

# EFAM — INFORMATION

September 1982/120  
Herausgegeben von der  
Eidgenössischen Forschungsanstalt für Milchwirtschaft  
CH-3097 Liebefeld  
Direktor: Prof. Dr. B. Blanc

---

---

## Ein neues Gerät zur Messung des Verfestigungsverlaufes von Milchgallerten

W. Schär und E. Flückiger

Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft  
CH-3097 Liebefeld-Bern

---

Ein neues, unter dem Namen GELOGRAPH<sup>®</sup> vertriebenes Gerät zur Messung des Verfestigungsverlaufes von Milchgallerten wurde im Labor auf seine Eignung für den vorgesehenen Zweck geprüft und versuchsweise auch in Käseereien eingesetzt. Vom Messprinzip her kann das Gerät, das mit einer induktiv in Schwingung versetzten Nadel arbeitet, den Oszillationsviskosimetern zugeordnet werden. Die Prüfungen ergaben folgendes:

- In rein viskosen Lösungen korrelierte die angezeigte Spannung gut mit dem Logarithmus der Viskosität.
  - Eine Schädigung der empfindlichen Labgallerten liess sich bei der Durchführung von 3 kurzen Messungen pro min weitgehend vermeiden.
  - Die Gerinnungszeit sowie die Zeit zwischen dem Einlaben und dem Erreichen einer Festigkeit von 100 „Milligel“ waren gut repetierbar (Standardabweichungen unter 2%). Die Festigkeiten 5 und 10 Minuten nach dem Flockungspunkt zeigten eine Standardabweichung von 5 und 6 %.
  - Gerinnungszeiten von 10 – 40 Minuten liessen sich in guter Übereinstimmung mit der visuellen Methode bestimmen.
  - Die versuchsweise Verwendung in Käseereien zur Bestimmung des Zeitpunktes für den Beginn des Bruchschneidens hat die Brauchbarkeit des Gerätes im wesentlichen bestätigt. Die Möglichkeit einer direkten Messung in den Fabrikationsbehältern ist für die Praxis ein wichtiger Vorteil.
-

## 1. Einleitung

Die Messung des Verfestigungsverlaufes von Milchgallerten ist sowohl von theoretischer als auch von praktischer Bedeutung. Für die Wissenschaft sind geeignete Geräte ein wichtiges Mittel zur Untersuchung der Ursachen des verschiedenen Verhaltens von Milchgallerten, insbesondere von enzymatisch gebildeten Labgallerten. In den Käsereien ist man an der objektiven Messung der Gallertenfestigkeit interessiert, weil der optimale Zeitpunkt für das Schneiden der dickgelegten Milch direkt davon abhängt. Wird der Zeitpunkt verpasst, so können die Käseausbeute und -qualität beeinträchtigt werden (1, 2, 3, 4). Für die Messung des Verfestigungsverlaufes von Milchgallerten in Labor und Käserei sind zahlreiche Geräte entwickelt worden. Einen Überblick darüber vermittelt Dokument Nr. 99 des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes (2). In der Käsereipraxis ist es bei Versuchen mit einzelnen dieser Geräte geblieben, keinem ist ein Durchbruch gelungen. Diese Erfahrung ist verständlich, wenn man sich vor Augen hält, dass Geräte für die Käserei ähnlich empfindlich sein müssen wie Laborgeräte, aber einfacher und robuster als diese sein sollten. In der vorliegenden Arbeit wird über die Prüfung des Prototypes eines neuen Gerätes berichtet, das mit dem Ziel entwickelt wurde, die Unzulänglichkeiten seiner Vorläufer möglichst zu vermeiden.

## 2. Beschreibung des Gerätes\*

Das Gerät mit dem eingetragenen Warenzeichen GELOGRAPH® kann den Oszillationsviskosimetern zugeordnet werden.

### 2.1. Messprinzip

Eine oszillierende Nadel wird in das Medium, z.B. in die Milch, eingetaucht. Dabei tritt eine Dämpfung der Schwingungen ein, die als Maß für die Festigkeit der Gallerte dient.

