinuierlich. Darum verzichteten wir auf die Wiedergabe der weiteren Aufzeichnungen. Es soll jedoch noch eine hervorgehoben werden, und zwar die in der 18. Stunde der Reifung (Abb. 9). In dieser Aufzeichnung sind die einzelnen Peak noch isoliert, wobei jedoch alle neuentstandenen schon vorhanden sind. Die Abb. zeigt, daß die Peaks von Azetaldehyd und Propionaldehyd weiter vorhanden sind. Da sie aber während der Reifung nicht in bedeutendem Maße zunahmten, sind wir der Ansicht, daß sie für das Sauermilchgetränk Kefir nicht typisch sind. Der Peak des Azetons blieb auf ungefähr gleicher Höhe wie in der Milch. Dieser Stoff entsteht



folglich nicht während der Gärung. Selbstverständlich ist ein bedeutendes Anwachsen des zum Äthanol gehörenden Peaks zu verzeichnen. In diesem Falle ist jedoch schon damit zu rechnen, daß in diesem Peak auch weitere leichtflüchtige Stoffe mit ähnlichen Retentionszeiten enthalten sein können, z. B. *i*-Propanol. Es ist ein ebenfalls bedeutendes Anwachsen des nicht identifizierten Peak 8a zu verzeichnen. Der bereits von der Milch her bekannte

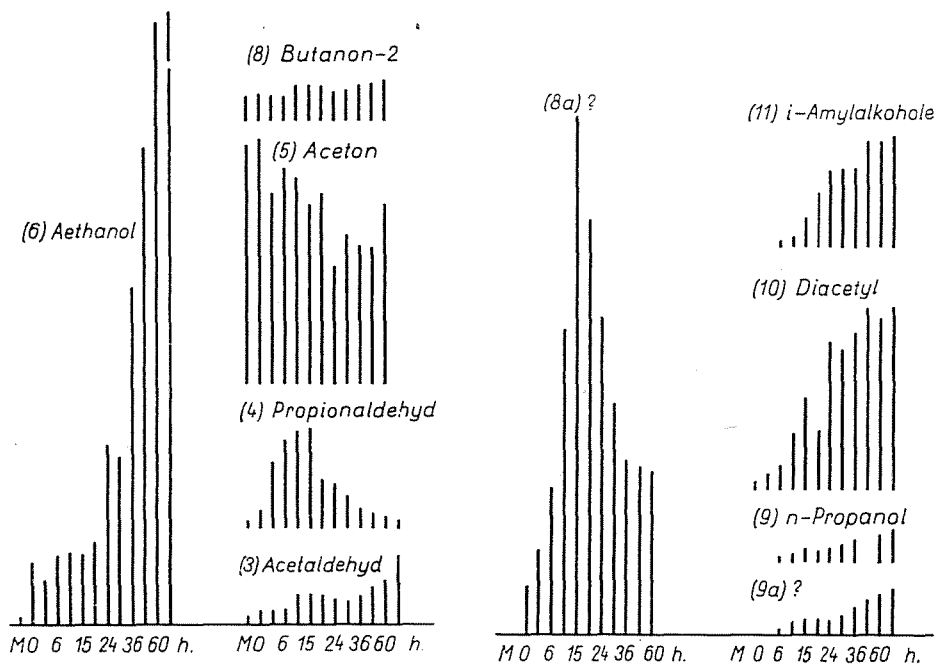


Abb. 10. und 11. Dynamische Veränderungen der Menge der leichtflüchtigen Stoffe während der Reifung des Kefirs

Peak Butanon-2, veränderte sich weiter nicht. Es entstand ein neuer Peak Nr 9, der wahrscheinlich dem *n*-Propanol zuzuschreiben ist. Maßgeblich vergrößerte sich der Peak des Diazetyls und es entstand ein neuer, der *i*-Amylalkohole enthielt.

Die Gärung des Kefirs wurde 72 Stunden lang weiter verfolgt, die Aufzeichnungen veränderten sich qualitativ nicht weiter. Die drei Abb., die hier aus der Reihe herausgegriffen gezeigt und beschrieben wurden, geben jedoch kein lückenloses Bild der Veränderungen der leichtflüchtigen Stoffe während der Reifung des Kefirs. Um die Dynamik der mengenmäßigen Veränderungen der leichtflüchtigen Stoffe über den Kefirproben besser zu veranschaulichen, wurden die jeweiligen gaschromatographischen Befunde für jeden Stoff aneinandergereiht. Diese graphische Aufzeichnungen zeigen die ganze Dynamik

der quantitativen Veränderungen der einzelnen leichtflüchtigen Stoffe während der Kefirreifung.

Abb. 10 und 11 zeigen, daß der Gehalt an Azetaldehyd im Kefir während der Reifung zwar wenig aber regelmäßig ansteigt. Mengenmäßig hat aber, wie schon gezeigt wurde, der Azetaldehyd im Kefir bei weitem nicht die Bedeutung wie im Joghurt.

Der Gehalt an Propionaldehyd steigt bis zur 15. Stunde ziemlich steil an. Von dieser Zeit an ist eine ausgesprochene Mengenabnahme zu verzeichnen. Die ursprüngliche Menge des Azetons verringerte sich im Verlauf der Fermentation.

Der Peak Nr 6 ist vor allem dem Äthanol zuzuschreiben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß jedoch, wie schon erwähnt, in den späteren Phasen der Reifung seine relativ hohe Konzentration in der untersuchten Atmosphäre auch weitere flüchtige Stoffe mit ähnlichen Retentionszeiten überdeckt. Der Peak, der dem Butanon-2, zuzuordnen ist, veränderte sich nur unbedeutend. Abb. 11 zeigt die Veränderungen der weiteren Peaks. Der Verlauf des Gehalts an unidentifiziertem Stoff, den Peak 8a veranschaulicht, ist ähnlich wie wir es schon beim Propionaldehyd gesehen haben: Ein steiles Ansteigen bis zu der 15. Stunde, mit anschließendem Abfall.

Einen ähnlichen Verlauf zeigten die Peaks des Diazetyls und der *i*-Amylalkohole. Im Diazetyl kann auch etwas *i*-Butanon vorhanden sein. Bei diesen Peaks ist klar zu erkennen, daß die erzeugte Menge leichtflüchtiger Stoffe während der Kefirreifung ständig ansteigt.

Die restlichen Peaks in den Gaschromatogrammen des Verlaufs der Kefirreifung: *n*-Propanol und Nr 9a (unidentifiziert) zeigen nur geringe Werte, nahmen jedoch während der Reifung regelmäßig, wenn auch in geringem Maße, zu.

