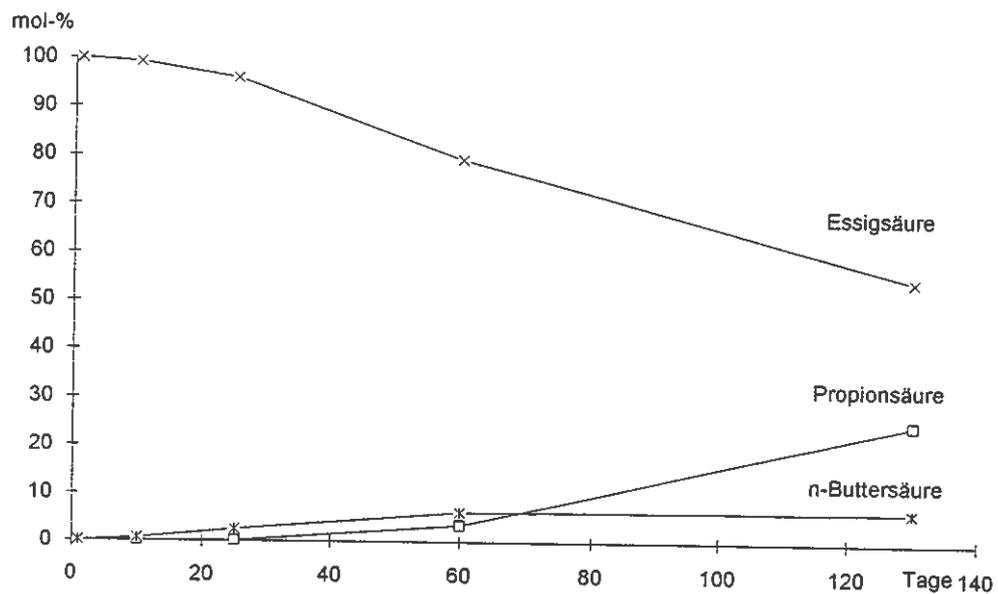


September 1993 / 274 P/W

Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld-Bern

Untersuchungen über den Reifungsverlauf von qualitativ gutem Käse: Appenzeller

Chr. Steffen, H. Schär, P. Eberhard
H. Glättli, B. Nick, F. Rentsch
G. Steiger, R. Sieber



Untersuchungen über den Reifungsverlauf von qualitativ gutem Käse: Appenzeller

Chr. STEFFEN, H. SCHÄR, P. EBERHARD, H. GLÄTTLI, B. NICK, F. RENTSCH, G. STEIGER und R. SIEBER

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
3097 Liebefeld-Bern

Eingereicht am 5. Mai 1993

In Appenzeller von guter Qualität wurde der Reifungsverlauf analytisch verfolgt. Dazu wurden am 1., 10., 25., 60. und 130. Tage Proben erhoben, die auf verschiedene mikrobiologische, enzymatische, chemische, physikalische und rheologische Parameter untersucht wurden. Es liegen damit erstmals umfassende, von denselben Käsen stammende Resultate aus verschiedenen Reifestadien vor. Im reifen Käse fiel die Gesamt-Milchsäure auf etwa 50 mmol/kg ab. Wasserlöslicher Stickstoff erreichte 1 mol/kg, und die Summe freier Aminosäuren betrug 30 g/kg. Die untersuchten Appenzeller wiesen im Verlaufe der Reifung eine geringe Protonsäuregärung auf.

1. Einleitung

Käse erhält im Verlaufe der Reifung seine spezifischen Merkmale in bezug auf Geruch und Geschmack sowie die typischen Teigeigenschaften. Diese Reifungsvorgänge können die Qualität des Endproduktes entscheidend beeinflussen. Zur analytischen Überwachung der Käsequalität sind umfassende Kenntnisse über die Reifungsvorgänge jeder Käsesorte erforderlich (24). In Fortführung der bereits mitgeteilten Resultate über den Reifungsverlauf von Gruyère (27), Sbrinz (22) und Walliser Raclette (18) wird im folgenden über diejenigen des Appenzellers berichtet, die der Käsepraxis über die Beratungsorgane bereits früher mitgeteilt wurden. In einer weiteren Mitteilung wird sodann noch der Reifungsverlauf von qualitativ guten Tilsitern aus Rohmilch vorgestellt (28).