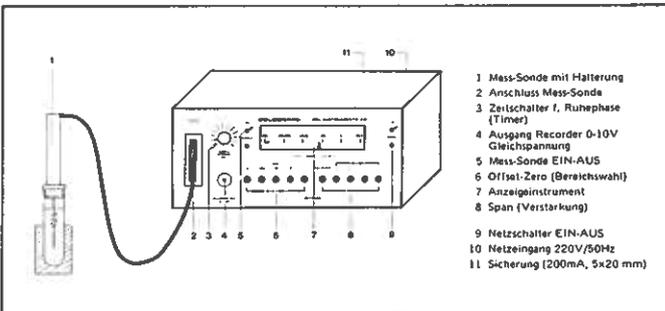


Abb. 1  
 Aufbau des Gelographen  
 Abmessungen: 248 x 212 x 109 mm

### 2.2. Aufbau und Funktionsweise

Der Aufbau des Gerätes geht aus der Abb. 1 hervor. In Ergänzung dazu vermittelt Abb. 2 eine schematische Darstellung der wichtigsten Funktionselemente. Ihr Zusammenwirken lässt sich wie folgt beschreiben: An Spule 1 der Messsonde ist eine sinusförmige Wechselspannung gelegt. Ein beweglicher Permanentmagnet überträgt die Schwingungen auf die Nadel, die in Spule 2 eine Wechselspannung induziert (Abb. 2). Letztere wird gleichgerichtet, logarithmiert und verstärkt als Messwert angezeigt. Die Nadel schwingt mit einer Frequenz um 30 Hz und einer Amplitude von ca. 0.5 mm.

Die Messdauer ist auf 2 Sekunden fixiert. Die Pausen zwischen 2 Messungen können aber im Bereich von 3 bis 120 Sekunden stufenlos variiert werden.

Auf der Messnadel ist ein rechteckiges Stahlblech befestigt (Abb. 3), das die Dämpfung der Nadelschwingungen im Medium verstärkt und damit die Empfindlichkeit der Sonde erhöht. Der Einsatz der Messsonde ist an kein bestimmtes Gefäß gebunden. Im Minimum werden aber Probemengen von 50 ml benötigt. Aufsteckbare Reagenzgläser dieses Volumens werden mitgeliefert.

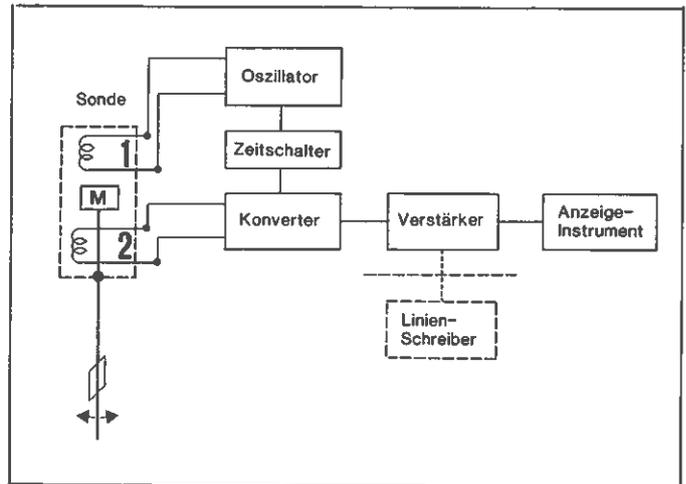


Abb. 2  
 Blockscheema der Funktionselemente

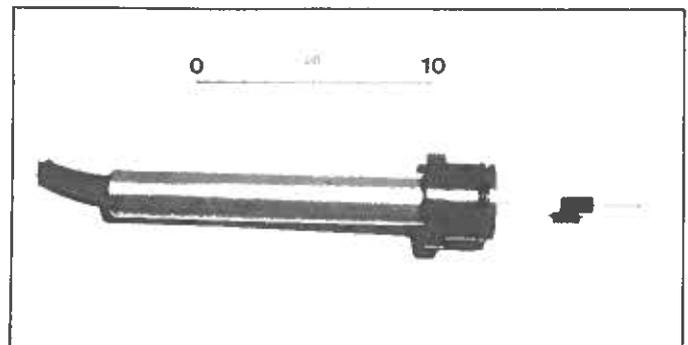


Abb. 3  
 Messsonde des Gelographen

\* Hersteller des Gerätes „Gelograph®“ ist die Firma Gel Instrumente AG, Weingartenstrasse 9, CH-8803 Rüschtikon