Durch die in geeigneten Zeitabschnitten durchgeführte serienmäßige Untersuchung der entstandenen leichtflüchtigen Stoffe, erhielten wir eine dynamische Aufzeichnung des Fermentationsverlaufs. Es konnte in jedem Falle bewiesen werden, daß bei der Reifung des Kefirs wenigstens 10 leichtflüchtige Stoffe entstehen, die zusammen mit weiteren Stoffen, z. B. flüchtigen Fettsäuren, für das Aroma des Kefirs verantwortlich sein müssen. Im Joghurt wurde nur ein leichtflüchtiger Stoff, und zwar Azetaldehyd festgestellt.

Die metabolischen Wege, auf denen die nachgewiesenen leichtflüchtigen Stoffe entstehen oder weiterreagieren, konnten bei Kefir sehr schwer verfolgt werden. Wie schon erwähnt, handelt es sich hier um eine kombinierte Milchsäure- (homofermentative und heterofermentative) und Alkoholgärung. Das wird auch durch die Fülle der leichtflüchtigen Stoffe bewiesen, die bei dieser Gärung entstehen. Die weitere Klärung der Frage ist jedoch mit den zur Zeit uns zur Verfügung stehenden Mitteln undurchführbar. Gestatten Sie mir daher, auf ein einfacheres Gebiet überzugehen.

Bei der Untersuchung der Dynamik der Veränderungen des Propional

dehydgehalts und des unidentifizierten Peaks 8a ist es ersichtlich, daß ihre Mengen während der Reifung bis zu der 15. Stunde ständig anwachsen und von da an wieder ständig sinken. Dies kann durch biochemische Prozesse während der Reifung, verursacht werden, wobei die entstandenen Stoffe auch weiter reagieren können.

Bekanntlich wird unter den leichtflüchtigen aromatischen Stoffen in Milchprodukten oft das Diazetyl erwähnt. Es ist schon seit langem bekannt, daß dieser Stoff einer der bedeutendsten in den Rahmreifungskulturen und im Konsumsauerrahm ist. Namentlich der Konsumsauerrahm soll höhere Mengen von diesem Stoff enthalten. So fand z. B. SVENSEN (1970) bis zu 11 mg/kg. Bei einer Reihenuntersuchung verschieden geführter Säurewecker, die aus einer Stammkultur abgeleitet waren, fanden wir schwankende Mengen an Diazetyl (PALO und VALERIE KOCH 1969). In manchen Proben dieser Säurewecker waren auch beträchtliche Mengen von Azetaldehyd vorhanden. Bei sensorischen Untersuchungen dieser Säurewecker wurde festgestellt, daß sie an Joghurt erinnerten. In manchen Fällen konnte dieses Joghurtaroma durch verlängerte Reifezeit beseitigt werden. Laut KEENEN (1968) sind Aromamikroorganismen des Rahmsäureweckers (*Leuconostoc citrovorum* und *Leuconostoc dextranicum*) im Stande, den Azetaldehyd unter Entstehung von Äthylalkohol zu verwerten. Dies konnten wir auch mittels sensorischer und gaschromatographischer Untersuchungen bestätigen. In Abb. 12a sind die leichtflüchtigen Stoffe eines frischen Säureweckers zu sehen. Aus der Abb. ist ersichtlich, daß Azetaldehyd stark, jedoch Äthanol und Diazetyl nur wenig betont sind. In Abb. 12b ist weiter zu erkennen, wie sich die Mengen der leichtflüchtigen Stoffe bei einer verlängerten Reifung desselben Säureweckers veränderten. Der Azetaldehyd verschwand fast gänzlich, die Äthanol- und Diazetylgehalte stiegen jedoch bedeutend an. Rahmsäurewecker mit gutem Geschmack und ausgeglichenem Aroma ergaben im Gaschromatogramm ein einheitliches Bild, das Abb. 12b ähnelte. Daraus kann gefolgert werden, daß wenn die Möglichkeit Säureweckerkulturen gaschromatographisch zu untersuchen besteht, diese ausgenutzt werden soll, da nach der »Head space« Methode ziemlich einfach Ergebnisse zu gewinnen sind, die die sensorischen Untersuchungen weitgehend ergänzen. Umgekehrt können aus den Gaschromatogrammen im Zusammenhang mit sensorischen Untersuchungen nicht nur der Fehler sondern auch sein Ursprung und dadurch die Methode zu dessen Beseitigung mit hoher Wahrscheinlichkeit gefunden werden.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel der gaschromatographischen Untersuchungen von Rahmsäurekulturen auf leichtflüchtige Stoffe nach der »Head space« Methode ist die Prüfung der Entstehung von Diazetyl in Abhängigkeit von Zeit und Kultivationsstemperatur (HYLMAR und Mitarb. 1968).

Bekanntlich wird der Buttereirahm einer biologischen und einer physikalischen Reifung unterzogen. Für die physikalische Reifung werden Tem-

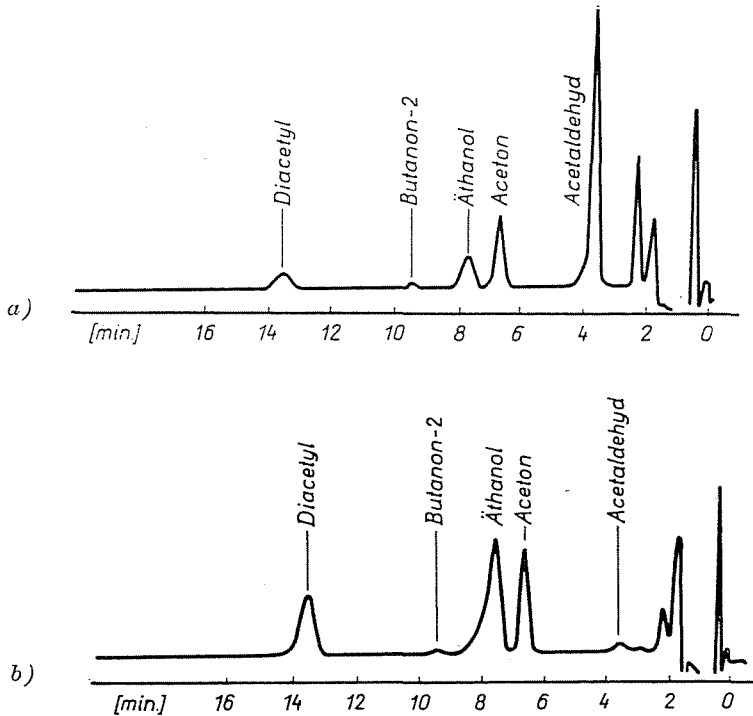


Abb. 12a und 12b. Leichtflüchtige Stoffe einer Säureweckerstammkultur nach kürzerer (12a) und längerer (12b) Bebrütungszeit

peraturen um 10 °C und für die biologische Reifung Temperaturen um 20 °C verwendet. Begreiflicherweise wäre es sehr günstig, wenn beide Reifungen bei derselben Temperatur durchgeführt werden könnten. Dies wäre dann möglich, wenn die Mikroorganismen der Rahmsäurekulturen ein gutes Säuerungs- und Aromabildungsvermögen bei den niederen Temperaturen besitzen würden.

