

Einfluss des Kalziumgehaltes auf die Koagulationszeit der Milch

Eine Studie von Agroscope hat gezeigt, wie sich der Kalziumgehalt auf die Koagulationszeit der Milch und die viskoelastischen Eigenschaften des gebildeten Kaseingels auswirkt.

Die Labgerinnung der Milch ist eine der wichtigsten Schritte bei der Käseherstellung. Nach der Labzugabe geht die auf 32°C erwärmte Käsereimilch in einen festen Zustand über. Diesen Vorgang nennt man Koagulation. Agroscope hat in einer Studie untersucht, wie Kalzium (jeweils durch Verdopplung der Stoffmenge) die Milchgerinnung beeinflusst. Diese verläuft grundsätzlich in drei Schritten:

Schritt 1 (unabhängig vom Kalzium): K-Kasein wird durch Chymosin (Lab = Enzym, häufig bestehend aus 80 Prozent Chymosin und 20 Prozent Pepsin) an der Stelle Phe105-Met106 in para-K-Kasein (1-105) und in das Makropeptid (106-169) gespalten. Dabei wird die Stabilität der Kaseinmizellen massgebend beeinträchtigt.

Schritt 2 (abhängig vom Kalzium): Durch die Spaltung wie in Schritt 1 beschrieben wird das Zeta-Potenzial auf der Kaseinmizelle reduziert und somit die sterische und elektrostatische Hinderung reduziert, was zur Aggregation der Kaseinmizellen führt.

Schritt 3 (abhängig vom Kalzium): Die stärkere Aggregation der Kaseinmizellen führt zu einer Phasentrennung (Synärese): Die Molke wird aus dem gebildeten Kaseingel verdrängt, das seinerseits mit der Zeit an Festigkeit gewinnt.

Die Zusammensetzung der Milchinhaltstoffe (Kaseinfraktion, Mineralstoffe) und der resultierende pH-Wert der Milch spielen für die Koagulation eine ganz zentrale Rolle und beeinflussen sowohl die Koagulationszeit wie auch die viskoelastischen Eigenschaften des gebildeten Kaseingels. Für die Herstellung von Käse sind die Gerinnungszeit und die viskoelastischen Eigenschaften des Gels von grosser Bedeutung.

Im Sinne einer möglichst hohen Standardisierung wurde die Milch vor Studienbeginn aus einem «low-heat»-Magermilchpul-



Der Kalziumgehalt in der Milch hat Einfluss auf die Festigkeit der Gallerte bei der Käseherstellung. (Bild: iStock/HQuality Video)

ver jeweils frisch hergestellt. Ihr pH-Wert wurde für alle Versuche mit 1M NaOH auf exakt pH=6.60 eingestellt. In dieser Studie wurde einzig der Gehalt von Kalzium als CaCl_2 verändert. Es ist bekannt, dass zusätzliches CaCl_2 als schwach saures Salz den pH-Wert von Milch senkt.

Das gebundene Kalzium auf- oder innerhalb der Kaseinmizelle ist für die Labgerinnung entscheidend. Eine Zugabe von Kalzium als CaCl_2 in die Milchlösung vor dem Käseprozess verschiebt das Gleichgewicht von gelöstem Kalzium zu Gunsten von mizellärem Kalzium und führt deshalb zu schnellerer Labgerinnung und zu höherer Festigkeit der Kaseingallerte. Diesen Zusammenhang zwischen gelöstem und mizellärem Kalzium in Milch untersuchte und quantifizierte man bei Agroscope mit einem neuen Gerät, dem «Rheolaser».

Material und Methode Milchherstellung: 100 g Magermilchpulver («low-heat»), 0.2 g Bronopol und 900 ml destilliertes Wasser

wurden bei 20°C während 1.5 Stunden gerührt. Die Milchlösung wurde anschliessend filtriert und der pH-Wert auf pH=6.60 justiert. Diese Lösung wurde in vier Portionen zu 100 ml aufgeteilt und mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemischt. Nach der Kalziumzugabe wurde der pH-Wert jeweils wieder auf pH=6.60 eingestellt. Anschliessend wurden je 20 ml der Lösung im Rheolaser analysiert.

Lab-Herstellung (Natur-Lab (NA-LA): Bichsel, Grosshöchstetten): 1.15 g Natur-Lab wurde in 10 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde anschliessend 1:10 verdünnt und davon wurden 80 µl für die Labgerinnung von 20 ml Milch verwendet.