Für die Darstellung des Verfestigungsverlaufes stehen 2 Schreiber-Ausgänge zur Verfügung, einer für die kontinuierliche und einer für die impulsweise Aufzeichnung des Verfestigungsverlaufes (Abb. 4a und 4b).

Die Festigkeit der Gallerte wird in der Einheit „Milligel“ (mG) angezeigt. Vom Hersteller wird das Gerät mit Flüssigkeiten bekannter Viskosität bei 25 °C geeicht (1 mG entspricht  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ cP}$ ).

Die wichtigsten Messbereiche sind: 0.1 bis 10 mG; 0.1 bis 100 mG; 0.1 bis 1000 mG und 0.1 bis  $\infty$  mG. Bei jeder Einstellung liefern die beiden Schreiber ausgänge eine Spannung von 0 – 10 V.

### 3. Experimenteller Teil

Geräte, die den Verlauf der Verfestigung von Gallerten darstellen sollen, müssen im wesentlichen die nachgenannten Anforderungen erfüllen:

1. Eichfähigkeit
2. möglichst geringe Schädigung der Gallerte
3. genügende Genauigkeit (Wiederholbarkeit)
4. genügende Richtigkeit (Vergleich mit Referenzmethode)
5. ausreichende Betriebssicherheit

Zu den einzelnen Forderungen wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

- Zu 1. Messung reinviskoser Lösungen
- Zu 2. Einfluss der Messpausen
- Zu 3. Mehrfachbestimmungen von Gerinnungszeit und Festigkeitswerten
- Zu 4. Bestimmung der Gerinnungszeit, Vergleich mit visueller Methode
- Zu 5. Einfluss der Sondenreinigung und Beobachtungen im praktischen Einsatz

#### 3.1. Material und Methoden

**Glycerin-Wassergemische für Viskositätsmessungen.** Wasserfreies Glycerin (Firma FLUKA AG, Buchs) und bidest. Wasser wurden in Doppelbestimmungen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.01 \text{ g}$  eingewogen, gemischt und bei  $25.00 \pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen.

**Milch.** Frische Morgenmilch aus der Versuchskäserei Uetligen wurde 24–36 h im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Vor dem Einlaben wurden die 50 ml-Proben auf Messtemperatur ( $31.9 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Vor und nach dem Einlaben wurde die Milch je 5 – 10 min gerührt. Die Sonde wurde 3 – 10 Minuten vor dem Gerinnen in die Milch eingetaucht. Alle Messungen einer Versuchsreihe erfolgten mit gleicher Milch und Lablösung.

**Lab.** Reiner Kälbermagen-Labextrakt (Aktivität ca. 1:15000) wurde mit einer 6 %igen NaCl-Lösung auf die gewünschte Aktivität verdünnt. Die lichtgeschützte Lablösung wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt und maximal 4 Stunden verwendet.

**Visuelle Bestimmung des Flockungspunktes.** Ein schwarzes Glasplättchen wurde periodisch in die eingelabte Milch eingetaucht und das Auftreten der ersten Flocken bei guter Beleuchtung festgestellt (5).

**Auswertung der „Gelogramme“.** Zur Aufzeichnung der Gelogramme diente ein Linienschreiber (YOKOGAWA 3047, Schreibbreite 20 cm, Absolutfehler  $\leq 0.3 \%$ ). Als Flockungspunkt „r“ wurde der Zeitpunkt festgelegt, bei dem die Schreiberspannung im empfindlichsten Bereich (0.1 – 10 mG) um 0.25 Volt abnimmt. Zwischen den einzelnen Messpunkten wurde linear interpoliert.