In diesem Zusammenhange wurden ausgewählte Säurewecker systematisch bei Temperaturen zwischen 11,5 bis 13 °C gezüchtet, wobei untersucht wurde, in welcher Zeit unter anderem das Maximum der Diazetylbildung erreicht wird und ob die angenommene Eigenschaft, genügend Milchsäure und Aromastoffe bei niederen Temperaturen zu erzeugen, auch im weiteren erhalten bleibt. Des Vergleichs halber wurden weitere Säurewecker bei einer Temperatur von 21 °C bebrütet.

Die Ergebnisse sind für die Diazetylbildung in Abb. 13 veranschaulicht. Die Abb. 13a und 13b zeigen den Verlauf der Diazetylbildung beim Säureweckerstamm 4A, der nur bei 21 °C bebrütet wurde. Bei dieser Temperatur wurde das Maximum an Diazetyl ungefähr in der 10. Stunde erreicht. Von da an sank der Diazetylgehalt. Derselbe Stamm zeigt, bei 12 °C bebrütet eine ungenügende Diazetylbildung. Dagegen zeigt der Stamm 14B (Abb. 13b), der

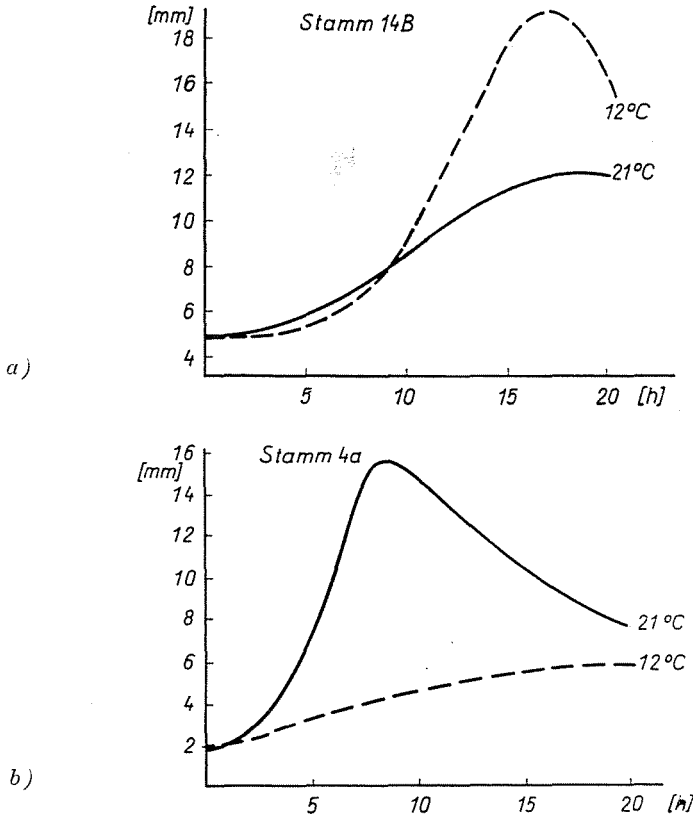


Abb. 13a und 13b. Verlauf der Diazetylbildung bei 21 °C in Abhängigkeit von der Züchtungs-temperatur der Säureweckerkultur (13a 21 °C, 13b 12 °C)

längere Zeit bei 12 °C gezüchtet und umgeimpft wurde, ein anderes Bild. Bei der Bebrütung bei 12 °C war die Diazetylbildung zwar verlangsamt, jedoch ausreichend. Zwischen der 15. und 20. Stunde erreichte der Diazetylgehalt ungefähr die Menge, die beim Stamm 4A bei 21 °C erreicht wurde. Wurde der Stamm 14B umgekehrt bei 21 °C bebrütet, verzögerte sich die Diazetylbildung.

Nach einigen Anwendungsbeispielen der Gaschromatographie und der »Head space« Methode zur Prüfung von Aromastoffen in sauren Milchgetränken möchte ich ihre wertvolle Aufmerksamkeit auf die Fragen der wasserdampflichen Fettsäuren oder Stoffe, als mögliche aromabildende Stoffe, lenken. Es stellt sich z. B. die Frage, welche wasserdampflichen Fettsäuren während des Reifungsprozesses entstehen, in welchen Mengen diese Stoffe entstehen und welchen Einfluß sie auf das Aroma der Produkte ausüben. Eine weitere Frage betrifft den Ursprung der wasserdampflichen Fett-

säuren, namentlich ob sie durch Fermentation der Laktose, durch Abbau von Aminosäuren oder durch Lipolyse des Fettes entstehen. Diese Fragen möchte ich im folgenden an Hand der Ergebnisse beantworten, die wir bei der Fermentierung der Magermilch mit Joghurtkulturen und Rahmsäurekulturen sowie mit derselben Magermilch, die mit 2,25% Milchfett und mittels einer Joghurtkultur oder nach Zusatz von 10% Milchfett mit einer Rahmsäuerungskultur bebrütet wurde, erhalten haben.

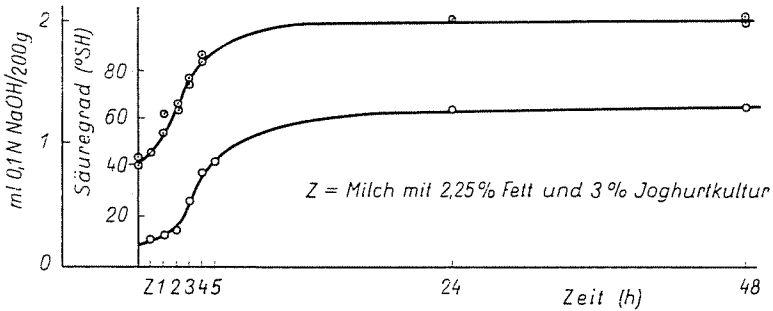


Abb. 14. Veränderungen des Säuregrades ○○○○ (°SH) und des Gehalts an wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren ◻◻◻◻ (ml 0,1 N NaOH/200 g) während der Joghurtmilchreifung

Die einfachste Kontrolle des ordnungsmäßigen Verlaufs einer Säuerung ist die Prüfung des Säuregrades. Bei der Bebrütung mit einer Joghurtkultur bei 45 °C sowie derselben Magermilch mit einem Zusatz von 2,25% Milchfett wurde festgestellt, daß die Säuerung normal verlief und der Fettgehalt auf die Säuerung keinen merklichen Einfluß ausübte (Abb. 14). Zwischen der 3. und 4. Stunde der Bebrütung wurden Säuregrade von 34 bis 36 °SH erreicht. Zugleich wurde in dieser Kombination auch die Bildung der wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren in 200 g des Produktes untersucht. Aus Abb. ist es klar ersichtlich, daß die Bildung der wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren parallel mit der allgemeinen Säurebildung verläuft. Weiter ist zu erkennen, daß das Maximum des FFS-gehalts zwischen der 10. und 12. Stunde entsteht. Auch hier wurde kein Unterschied zwischen der Magermilch und der Milch mit 2,25% Milchfett gefunden. In beiden Fällen wurde bei optimalem Aroma und Geschmack, die zwischen der 3. und 4. Stunde der Bebrütung erreicht wurden, ein Verbrauch von 1,50 bis 1,75 ml 0,1 N NaOH für das Destillat von 200 g des Produkts gefunden. Diese Zahlen wiederholten sich auch bei weiteren Untersuchungen.