Appenzeller ist ein aus Rohmilch fabrizierter, geschmierter Halbhartkäse mit Ursprungsbezeichnung und einem klar umschriebenen Fabrikationsgebiet (Kantone Appenzell Inner- und Ausserrhoden sowie St.Gallen und Thurgau). Die Reifung bis zur Konsumreife, die als Besonderheit im Handelslager die Behandlung der Käseoberfläche mit der sogenannten Sulz (bestehend aus Wasser, Weisswein, Salz und Gewürzen) aufweist, dauert mindestens 3 Monate (11). An der schweizerischen Käseproduktion ist der Appenzeller mit etwas mehr als 6 % be-

teiligt (12). Untersuchungen über Reifungsvorgänge im Appenzeller, insbesondere von Appenzeller Rässkäse, hat erstmals Zollikofer (31) durchgeführt. In weiteren Studien wurden Appenzeller mit und ohne Nachgärung miteinander verglichen (1, 26), die physikalischen Eigenschaften ermittelt (4, 5) und die Grösse der Bruchkörner (16) sowie die Tropf- und Erweichungspunkte (17) bestimmt. Über den Gehalt von Appenzeller an Aminosäuren, Stickstoff-Fraktionen und weiteren Parametern sind bereits Daten vorhanden (9, 20, 32).

2. Material und Methoden

Auswahl der Käse

Für diese Untersuchungen wurden 32 Käsereien aus den Kantonen Appenzell, St.Gallen und Thurgau ausgewählt, die über das ganze Produktionsgebiet verteilt waren. Die Fabrikation der Versuchskäse erfolgte in den Jahren 1981 bis 1983 sowohl zur Zeit der Grün- als auch der Dürrfütterung (8 Serien à 4 Käsereien). Dabei wurden jeweils aus der Tagesproduktion einer Käserei 6 Käse ausgewählt. Die Käse wurden in den Käsereien gereift und weitergepflegt. Nach einer Reifungszeit von 1, 10, 25, 60 und 130 (=reif) Tagen gelangte jeweils ein Käse zur Untersuchung. Probeentnahme und -aufbereitung für die einzelnen Labors erfolgten stets nach dem gleichen Schema. Dabei wurden vom Rand 2 cm und von der Oberfläche je 0,5 cm verworfen. Dann wurden die Käse halbiert. Die eine Hälfte wurde gerieben und vermischt (für chemische und biochemische Analysen), die andere Hälfte in ganzen Stücken für die mikrobiologischen, rheologischen und einige chemischen Analysen verwendet.

Untersuchungsmethoden

Die angewendeten Methoden zur Bestimmung der gramnegativen Fremdkeime, der Salztoleranten, der Enterokokken, der Milchsäurebildner, der obligat und fakultativ heterofermentativen Milchsäurebildner und der Proteolyten wurden in der Arbeit über den Sbrinz beschrieben (22). Im wässrigen Käseextrakt wurden die Aktivitäten der Enzyme alkalische und

saure Phosphatase und Malat-Dehydrogenase untersucht. An Metaboliten wurde Galaktose, L- und D-Laktat, und Acetat in die Untersuchung einbezogen und nach bereits früher beschriebenen Methoden bestimmt (25).

Wasser, Fett und flüchtige Fettsäuren, Gesamt-Stickstoff, Wasserlöslicher Stickstoff und Nicht-Protein-Stickstoff, Natriumchlorid wurden nach Steiger und Flückiger (29), die biogenen Amine nach unveröffentlichten Methoden, die freien Aminosäuren mit Hilfe der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie und die rheologischen Eigenschaften nach Eberhard (4) bestimmt. Der a_w -Wert wurde nach Rüegg (14) bei 25 °C und die Teigfarbe nach der Tristimulus-Methode (2) ermittelt.