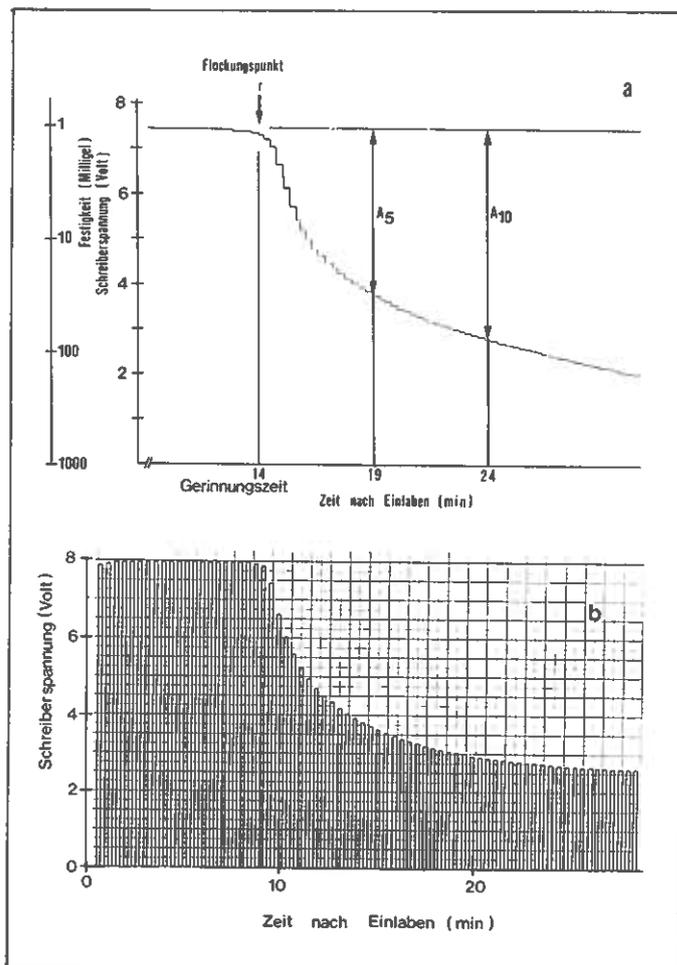


Abb. 4a und 4b  
Kontinuierlich und impulsweise aufgezeichnete „Gelogramme“ eingelabter Milch

Da bei der Emmentaler-Fabrikation die Gallerte rund 5 – 10 min nach dem Flockungspunkt geschnitten wird, wurden die Festigkeiten nach diesen Zeiten bestimmt ( $A_5$  und  $A_{10}$ ). In Anlehnung an die Geräte Thrombelastograph (2) und Formagraph (7) wurden die Festigkeiten als Spannungsabfall nach bestimmten Zeiten angegeben (Abb. 4a).

## 4. Resultate und Diskussion

### 4.1. Eichfähigkeit

Die Viskositäten von Wasser-Glycerin-Gemischen liegen bei 25 °C im interessierenden Bereich von 1 – 1000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  (6). Solche Gemische werden vom Hersteller zur Eichung des Gelographen verwendet. Messungen an 8 verschiedenen Gemischen zeigten, dass die Schreiberspannung gut mit dem Logarithmus der Viskosität korrelierte (Abb. 5 und Tab. 1).

Das Gerät kann also mit Lösungen bekannter Viskosität geeicht und kontrolliert werden. Die Sonde und das Gerät lassen sich einzeln abgleichen. Wird die Messsonde ausgewechselt, so muss am Gerät nichts verändert werden.

#### 4.2. Schädigung der Gallertenstruktur

Die Struktur der Milchgallerte darf durch die Messung nicht oder nur unwesentlich geschädigt werden. Die Belastung der Gallerte kann durch Ausdehnung der Pausen zwischen den einzelnen Messungen verkleinert werden. Messungen bei kurzen Pausen führten zu einer Schädigung der Gallerten (Abb. 6). Bei Messpausen über 15 s blieben die Amplituden  $A_5$  und  $A_{10}$  aber annähernd konstant. Die Schädigung der Gallertenstruktur kann somit bei Messpausen über 15 s als unbedeutend betrachtet werden. Die Gerinnungszeit wurde von der Länge der Messpausen nicht beeinflusst. Somit können folgende Messpausen empfohlen werden:

- 3 Sekunden, sofern nur die Gerinnungszeit interessiert (Labstärkebestimmungen etc.)
- 15 - 20 Sekunden, sofern auch der Verfestigungsverlauf verfolgt werden soll. Dies entspricht 3 Messungen pro Minute (2 s Messung, 18 s Pause).