Eine weitere wichtige Frage war, welche Fettsäuren und in welcher Menge an der Summe der FFS beteiligt sind. Um diese Frage zu lösen, wurden die Natriumsalze der Fettsäuren aus dem auf Phenolftalein neutralisierten Destillat isoliert. Nach Ätherextraktion wurde die wässrige Lösung fast zur Trockne eingengt. Nach Freisetzung der Fettsäuren mittels verdünnter Schwe-

felsäure wurden diese in Äther aufgenommen, die Lösung wurde im Stickstoffstrom auf 1 ml eingengt. Aus dieser Substanz wurde dann 1  $\mu$ l bei konstanter und steigender Temperatur gaschromatographisch untersucht.

In den folgenden Abb. sind die typischen Gaschromatogramme der Trennung der FFS in der 5. Stunde der Fermentation von Magermilch (Abb. 15) und derselben Magermilch mit 2,25% Milchfett (Abb. 16), die mit einer Jog-

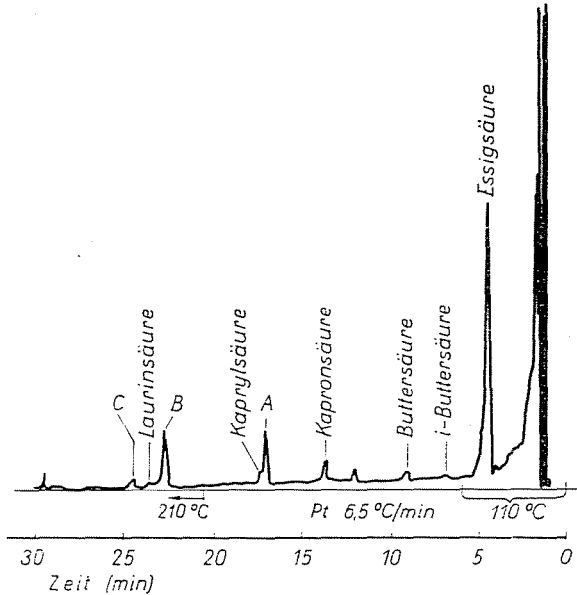


Abb. 15. Wasserdampfvlüchtige Fettsäuren in der 5 Stunden mit Joghurtkultur bei 45 °C bebrüteten Magermilch. (A, B, C = unidentifizierte Peaks)

hurtkultur bei 45 °C bebrütet wurde, zu sehen. In beiden Chromatogrammen ist auf den ersten Blick zu sehen, daß unter den FFS eindeutig die Essigsäure überwiegt. Die weiteren Fettsäuren waren im Destillat in weit geringeren Mengen vorhanden. Von diesen sind in beiden Abb. i-Buttersäure, Buttersäure, Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure und in einem Falle auch das Anzeichen von Laurylsäure zu erkennen. In beiden Chromatogrammen sind drei unidentifizierte Peaks zu erkennen, von denen die Peaks A und B gut ausgeprägt sind während der Peak C weniger deutlich ist.

Diese zwei Chromatogramme sind aus der dynamischen Reihe der Untersuchungen herausgegriffen. Um festzustellen ob die nachgewiesenen Fettsäuren durch Fermentation entstanden sind oder schon in der Ausgangsmilch vorhanden waren, mußte eine Reihenuntersuchung durchgeführt werden. In den Abb. 17 und 18 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchung der FFS in der Ausgangsmilch, in der Milch nach Zusatz der Joghurt-

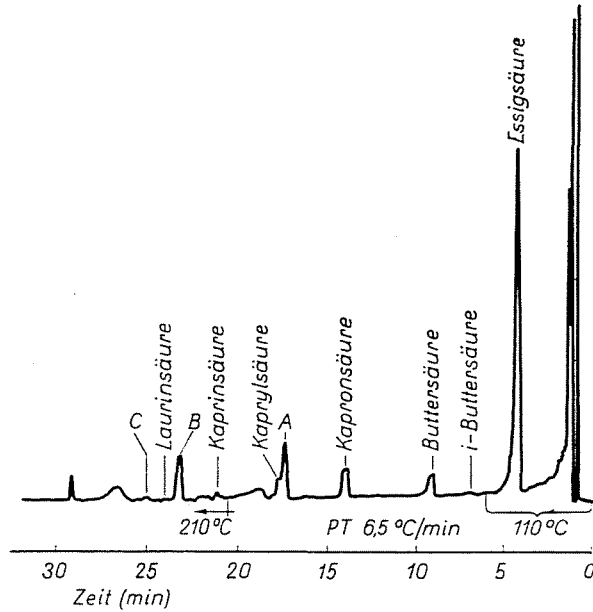


Abb. 16. Wasserdampfvlüchtige Fettsäuren in einer 5 Stunden mit Joghurtkultur bei 45 °C bebrüteten Milch mit 2,25% Fettgehalt. (A, B, C = unidentifizierte Peaks)

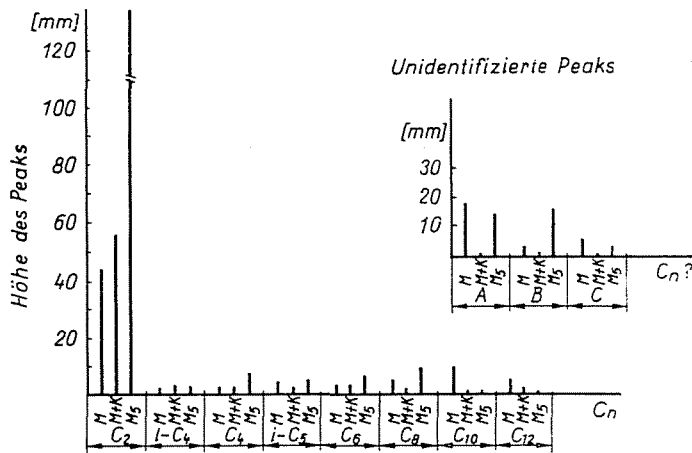


Abb. 17. Die wasserdampfvlüchtigen Fettsäuren in Magermilch während der Joghurtreifung bei 45 °C. (M = Milch, M + K = Milch + Joghurtkultur, M<sub>5</sub> = nach 5 Stunden, A, B, C = unidentifizierte Peaks)

kultur und nach 5stündiger Bebrütung bei 45 °C zusammengefaßt. Abb. 17 veranschaulicht die Fermentation der Magermilch und Abb. 18 die derselben Magermilch mit 2,25% Milchfett. Aus beiden Abb. ist klar ersichtlich, daß die Essigsäure schon in der Ausgangsmilch vorhanden war, und daß ihre