3. Resultate und Diskussion

Käsequalität

Die Käse aus den 32 Käsereien wurden im Alter von 60 und 130 Tagen in bezug auf Teigbeschaffenheit, Lochung, Geschmack und Lagerfähigkeit beurteilt. Aufgrund dieser Beurteilung durch Fachleute erfüllten Käse aus 26 Käsereien die

Anforderungen an einen qualitativ einwandfreien Appenzeller, deren Resultate hier vorgestellt und diskutiert werden. Denn das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Normwerte über qualitativ hervorragende Appenzeller vorzustellen. Da die zonale Aufteilung nur an 3 Käsen mit guter Qualität durchgeführt wurde, wird auf eine generelle Diskussion dieser Resultate verzichtet.

Mikroflora

Beim Appenzeller handelt es sich um einen Käse aus Rohmilch. Die während der Fabrikation angewendete Temperatur beträgt mindestens 42 °C (11), also wesentlich tiefer als bei Hartkäsen. Die vorliegenden Resultate erlauben zwar keine Aussage, ob diese tiefe Brenntemperatur einen Einfluss auf die relativ grosse Streuung bei den mikrobiologischen Resultaten hatte (Tabelle 1). Mit Sicherheit prägt sie jedoch das Ausmass des Gehaltes an Fremdorganismen in der Käsemasse nach der Fabrikation. Erfahrungsgemäss üben die Art der verwendeten Kulturen und die verschiedenen Säuerungsverhältnisse neben anderen Fabrikationsparametern einen wesentlichen Einfluss auf die grosse Variation bei verschiedenen physiologischen Gruppen von Mikroorganismen aus.

Die untersuchten Mikroorganismen zeigten ein unterschiedliches Verhalten während der Reifung. Mit Ausnahme der Propionsäurebakterien war am Ende der Reifung die Anzahl der verschiedenen Keime unverändert, geringfügig oder deutlich tiefer als zu Beginn (Tabelle 1). Die Salztoleranten, die Enterokokken, die Proteolyten wie auch die Lipolyten veränderten sich während der Reifung praktisch nicht. Die aeroben mesophilen Fremdkeime verharrten im Verlaufe des ersten Monats auf der Anfangshöhe und verminderten sich dann um eine Zehnerpotenz. Die gramnegativen Fremdkeime, die Hefen und die Coliformen nahmen deutlich ab. Die Propionsäurebakterien waren die einzigen Mikroorganismen, die ein deutlich anderes Verhalten zeigten. Sie nahmen im Verlaufe der Reifung stark zu und wiesen im reifen Käse über 10^7 koloniebildende Einheiten (KBE) pro Gramm auf. Eine so hohe Keimzahl kann eine Propionsäuregärung nach sich ziehen. Die hier festgestellte Anzahl an Propionsäurebakterien liegt unterhalb dem in der Arbeit zur Nachgärung von Appenzeller angegebenen Wert von 39,8 Mio KBE/g für Käse ohne Nachgärung (26), dürfte sich aber bis zu deren Reifungsalter (durchschnittliches Alter: 148 Tage) in der gleichen Grössenordnung bewegen. In der gleichen Arbeit (26) betrug die Anzahl der Propionsäurebakterien bei Käsen mit Nachgärung 125,9 Mio KBE/g. Diesen Keimen wird die primäre Verantwortung

Tabelle 1. Verhalten verschiedener Mikroorganismen während der Reifung von Appenzeller (geometrischer Mittelwert mit unterer und oberer Vertrauensgrenze; N=26, ausser wo separat angegeben)

Parameter	Einheit	Reifungsalter in Tagen				
		1	10	25	60	130
Aerobe mesophile Fremdkeime	$\times 10^3$ KBE/g	110 67; 810	120 33; 210	120 41; 320	39 7,7; 220	10 1,3; 20
Salztolerante	$\times 10^3$ KBE/g	28 7,5; 160	6,4 1,6; 6,7	13 2,8; 14	20 2,9; 130	17 7,9; 110
Enterokokken	$\times 10^3$ KBE/g	65 19; 150	18 12; 120	50 12; 110	32 10; 120	37 7,4; 240
Coliforme (N=26, 10, 10, -, 20)	KBE/g	300 40; 26000	20 10; 320	20 10; 100	nb	10 10; 10
Gramnegative Fremdkeime (N=16)	$\times 10^3$ KBE/g	21 1,5; 120	10 2,4; 79	73 1,4; 160	7 0,55; 120	0,31 0,1; 0,95
Proteolyten (N=26, 10, 10, 10, 25)	KBE/g	10 10; 30	10 10; 20	10 10; 10	10 10; 50	10 10; 30
Lipolyten (N=26, 10, 10, 10, 25)	KBE/g	450 100; 1200	100 100; 300	100 100; 300	100 100; 900	200 78; 830
Hefen (N=26, 10, 10, -, 25)	KBE/g	450 60; 1100	280 60; 1100	85 30; 1300	nb	10 10; 10
Propionsäurebakterien	KBE /g	10 10; 100	70 10; 230	200 80; 1100	50000 480; 500000	11 Mio, 1,2 Mio, 43 Mio,