#### 4.3. Wiederholbarkeit

Die Festigkeit der Gallerte wird vom Gelographen in der Einheit Milligel (mG) angezeigt. Als Mass für die Festigkeit kann auch der Spannungsabfall (Abb. 4a) dienen.

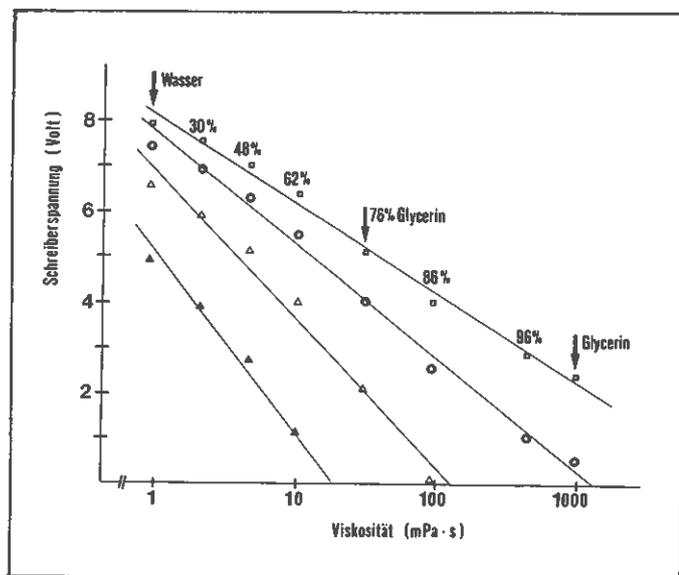


Abb. 5  
Schreiberspannung in Abhängigkeit von der Viskosität verschiedener Glycerin-Wasser-Gemische bei 25°C

Tab. 1  
Beziehung zwischen der Schreiberspannung und dem Logarithmus der Viskosität

Bereich mG	Gerätekonstanten*		Korrelationskoeffizient	Anzahl Messungen
	A	B		
0.1 - ∞	-1.96	8.12	-0.9953	20
0.1 - 1000	-2.49	7.74	-0.9969	22
0.1 - 100	-3.26	6.90	-0.9880	15
0.1 - 10	-4.13	5.34	-0.9976	8

\*Geradengleichung: Schreiberspannung = A log (Viskosität) + B

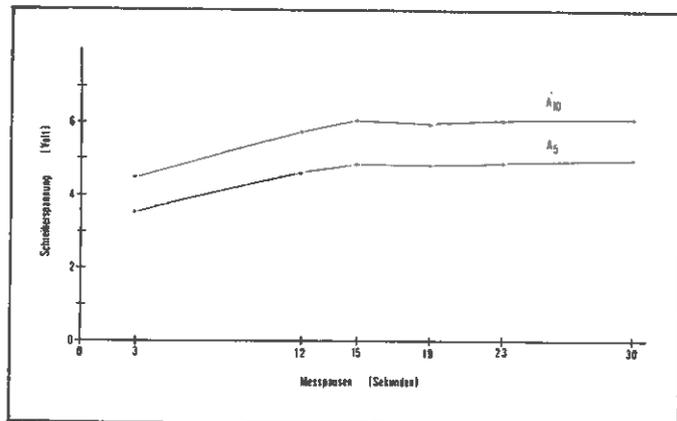


Abb. 6  
Einfluss der Messpausen auf die Festigkeit von Gallerten, gemessen 5 min ( $A_5$ ) und 10 min ( $A_{10}$ ) nach dem Flockungspunkt

Messbereich: 0.1 - 100 mG  
Gerinnungszeit: 22.5 min

In Tab. 2 sind die Ergebnisse von 14 Einzelmessungen sowohl in mG als auch in Volt angegeben. Die mG wurden aus der Schreiberspannung und der Eichgeraden berechnet.