«Diffusing wave spectroscopy» mit dem Rheolaser: Der Rheolaser erlaubt Analysen der viskoelastischen Eigenschaften von Lösungen über eine im Voraus festgelegte Zeit und bei einer konstanten Temperatur ohne mechanische Beeinflussung der Probe. Im Wesentlichen werden dabei Flüssig-Gel-Übergänge über die Zeit beobachtet. Änderungen der Struktur und der Textur werden durch die Einkopplung von Laserlicht (physikalisches Prinzip der «diffusing wave spectroscopy» (DWS)) erkannt und erlauben höchst empfindliche Strukturänderungen zu beobachten, ohne diese durch einen mechanischen Kontakt negativ zu beeinflussen.

Kalziumbestimmung in der Molke:

Die Konzentration von Kalzium in der Molke wurde mit einer «in-house»-Methode bestimmt. Die Probe wurde mit konzentrierter Salpetersäure bei Normaldruck aufgeschlossen. Der Kalziumgehalt des wässrigen Aufschlusses wurde anschliessend im Plasma eines Atom-Emissionsspektrometers (MP-AES) durch die Bestimmung der Emission im Vergleich zu Standardlösungen ermittelt.

Resultate und Diskussion:

Die hergestellten Milchlösungen wurden mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt, und der pH-Wert wurde in jeder Milchlösung auf exakt pH=6.60 eingestellt. Anschliessend erfolgte die gleichzeitige Messung von fünf identischen Milchlösungen (je 20 ml) im Rheolaser nach Zugabe von 80 µl Lablösung (NA-LA).

Es ist bekannt, dass durch das Erhitzen der Milch (Pasteurisation) oder bei der Herstellung von Milchpulver die Konzentration von gelöstem Kalzium sinkt. Der Grund hierfür ist die Bildung von unlöslichem Kalziumphosphat, das für die Labgerinnung anschliessend nicht mehr zur Verfügung steht, weshalb in dieser Studie der Milch vor der Labgerinnung verschiedene Mengen von Kalzium zugegeben wurden.

Die Zugabe von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0 – 164 mg/100 ml) beeinflusst die Koagulationszeit der Käsereimilch sehr stark, (Abb. 1). Die Koagulationszeit (rote Pfeile) verkürzt sich von 37.6 min (ohne Zugabe von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) auf 10.8 min (164 mg/100 ml).

Die Kaseinmizellen werden in der Milch durch die negativ geladenen Glycomakropeptide auf der Oberfläche des κ -Kaseins stabilisiert. Während die Labenzyme (Chymosin und Pepsin) die Glycomakropeptide des κ -Kaseins abtrennen, verändert sich die Hydrathülle um die Kaseinmizellen, was zu einer Destabilisierung der Mizellen führt. Wenn genügend Glycomakropeptide durch das Lab abgespalten sind, beginnt das verbliebene Para- κ -Kasein instabil zu werden, sich über Kalzium-Phosphat-Brücken zu aggregieren und bildet ein Kaseingel. Durch das Zusammenziehen der aggregierten Kaseinmizellen wird anschliessend Molke ausgeschieden, was als Synärese bekannt ist.

Die Zugabe von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in die Milch hatte eine Zunahme der Festigkeit des Koagulats und eine Verringerung der Koagulationszeit zur Folge. Da der zur Milch zugegebene Anteil von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nur einen Bruchteil des Kalziums in der Molke ausmacht, wurde gefolgert, dass Teile des zugegebenen Kalziums in die Kaseinmizellen eingebaut wurden und somit die Koagulationszeit beschleunigt und massgeblich zur Festigkeit der Gallerte beigetragen haben. Es wurde abgeschätzt, wieviel Kalzium in den Käse übergetreten ist und wie sich das zugesetzte Kalzium zwischen Käse und Molke verteilt hat. Aus dem Verhältnis