KBE = koloniebildende Einheiten
nb = nicht bestimmt

für die Nachgärung zugeschrieben. Mit ihrer Anwesenheit ist in Käsen aus Rohmilch aufgrund der in der Kessmilch nachgewiesenen Keimbelastung häufig zu rechnen (6).

Milchsäuregärung und -abbau

Galaktose konnte noch bis zum 25. Tage nachgewiesen werden (Tabelle 2). Am 1. Tage lag die Konzentration der Galaktose unter 1,0 mmol/kg und unterschied sich damit deutlich von den Werten beim Walliser Raclette (18). Im Gegensatz zu diesem Käse, bei dem nach dem 9. Tage keine Galaktose mehr festgestellt werden konnte, wurde aber dieser Restzucker erst nach dem 25. Tage gänzlich metabolisiert. Aufgrund dieser Tatsache kann auch der Appenzeller, wie dies schon bei den Hartkäsen festgestellt wurde, laktoseintoleranten Personen zum Verzehr empfohlen werden.

Die Anwesenheit der Galaktose deutet daraufhin, dass die Milchsäuregärung nach einem Tag noch nicht abgeschlossen war. Die Gesamt-Milchsäurekonzentration, die am ersten Tag beinahe 140 mmol/kg betrug, erfuhr bis zum 9. Tage eine leichte Abnahme (Tabelle 2). Eine Analyse der zonalen Resultate zeigte jedoch in der Mitte einen Anstieg der Milchsäurekonzentration bis zum 9. Tage auf (Abbildung 1), wie dies beim Emmentaler

(23), Gruyère (27) und beim Sbrinz (22) festgestellt werden konnte. Im Vergleich zu den vorliegenden Resultaten des Reifungsverlaufs ergaben Untersuchungen in den Jahren 1988-92 mit 136,8 mmol/kg (N=2063) eine vergleichbare Gesamt-Milchsäurekonzentration für den 24stündigen Appenzeller, dagegen war die L-Milchsäurekonzentration um 4,5 mmol/kg höher. Im Verlaufe der Reifung nahm wegen der Restzuckervergärung durch die Laktobazillen der D-Laktat-Anteil von 41 auf 46 % zu und war mit den Verhältnissen im Walliser Raclette (18) vergleichbar, aber gegenüber Gruyère (27) (ungefähr 60 % in der Mitte des Laibes) und Sbrinz (22) (etwas mehr als 50 %) deutlich tiefer. Der prozentuale Anteil der D-Milchsäure verblieb im Verlaufe der weiteren Reifung in diesem Bereich. Bei Käsen mit Schmiere beeinflusst die Oberflächenflora den Milchsäureabbau in entscheidender Weise. Dies ist aus Untersuchungen von Keller und Puhan (8) zu schliessen, die unter die Oberfläche von Tilsitern eine Stahlbarriere eingelegt hatten. Durch diese Massnahme ergab sich ein asymmetrischer Milchsäuregradient zwischen der Randzone und dem Zentrum. Als weitere biochemische Parameter wurden noch das Acetat und die Aktivitäten der alkalischen und sauren Phosphatase sowie der Malat-Dehydrogenase bestimmt (Tabelle 2). Beim Acetat konnte

wie schon bei Walliser Raclette (18) eine Zunahme festgestellt werden. Die Aktivität der Malat-Dehydrogenase nahm im Verlaufe der Reifung zu, während diejenige der alkalischen Phosphatase zuerst zunahm und gegen Ende der Reifung wieder auf den Anfangswert zusteuerte. Dieses originäre Milchenzym dient als Mass zur Beurteilung der thermischen Belastung der Milch. Die hier ermittelten Werte bestätigen, dass während der Fabrikation von Appenzeller keine hohen Temperaturen erreicht wurden.