Die Spannungsabnahmen  $A_5$  und  $A_{10}$  wiesen nur eine Streuung von unter  $\pm 2\%$  auf. Wurde jedoch die Festigkeit in Milligel ausgedrückt, so stiegen die Streuungen bei einer Festigkeit von ca. 160 mG auf  $\pm 5\%$ . Schon kleine Spannungsschwankungen und Ableseungenauigkeiten führen wegen der logarithmischen Skala zu relativ grossen Schwankungen der Milligel-Werte (siehe Abb. 4a).

Dieser Sachverhalt ist auch aus Abb. 7 ersichtlich, in der die Milligel-Kurve grössere Schwankungen zeigt als die Volt-Kurve. Die Streuung der Milligel-Werte dürfte wesentlich kleiner sein, wenn das Gerät intern stets auf den optimal auflösenden Messbereich umschalten und die Festigkeit digital angezeigt oder ausgedrückt würde.

Die Gerinnungszeit  $r$  ist gut wiederholbar, ebenso die Zeit zwischen dem Einlaben und dem Erreichen einer Festigkeit von 100 mG. Die geringe Streuung des Spannungsabfalles bei  $A_5$  und  $A_{10}$  erlaubt den Schluss, dass auch der Verlauf der Schreiberspannung gut wiederholbar ist.

#### 4.4. Vergleich mit der visuellen Bestimmung der Gerinnungszeit

Das Auftreten sichtbarer Flocken in der Milch stimmte bei Gerinnungszeiten von 10 min gut mit dem vom Gelographen angezeigten Flockungspunkt überein (Abb. 8). Bei Gerinnungszeiten um 30 min war die vom Gelographen angezeigte Gerinnungszeit rund eine Minute länger als die visuell bestimmte.

Tab 2

Wiederholbarkeit der Gerinnungszeit (r) sowie der Festigkeit 5 und 10 min nach r ( $A_5$  und  $A_{10}$ )

Messbedingungen: Bereich: 0.1 – 10 mG (r)  
0.1 – 100 mG ( $A_5$ ,  $A_{10}$ )

Messpause: 23 sec

Probe	r		$A_5$		$A_{10}$		Zeit zwischen Einlaben und Festigkeit 100 mG	
	min	s	Volt	mG	Volt	mG	min	s
1	23	18	5.90	66.1	7.10	151.4	30	15
2	23	12	5.78	60.6	7.10	146.2	30	30
3	22	54	5.75	60.6	7.13	156.7	29	51
4	23	12	5.68	63.8	7.03	162.2	30	12
5	22	47	5.73	68.4	6.93	156.7	29	32
6	23	07	5.73	66.1	6.95	154.0	29	13
7	23	09	5.70	66.1	7.15	179.9	30	03
8	22	38	5.68	70.8	6.85	159.4	29	18
9	23	00	5.68	69.6	6.85	167.9	29	39
10	22	40	5.65	66.1	6.93	159.4	29	34
11	23	13	5.78	68.4	6.98	156.7	29	55
12	23	18	5.80	66.1	7.03	154.0	30	30
13	23	16	5.85	63.8	7.28	170.8	29	58
14	22	36	5.78	61.7	7.03	146.2	29	54
Mittelwert	23	02	5.742	65.6	7.024	158.7	29	53
Standardabweichung	0	14	0.083	3.2	0.121	9.3	0	24
Variationskoeffizient	1.0 %		1.4 %	4.9 %	1.7 %	5.8 %	1.3 %	
höchster Wert	23	18	5.90	70.8	7.28	179.9	30	30
tiefster Wert	22	36	5.58	60.6	6.85	146.2	29	13