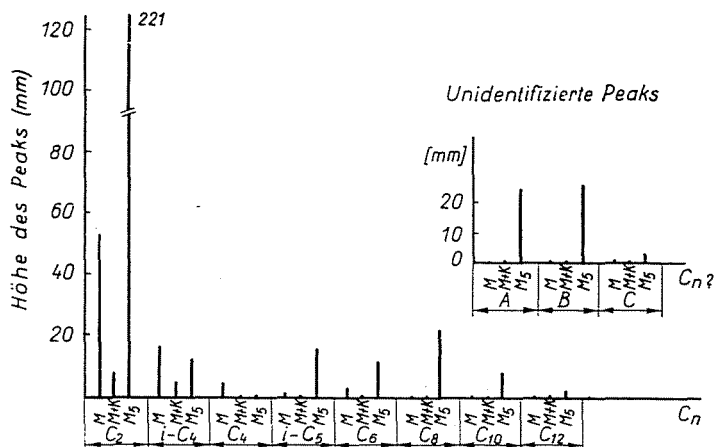


Abb. 18. Die wasserdampfvlüchtigen Fettsäuren in Milch mit 2,25% Fettgehalt während der Joghurtreifung bei 45 °C. M = Milch, M + K = Milch + Joghurtkultur, M<sub>5</sub> = nach 5 Stunden, A, B, C = unidentifizierte Peaks

Menge während der Joghurtbereitung eindeutig wächst. Bei den weiteren Fettsäuren und den unidentifizierten Peaks A, B und C ist diese Regel nicht eindeutig zu erkennen. Aus den Abbildungen ist zu entnehmen, daß die weiteren Fettsäuren und die unidentifizierten Peaks A, B und C auch in der Ausgangsmilch schon vorhanden waren.

Da die FFS in sehr geringen Mengen vorhanden sind, wurde die Trennung bei höchster Empfindlichkeit durchgeführt; demzufolge waren die Peaks nur ungenau meßbar, daher kann auch keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, ob die Mengen dieser Fettsäuren während der Fermentation regelmäßig ansteigen oder nicht. Die Reproduzierbarkeit ist bei kleinen Peaks bekanntlich gering und dadurch können sich die Unterschiede im Bereich der Reproduzierbarkeit der Methode vermindern. Nach Auswertung einer Reihe von wiederholten Versuchen können wir nur sagen, daß sich durch die Bebrütung der Gehalt an FFS — die Essigsäure ausgenommen — nicht signifikant veränderte. Folglich ist für den steigenden Verbrauch an 0,1 N NaOH Lauge für die Neutralisation des Wasserdampfdestillats von Joghurt hauptsächlich die Essigsäure verantwortlich.

In bezug auf den FFS-Gehalt untersuchten wir auch gesäuerte Magermilch und gesäuerten 10% Rahm. Dazu wurde eine Rahmsäuerungskultur verwendet, die die übrigen Mikroorganismen, und zwar *Streptococcus lactis*, *Streptococcus cremoris*, *Leuconostoc citrovorum* und *Leuconostoc dextranicum*, enthält. Die Versuche wurden ähnlich wie bei Joghurt angeordnet. Aus dem Verlauf der Säuerung bei 21 bis 22 °C und weiteren technischen Untersuchungen war es ersichtlich, daß die verwendete Kultur normale Eigenschaften besaß. Der Säuregrad des 10% Rahmes wurde zwecks Vergleich-

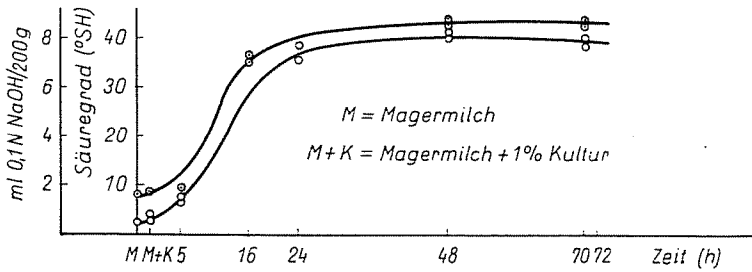


Abb. 19. Veränderungen des Säuregrades  $\circ\circ\circ$  ( $^{\circ}\text{SH}$ ) und des Gehalts an wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren  $\square\square\square$  (ml 0,1 N NaOH) (200 g) während der Magermilchfermentation mit Rahmsäuerungskultur

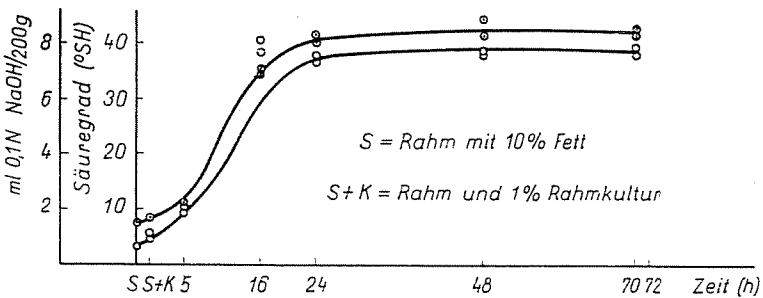


Abb. 20. Veränderungen des Säuregrades  $\circ\circ\circ$  ( $^{\circ}\text{SH}$ ) und des Gehalts an wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren  $\square\square\square$  (ml 0,1 N NaOH/200 g) während der Fermentation des 10% Rahmes mit Rahmsäuerungskultur

barkeit mit der Magermilch auf Plasma umgerechnet. Wie es in den Abb. 19 und 20 zu erkennen ist, verliefen die allgemeine Säuerung und die Bildung der FFS auch hier parallel. Der Fettgehalt übte auf die erzielten Werte keinen signifikanten Einfluß aus. Weiter ist festzustellen, daß die Maximalwerte bis zur 24. Stunde der Fermentation erreicht wurden. In dieser Zeit bewegte sich der Säuregrad der Magermilch und des Plasmas des Sauerrahms zwischen 35 bis 40  $^{\circ}\text{SH}$ . Der FFS-Gehalt entsprach einem Verbrauch von 6,7 bis 7,7 ml 0,1 N NaOH für das Destillat von 200 g des Produkts. Bei diesen Säuregraden und FFS-Gehalten war das Aroma zwischen der 16. und 24. Stunde der Bebrütung optimal. Bei einer Überschreitung des Säuregrades von 40  $^{\circ}\text{SH}$  war das Produkt zu sauer und dadurch weniger bekömmlich.