Proteinabbau

Neben der Milchsäuregärung ist der Proteinabbau aufgrund seines Einflusses auf den Teig wie auch auf die Entwicklung von Geschmack und Aroma von grundlegender Bedeutung. Als Mass des proteolytischen Abbaus, bei dem durch die proteinabbauenden Enzyme der im Käse vorhandenen Mikroorganismen Kasein in niedermolekulare Stickstoffverbindungen aufgespalten wird, dient unter anderem der p-Benzochinonwert (Tabelle 3). Dieser nahm kontinuierlich von ungefähr 20 auf zirka 350 mmol/kg zu und lag damit in der gleichen Grössenordnung wie im Gruyère von 245 Tagen (27) und im Sbrinz von 546 Tagen (22). Im reifen Appenzeller von guter Qualität betragen der minimale Wert 183 und der maximale Wert 483 mmol/kg. Im Vergleich dazu waren diese Werte in den Käsen mit ungenügender Qualität (N=6) mit 204 resp. 496 mmol/kg vergleichbar. Dagegen war deren Medianwert mit 257 mmol/kg deutlich verschieden von den Käsen mit guter Qualität (Tabelle 3). In der Untersuchung zur Nachgärung (26) unterschieden sich die Käse mit und ohne Nachgärung (441 resp. 408 mmol/kg) statistisch signifikant voneinander.

Der Gehalt an Gesamt-Stickstoff blieb praktisch konstant (Tabelle 3). Aus dem Stickstoffgehalt lässt sich der Gehalt an Protein für den reifen Käse angenähert mit 244 g/kg berechnen. Dagegen nahmen die Stickstoff-Fractionen Wasserlöslicher Stickstoff, Nicht-Protein-Stickstoff, Ammoniak, freie Aminosäuren und biogene Amine zu. So erreichte am Ende der Reifung der Anteil an wasserlöslichem Stickstoff etwa 36 mol-% und lag damit zwischen den Werten von Walliser Raclette (18) sowie der beiden Hartkäse (22, 27). Im Gegensatz zu den letzteren findet im Appenzeller ein stärkerer Proteinabbau in die Breite statt. Mit einem Anteil des Nicht-Protein-Stickstoffs am Gesamt-Stickstoff von 20 mol-% sind im reifen Appenzeller die Verhältnisse vergleichbar mit den anderen drei Käsesorten. Der Anteil an Nicht-Protein-Stickstoff nimmt stärker zu als derjenige an wasser-

Tabelle 2. Veränderungen einiger biochemischer Parameter im Verlaufe der Reifung von Appenzeller (Medianwerte unter Angabe des unteren und oberen Quartils Q; N=26, ausser wo separat angegeben)

Parameter	Einheit	Reifungsalter in Tagen				
		1	10	25	60	130
Galaktose	mmol/kg	0,40 0,30; 0,59	0,40 0,30; 0,59	0,55 0,20; 0,70	nn	nn
Gesamt-Milchsäure (GMS)	mmol/kg	138,8 134,4; 144,2	137,7 134,0; 140,1	127,0 124,9; 132,8	104,5 98,2; 109,8	49,0 38,6; 74,1
L-Milchsäure	mmol/kg	82,5 73,3; 94,0	74,4 69,6; 85,1	68,2 64,8; 75,7	55,9 50,6; 58,3	26,0 18,3; 38,0
D-Milchsäure	in % von GMS	41,4 32,3; 47,3	45,5 39,7; 49,4	48,2 41,9; 49,2	48,0 44,7; 49,8	48,6 47,4; 49,6
Acetat enzymatisch	mmol/kg	6,6 4,8; 7,7	8,2 5,7; 10,4	11,6 9,7; 13,4	17,0 12,6; 21,4	28,8 20,8; 44,7
Saure Phosphatase (N=16)	IU	22 14; 29	25 19; 27	27 21; 34	31 21; 38	38 26; 42
Alkalische Phosphatase (N=16)	IU	4969 4422; 5808	5715 4454; 6649	5504 4696; 5984	5051 4348; 5599	5065 4253; 5351
Malat-Dehydrogenase (N=16)	IU	823 709; 984	845 640; 1029	868 663; 1006	960 709; 1097	1325 1074; 1805