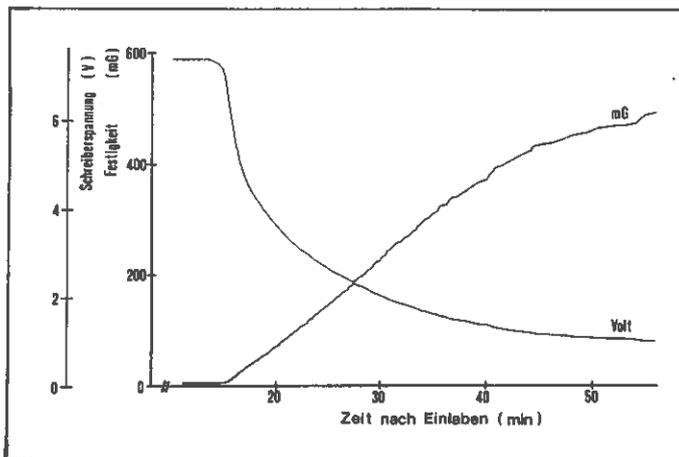


Abb. 7  
Vergleich zwischen Schreiberspannung (V) und berechneter Festigkeit (mG) eingelabter Milch

Messbereich: 0.1 – 1000 mG  
Messpause: 18 s

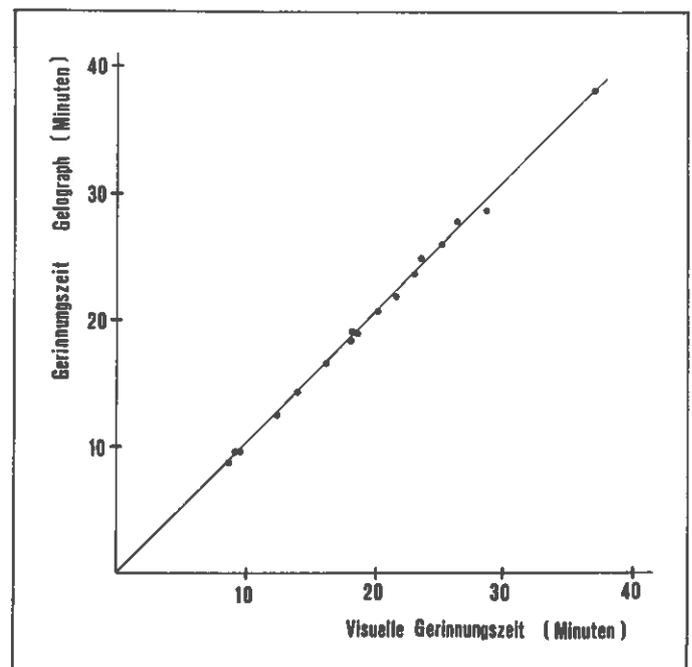


Abb. 8  
Vergleich zwischen visuell und mit dem Gelographen bestimmter Gerinnungszeit

Messbereich: 0.1 – 10 mG  
Messpause: 3 s

Die Gerade mit der Gleichung

$$r \text{ (Gelograph)} = 1.035 \cdot r \text{ (visuell)} - 15 \text{ Sekunden}$$

hatte den hohen Korrelationskoeffizienten von 0.9992 (17 Messpunkte). Das Gerät kann somit in der empfindlichsten Einstellung auch zur Bestimmung der Gerinnungszeit verwendet werden.

Tab. 3

## Einfluss der Sondenreinigung auf die Messergebnisse

Messbereich: 0.1 – 100 mG

Messpause: 19 s

Reinigung der Sonde	r		A <sub>5</sub>		A <sub>10</sub>			
	Messungen min	s	Mittelwert min	s	Messungen Volt	Mittelwert Vgl	Messungen Volt	Mittelwert Volt
ohne Reinigungsmittel	16	51	16	50	5.75	5.65	7.00	6.85
	16	48			5.55		6.70	
alkalisch 1 min in 2 %iger KOH (20°C)	16	51	16	55	5.60	5.65	6.85	6.80
	17	01			5.75		6.90	
	16	54			5.55		6.65	
sauer 1 min in 2 %iger HNO <sub>3</sub> (20°C)	17	02	16	52	5.60	5.60	6.75	6.78
	16	42			5.60		6.80	