Im Vergleiche zum Joghurt (Tabelle 1) sehen wir, daß die erzielten Säuregrade bei beiden untersuchten gesäuerten Milchgetränken ähnlich waren. Der FFS-Gehalt war jedoch bei Sauermilch und Sauerrahm im Vergleich zum Joghurt im Durchschnitt 4,5mal höher. Diese Befunde entsprachen auch den sensorischen Erfahrungen. Sauermilch oder Sauerrahm weisen einen merklichen saureren Geruch als Joghurt auf. Der saure Geruch wird bekanntlich durch die flüchtige Essigsäure verursacht.

Tabelle I

Vergleich von optimalen Säuregraden (°SH) und der Gehalte an wasserdampf-  
flüchtigen Fettsäuren in Joghurtmilch und Sauerrahm

Produkt	Säuregrad (°SH)	FFS (ml 0,1 N NaOH/200 g)
Magermilch + Joghurtkultur 4 Stunden bei 45 °C	38,0	1,63
Milch mit 2,25% Fett + Joghk. 4 Stunden bei 45 °C	37,3	1,65
Magermilch + Rahmkultur 24 Stunden bei 22 °C	40,0	7,57
Rahm mit 10% Fett + Rahmk. 24 Stunden bei 22 °C	38,4 (Plasma)	7,41 (Rahm)

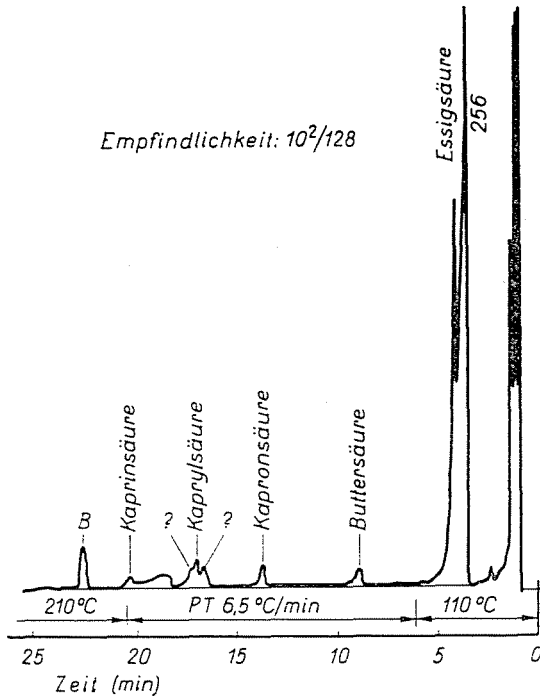


Abb. 21. Wasserdampflichtige Fettsäuren in der 16 Stunden mit Rahmsäuerungskultur bei 22 °C fermentierten Magermilch. B = unidentifizierter Peak

Auch bei Sauerrahm wurde nach der schon erwähnten Methode die Zusammensetzung des Destillats der wasserdampflichtigen Fettsäuren gaschromatographisch untersucht. In Abb. 21 und 22 sind zwei Reproduktionen der gaschromatographischen Trennung der FFS im Sauerrahm und in der

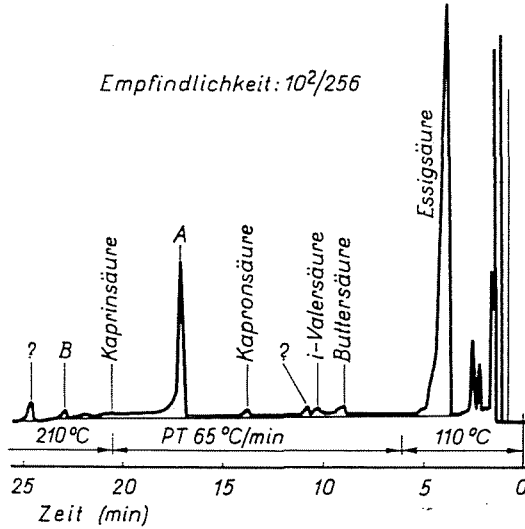


Abb. 22. Wasserdampflichtige Fettsäuren in 70 Stunden mit Rahmsäuerungskultur bei 22 °C fermentierten 10% Rahm. A, B unidentifizierte Peaks

sauren Magermilch zu sehen. Auch in diesen Chromatogrammen ist deutlich zu erkennen, daß zwischen den FFS die Essigsäure am meisten hervortritt. Die weiteren FFS waren nur in geringen Mengen vorhanden. Auch hier sind die unidentifizierten Peaks A und B zu sehen, die zu keiner FFS gehören. In den Abbildungen 23 und 24 sind die gaschromatographischen Untersuchungen des Sauerrahms und der Sauermilch zusammengefaßt. Obzwar in diesen Abb. eine regelmäßige Zunahme einiger FFS angedeutet ist, konnte in weiteren Versuchsreihen nicht mit Gewißheit festgestellt werden, ob dies eine Regel sei.

Die Versuchsanordnung ermöglichte auch, die Frage des Ursprungs der FFS zu untersuchen. Es ist bekannt (KANDLER 1961), daß Essigsäure auch bei homofermentativem Glukoseabbau durch die Brenztraubensäure und deren Dekarboxylation entstehen kann. In diesem Falle bilden sich auch Kohlendioxyd, Ameisensäure und Äthanol in variablen Molenverhältnissen zur Milchsäure, da das Ausmaß der Abzweigung von der reinen Milchsäurebildung durch verschiedene äußere und innere Faktoren beeinflußt wird. Diese metabolischen Wege sind im vorliegenden Falle beim Joghurt zutreffend. In dieser Weise entsteht auch der Azetaldehyd als erste Stufe der Dekarboxylation der Brenztraubensäure.