nn = nicht nachweisbar

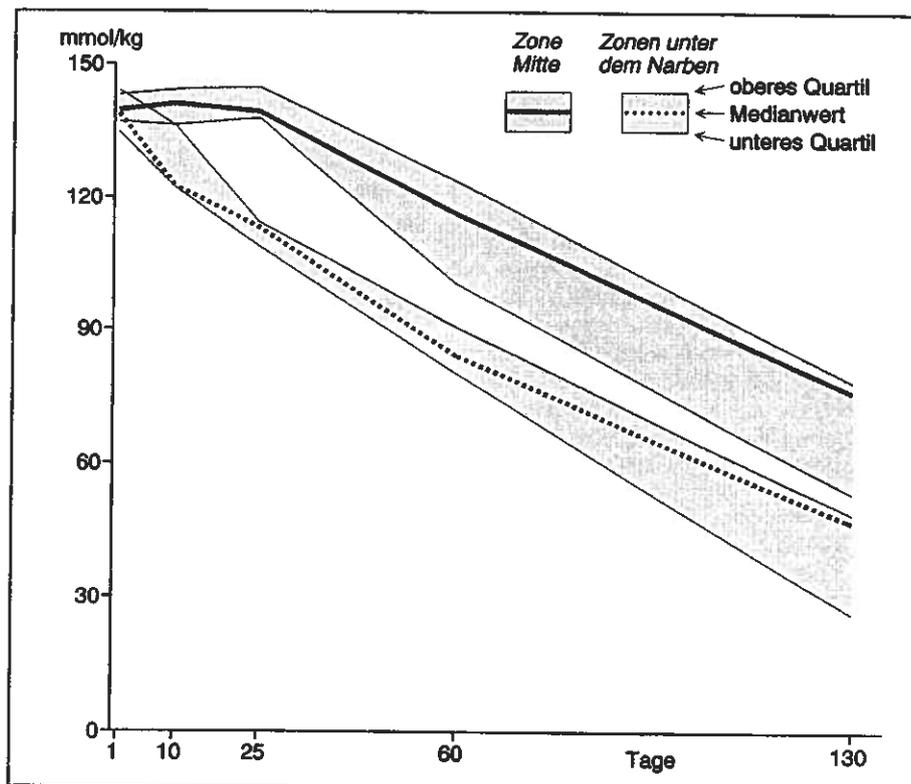


Abbildung 1: Milchsäureabbau im reifenden Appenzeller in der Mitte und unter dem Narben (N=3).

löslichem Stickstoff, wobei es sich mehrheitlich um freie Aminosäuren handelt. Die Konzentration der gesamten freien Aminosäuren nahm von 1,7 g/kg am ersten Tage auf etwa das 16fache im reifen

Käse zu und ist damit etwas höher als beim Walliser Raclette. Dabei wiesen mehr als 20 mmol/kg, Isoleucin, Phenylalanin und Valin zwischen 10 und 20

mmol/kg auf. Ebenso nahm der Ammoniak zu und lag im reifen Käse wiederum höher als beim Walliser Raclette (18). Das Auftreten der biogenen Amine ist eine Folge der Proteolyse. Bereits nach 1 Tage konnte in einzelnen Käsen eine Tyramin-, Histamin- und Cadaverinbildung festgestellt werden (Tabelle 3). Im reifen Käse erreichte der Medianwert der gesamten biogenen Amine 700 mg/kg, wobei Tyramin etwas weniger als die Hälfte dieser Summe ausmachte. Die Gehalte an biogenen Aminen waren nicht normal verteilt und schwankten sehr stark. Die Konzentrationen der gesamten biogenen Amine des Appenzeller waren um mehr als eine Zehnerpotenz höher als bei den mehrfach erwähnten Hartkäsen Sbrinz (22) und Gruyère (27) und erreichten Werte, wie sie bereits in anderen Halbhartkäsen gemessen wurden (3, 10, 18, 21). Einer der Gründe für die Bildung von biogenen Aminen dürfte in der Zahl der in den Säuerungskulturen nicht vorhandenen Bakterien (beispielsweise Enterokokken) liegen (19).