Bei allen 3 Verfahren: Vorreinigung mit Wasser und Pinsel sowie Nachspülen mit demineralisiertem Wasser

## 4.5. Betriebssicherheit

**Reinigung.** Die Art der Reinigungsmittel kann das Haften von Gallerten an Chrom-Nickel-Stahl erfahrungsgemäss beeinflussen. Es lag deshalb nahe, zu untersuchen, ob die Resultate durch die Verwendung saurer oder alkalischer Reinigungsmittel beeinflusst werden. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die 3 untersuchten Reinigungsverfahren wirkten sich nicht sichtlich stärker an der alkalisch gereinigten Sonde haftete. Die Vorschrift, ein bestimmtes Reinigungsmittel zu verwenden, drängt sich somit nicht auf.

**Beobachtungen.** Das Gerät ist einfach zu bedienen. Die Messnadel kann mit einem kleinen Pinsel rasch und einfach gereinigt werden. Aus dem Messprinzip ergibt sich eine relativ grosse Empfindlichkeit der Messsonde gegenüber Erschütterungen. Bei Laborversuchen im Wasserbad ist deshalb besonders auf die Vermeidung störender Einflüsse, z.B. durch die Umwälzpumpe zu achten. Vom Hersteller ist ein Metallblock-Thermostat (Gelograph-Therm) zu beziehen, der auf den Gelographen aufgesetzt werden kann. Er bietet Platz für zwei 50-ml-Reagenzgläser.

Da die Milch bei der Käsefabrikation nach dem Einlaben ruhiggestellt wird, bleibt die Sonde ungestört. Ein aufsteckbares Schutzrohr aus Polypropylen schützt die Messnadel vor Beschädigungen.

Die Festigkeit der Milchgallerte wird zu Recht nicht in der Viskositätseinheit mPa · s ausgedrückt, da die komplex strukturierte Milchgallerte aus viskosen und elastischen Komponenten besteht (8).

Bei versuchsweisen Einsätzen in der Käserei hat sich die Brauchbarkeit des Messprinzips bestätigt. Nach bisherigen Erfahrungen wäre es von Vorteil, das Gerät in 2 Versionen weiterzuentwickeln:

- ein einfacheres, robustes Gerät mit eingebautem Drucker für Käsereien und
- ein Gerät, mit dem gleichzeitig mehrere Proben routinemässig untersucht werden können, für Laboratorien. Bei ei-

ner Messdauer von 2 s und einer Pause von 18 s wäre es denkbar, mit einem erweiterten Gerät 10 Sonden nacheinander zu betätigen. In Verbindung mit einem Computer wäre der grosse Datenanfall rationell zu bewältigen.

## Dank

Wir danken *Fräulein U. Salzmann* und *Herrn P. Eberhard* für die Mitarbeit.

## Literatur

1. *Steffen, Ch.*: Einflüsse auf die Ausbeute und Qualität bei der Käseherstellung. Deutsche Molkerei-Zeitung, 103, 246–250 (1982)
2. *Thomasow, J., Voss, E.*: Methods for the determination of the firmness of milk coagulum. International Dairy Federation Doc 99 (1977)
3. *Prokopek, D.*: Bestimmung der Festigkeit der Gallerte bei der Käseherstellung. Deutsche Milchwirtschaft, 29 (17) 534–543 (1978)
4. *Marshall, R.J., Hatfield, D.S., Green, M.L.*: Assessment of two instruments for continuous measurement of the curd-firming of renneted milk. J. Dairy Research, 49, 127–135 (1982)
5. *Schweizer Lebensmittelbuch*, 2. Band, 5. Auflage, Methode 1/12 (1969)
6. *Lax, E.*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, Springer-Verlag Berlin und Heidelberg (1967)
7. *Hansen, R.*: Apparatur zur Bestimmung der Bruchfestigkeit. Nordeuropäische Molkereizeitschrift, 47 (5), 114–120 (1981)
8. *Scott Blair, G.W.*: Physical changes in milk caused by the action of rennet. J. Dairy Research, 25, 297–303, 457–466 (1958).