Bei dem Sauerrahm handelt es sich neben homofermentativen Milchsäurebakterien (*Streptococcus lactis* und *Streptococcus cremoris*), auch um heterofermentative, sog. Aromabakterien (*Leuconostoc citrovorum* und *Leuconostoc dextranicum*). In diesem Falle interessierte uns die Fähigkeit, Essigsäure zu bilden. Diese Mikroorganismen metabolisieren die Zitronensäure der

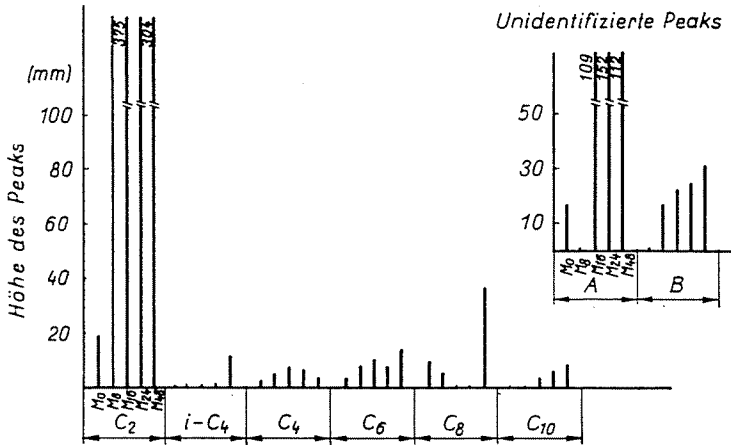


Abb. 23. Die wasserdampfvlüchtigen Fettsäuren in Magermilch während ihrer Fermentation mit Rahmsäuerungskultur bei 22 °C (M<sub>0</sub> = Magermilch, M<sub>8</sub>, M<sub>16</sub>, M<sub>24</sub>, M<sub>48</sub> = nach 8, 16, 24 und 48 Stunden)

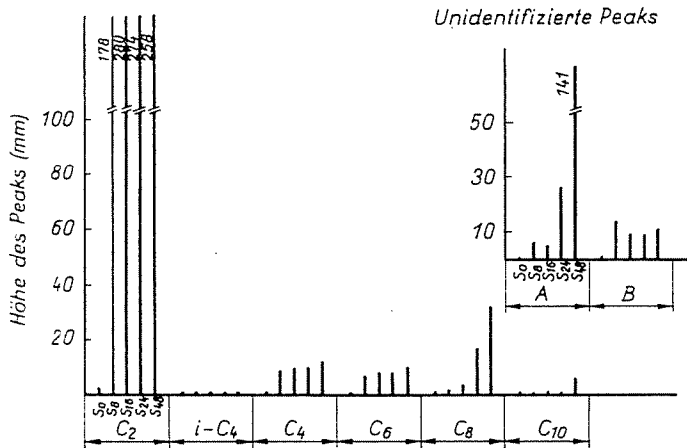


Abb. 24. Die wasserdampfvlüchtigen Fettsäuren eines 10% Rahmes während der Fermentation mit Rahmsäuerungskultur bei 22 °C. S<sub>0</sub> = Rahm, S<sub>8</sub>, S<sub>16</sub>, S<sub>24</sub>, S<sub>48</sub> = nach 8, 16, 24 und 48 Stunden

Milch mit den Endprodukten Azetoin, Diazetyl bzw. 2,3 Butylenglykol. Die erste metabolische Stufe führt von der Zitronensäure über die Essigsäure, die durch Einwirkung von Citralyase oder Citratase entsteht (KEENAN 1968, FRYER 1969). Mit dieser Reaktion läßt sich auch der höhere Essigsäuregehalt in sauren Milchgetränken erklären, die mit Rahmsäuerungskulturen hergestellt werden.

Die weiteren FFS können theoretisch durch Abbau von Aminosäuren, durch Fettilpolyse und auch durch Laktosefermentation entstehen (FRYER

1969). Die dritte Möglichkeit kann im vorhinein ausgeschlossen werden, da es sich um Reaktionen im sauren Bereich handelt, wo z. B. die Buttersäuremikroorganismen gehemmt sind. In diesem Zusammenhang sollen auch zwei abweichende Angaben der Fachliteratur erwähnt werden. HEMPENIUS und LISKA stellten (1968) fest, daß im Wasserdampfdestillat von verschiedenen kommerziellen Sauerrahmen bei gaschromatographischen Untersuchungen nach der Rumseyschen Methode — obwohl diese Methode ermöglicht, auch die Propion-, Butter-, Valer-, und i-Valersäuren nachzuweisen — nur Essigsäure gefunden wurde. Andererseits haben TURCIC und Mitarb. (1969) bei Untersuchungen der FFS in Joghurt und Joghurtkulturen festgestellt, daß den relativen Flächenverhältnissen der Gaschromatogramme gemäß im Joghurt etwa das 5fache an Kapronsäure, das 3fache an Kaprylsäure und das 4fache an Kaprinsäure im Vergleich zur Essigsäure vorhanden waren. Auch Buttersäure wurde in höherer Menge als Essigsäure gefunden. Die vorhandenen FFS-Mengen werden von diesen Autoren auf die Lipolyse des Milchfettes zurückgeführt. Leider ist aus der genannten Arbeit nicht zu entnehmen, ob auch Kontrollversuche mit Magermilch durchgeführt wurden.

Bei unseren Versuchen wurde stets auch mit Magermilch gearbeitet. Wie schon erwähnt, hatte der Fettgehalt weder im Joghurt noch im Sauerrahm auf die Gesamtmenge der FFS einen Einfluß. Wäre das Gegenteil wahr, müsste in den fetthaltigen Sauermilchprodukten eine höhere Gesamtmenge an FFS gefunden werden als in den Kontrollversuchen. Durch unsere Versuche ist auch die angeführte Behauptung von HEMPENIUS und LISKA (1968) widerlegt. Wir haben in jedem Falle eindeutig Fettsäuren von  $C_4$  bis  $C_{10}$  gefunden. Nach unseren Versuchen ist es anzunehmen, daß diese FFS in den untersuchten Produkten nicht durch Fettilipolyse entstanden sind. Diese Behauptung kann dadurch unterstützt werden, daß wir auch in der Ausgangsmilch FFS gefunden haben. Es ist auch aus anderen Arbeiten bekannt, daß in der frischen Milch FFS vorhanden sind (KINTNER, DAY 1965). Es stellt sich nunmehr die Frage, ob sich die FFS-Mengen (außer der Essigsäure) während der Fermentation erhöhten oder nicht. Auf diese Frage kann jetzt keine eindeutige Antwort gegeben werden. Wir sind der Ansicht, daß sich die FFS-Mengen — außer der Essigsäure — den Gehalten in der Ausgangsmilch gegenüber bei der Joghurtfermentation in 5 Stunden nicht signifikant veränderten, ob es sich um Magermilch oder um Milch mit 2,25% Fettgehalt handelte.