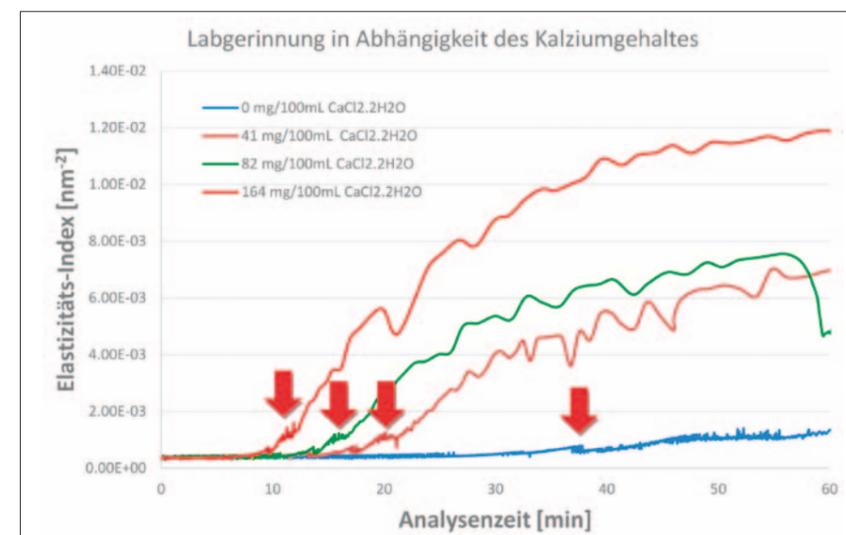


Abbildung 1: Der Einfluss des Kalziumgehaltes auf die Labgerinnungszeit und den Elastizitäts-Index.

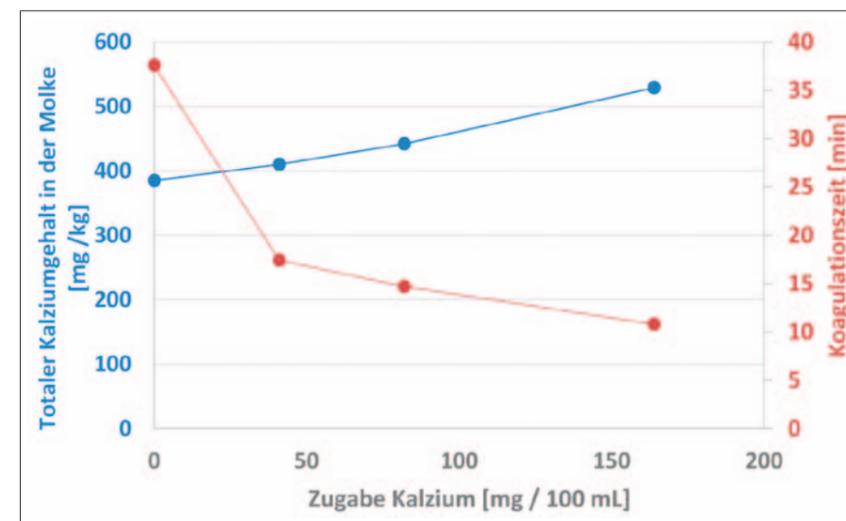


Abbildung 2: Totaler Kalziumgehalt in der Molke (links, blaue Linie) im Verhältnis zur zugegebenen Kalziummenge in die Milch vor der Labgerinnung. Zudem ist der Einfluss auf die Koagulationszeit (rechts, rote Linie) im Verhältnis zur zugegebenen Kalziummenge ersichtlich.

lässt sich ableiten, dass nicht beliebig viel Kalzium zugesetzt werden kann. Es zeigte sich ein «Sättigungseffekt». Der Anteil der Kalziumzugabe, der in den Käse übertragen wurde, liegt im Bereich zwischen 77.7 und 67.8 Prozent.

Generell kann man sagen, dass sich Änderungen der visko-elastischen Eigenschaften mit dem Rheolaser beobachten lassen (Abb. 1). Der Einfluss des Kalziums auf die Labgerinnungseigenschaften konnte mit dem Rheolaser quantitativ analysiert werden. Damit können im Klein-Massstab die Labgerinnung studiert und Erkenntnisse für die Käserei-Praxis gewonnen werden.

Fazit: Zusätze von CaCl_2 verkürzten die Labgerinnungszeit und erhöhten die Festigkeit des gebildeten Kaseinnetzwerkes. Damit könnte auch mehr Fett in den Bruch eingebunden werden, was zu höherer Ausbeute führen würde. Kalziumchlorid (E509) ist in der Schweiz für Milch- und Milchprodukte zugelassen (GHP) und wird in der Käseherstellung mit thermisierter/pasteurisierter Milch verwendet.

Agroscope Autoren: D. Guggisberg, M. Timchev, C. Blaser, R. Badertscher.