Anders liegen die Verhältnisse beim Sauerrahm mit 10% Fettgehalt. Hier kann angenommen werden, daß im Sauerrahm höhere Mengen Butter-, Kapron- und Kaprylsäure vorhanden waren. Das läßt sich dadurch erklären daß bei höherem Fettgehalt normalerweise auch ein höherer Gehalt an FFS vorhanden sein muß. Da es sich weiterhin um längere Bebrütungszeiten und zwar bis zu 70 Stunden handelte, könnten hier auch eine Lipolyse und oxy-

dativ Desamination in Frage kommen. FRYER (1969) erwähnt in seinem Übersichtsreferat eine Reihe von Arbeiten, die auf lipolytische Aktivität von Milchsaurestreptokokken, namentlich auf Tributyrin hinweisen. Selbstverständlich ist bei diesen Mikroorganismen die lipolytische Aktivität nur schwach vertreten und wirkte merklich erst in längeren Zeitabschnitten. Es werden ebenfalls Arbeiten erwähnt, die sich mit der Bildung von FFS durch oxydative Desamination oder Aminosäuren befassen. So ist es möglich, daß aus Alanin, Glyzin und Serin Essigsäure, aus Threonin, Propionsäure, aus Valin i-Buttersäure und aus i-Leuzin und Leuzin i-Valersaure entstehen.

Es stellt sich noch die Frage, ob diese FFS-Mengen (außer der Essigsäure) das Aroma und den Geschmack der Sauermilchprodukte beeinflussen. BILLS und Mitarb. (1969) erwähnen in ihrer Arbeit, daß in einer pasteurisierten und homogenisierten Milch folgende Schwellenwerte, die einen ranzigen Geschmack hervorrufen, gefunden wurden: Buttersäure 46,1 ppm, Kapronsäure 37,4 ppm, Kaprylsäure 22,5 ppm und Kaprinsäure 28,1 ppm. Wird angenommen, daß von der von uns gefundenen Gesamtmenge der FFS 20% den  $C_4$  bis  $C_{20}$  angehören, darf angenommen werden, daß im Joghurt außer Essigsäure cca 10 ppm FFS und im Sauerrahm cca 45 ppm vorhanden waren. Was den Fettgehalt anbelangt entspricht der Joghurt der erwähnten pasteurisierten und homogenisierten Milch. Daher kann angenommen werden, daß die FFS, außer der Essigsäure, die Schwellenwert zu ranzigem Geschmack in keinem Falle überschritten haben. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch Mengen unter dem Ranzigkeitschwellenwert einen positiven Einfluß auf den Geschmack ausüben. Dies wurde z. B. von URBACH und Mitarb. (1970) bei Butter festgestellt. Die FFS-Mengen liegen, außer Essigsäure, auch bei dem Sauerrahm nicht im Bereich der Schwellenwerte, da es sich im vorliegenden Falle bei den schatzungsmaigen 45 ppm um die Summe der  $C_4$  bis  $C_{10}$  handelt. Außerdem sind wegen der höheren Fettgehalte im Rahm auch die Schwellenwerte von weniger polaren ( $C_4$ ,  $C_{14}$ ) Fettsäuren höher (FORSS 1969). Auch hier kann angenommen werden, daß die geringen FFS-Mengen einen positiven Einfluß auf den Geschmack ausüben.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann zu den Ausfuhungen in diesem Referat gesagt werden:

1. Von den leichtflüchtigen Stoffen des Joghurts ist der Azetaldehyd von Bedeutung. Der Gehalt an Essigsäure und weiteren FFS ist in diesem Falle von untergeordneter Bedeutung.
2. Bei dem Sauerrahm spielt außer Diazetyl der Gehalt an Essigsäure eine wichtige Rolle. Die weiteren FFS können unter Umständen einen positiven Einfluß auf den Geschmack ausüben.
3. Die gaschromatographischen Untersuchungen von Sauerweckern ermöglichen es, ein objektives Bild von den leichtflüchtigen aromatischen Stoffen zu erhalten. Dadurch werden die sensorischen Untersuchungen insofern unterstützt, daß auch die Ursachen eines Fehlgeschmacks leichter zu identifizieren und zu beseitigen sind.

## Literatur

1. NEUKOM, H.: Aroma und Geschmackstoffe in Lebensmitteln. Verlag AG, Zürich 1967 S. 9—10.
2. YSTGAARD, O. M.: Assessment of flavour development in dairy products. Medzinárodná mliekárská federácia F-DOC 8 (1970).
3. WEURMAN, C.: J. Agric. Fd. Chem. **17**, 370—379 (1969).
4. GÖRNER, F., PALO, V., BERTAN, M.: Milchwissenschaft **23**, 94—100 (1968).
5. KANDLER, O.: Milchwissenschaft **16**, 523—531 (1961).
6. GÖRNER, F., PALO, V., BERTAN, M.: Vyskum zmien mikrostruktury mlieka pri technologických procesoch jeho spracovania. Chemikotechnologická fakulta, Bratislava, 1970.
7. SVENSEN, A.: Qualitative und quantitative Analyse flüchtiger Aromastoffe in Säureweckern. XVIII. Internationaler Milchwirtschaftskongress 1970, Bd. 1d, S. 83.
8. PALO, V., KOCH, V.: Prumysl potravin **20**, 156—157 (1969).
9. KEENAN, T. W.: Applied Microbiology **16**, 1881—85 (1968).
10. HYLMAR, B., PALO, V., LICHÁ, M.: Prumysl potravin **19**, 644—647 (1968).
11. FRYER, T. F.: Dairy Sci. Abstr. **31**, 471—90 (1969).
12. HEMPENIUS, W. L., LISKA, B. J.: J. Dairy Sci. **51** (2) 221—222 (1968).
13. TURCIC, M., RASIC, J., CANIC, V.: Milchwissenschaft **24**, 277—281 (1969).
14. KINTNER, J., DAY, E. A.: J. Dairy Sci. **48**, 1575 (1965).
15. BILLS, D., D. SCANLAN, R. A., LINDSAY, R. C., SATHER, L.: J. Dairy Sci. **52**, 1340 (1969).
16. FORSS, S. A.: J. agric. Fd. Chem. **17**, 681—685 (1969).
17. URBACH, G., STARK, W., FORSS, D. A.: Der Geschmack und die Geschmacksschwellenwerte von Säuren, Laktonen und phenol- und indolartigen Verbindungen in Butter. XVIII. Int. Milchw. Kongr. 1 D 235 (1970).
18. STÁRKA, J.: Fyziologie a biochemie mikrobu. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1959.
19. GÖRNER, F., PALO, V., SEGISOVÁ, M.: Prchavé masné kyseliny v kyslom mlieku, kyslej smotane a v jogurte. SVST, Chemikotechnologická fakulta, Bratislava, 1971.
20. HEMPENIUS, W. L., LISKA, B. J., HARRINGTON, R. G.: J. Dairy Sci. **52**, 588—93 (1969)

Prof. F. GÖRNER, Slowakische Technische Hochschule, Bratislava, Gottwaldovonám 50. ČSSR.