Veränderungen anderer Parameter

Neben den Parametern der Glykolyse und Proteolyse veränderten sich im Verlaufe der Reifung ebenfalls verschiedene andere Werte. Im Gegensatz zu Walliser Raclette, Sbrinz und Gruyère war der Wassergehalt im reifen Appenzeller höher als zu Beginn der Reifung, nachdem er in den ersten 10 Tagen um etwas mehr als 10 g/kg abgenommen hatte (Tabelle 4). Diese Veränderung ist vor allem am Anfang der Reifung auf den Einfluss der Salzaufnahme zurückzuführen und dürfte im Verlaufe der weiteren Reifung eher dem Einfluss der Schmiere (8), weniger aber der Sulzbehandlung der Rinde zugeschrieben werden. Die Kochsalzkonzentration stieg in den ersten 10 Tagen um mehr als das Zehnfache an, um sich bis zum Ende der Reifung nochmals zu verdoppeln. Sie liegt damit etwa in der Grössenordnung des Walliser Raclettes.

Mit zunehmendem Reifungsalter stieg die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren sukzessive an, wobei deren Herkunft vorwiegend aus dem Milchsäureabbau über die Propionsäuregärung und zum Teil mit der Bildung aus den Aminosäuren zu erklären ist. Dabei lagen die hier bestimmten Konzentrationen deutlich höher als beim Walliser Raclette (18). Am 1. Tage konnte praktisch nur Essigsäure bestimmt werden, dagegen betrug im reifen Käse der prozentuale Anteil nurmehr etwa 55 mol-%. Der Anstieg der Propionsäurekonzentration auf 24,8 mol-% ging mit der starken Zunahme der Propionsäurebakterien einher (Tabelle 1). Unter Berücksichtigung der grossen Streuung im Verlaufe der Reifung muss

Tabelle 3. Veränderungen der Stickstoff-Fractionen im Verlaufe der Reifung von Appenzeller (Medianwerte unter Angabe des unteren und oberen Quartils; N=26, ausser wo separat angegeben)

Parameter	Einheit	Reifungsalter in Tagen				
		1	10	25	60	130
Gesamt-Stickstoff (TN)	mol/kg	2,75 2,70; 2,78	2,78 2,75; 2,82	2,77 2,73; 2,81	2,78 2,75; 2,81	2,73 2,66; 2,78
Wasserlöslicher Stickstoff (WLN)	mol/kg	0,20 0,14; 0,31	0,29 0,26; 0,34	0,39 0,35; 0,44	0,78 0,65; 0,81	0,99 0,96; 1,09
Nicht-Protein-Stickstoff (NPN)	mol/kg	0,07 0,06; 0,09	0,13 0,12; 0,14	0,18 0,17; 0,21	0,33 0,31; 0,36	0,57 0,53; 0,64
Wasserlöslicher Stickstoff (WLN)	in % des TN	7,1 5,0; 11,3	10,5 9,5; 12,3	13,7 9,5; 15,9	27,8 23,5; 29,5	38,0 34,8; 40,2
Nicht-Protein-Stickstoff (NPN)	in % des WLN	39,3 32,3; 47,4	45,7 40,4; 48,8	48,0 44,6; 50,9	45,0 41,8; 48,4	59,0 52,8; 61,5
Stickstoff, löslich bei pH 4,6	mol/kg	0,16 0,14; 0,18	0,22 0,21; 0,24	0,30 0,29; 0,34	0,51 0,46; 0,54	0,74 0,71; 0,79
Ammoniak	mmol/kg	3,6 2,8; 4,3	6,4 4,5; 8,1	9,3 7,8; 14,5	36,0 29,1; 50,7	91,1 71,2; 126,7
p-Benzochinonwert	mmol/kg	21 19; 26	39 37; 48	71 60; 90	162 143; 201	357 307; 388
Summe freier Aminosäuren (N=10)	g/kg	1,77 1,58; 1,90	3,29 2,72; 3,90	5,35 4,2; 6,46	11,2 9,1; 18,5	29,7 26,0; 32,5
Summe biogener Amine (N=10)	mg/kg	11 3; 35	32 17; 39	31 21; 49	84 30; 190	707 401; 1168

Tabelle 4. Veränderungen einiger chemischer Parameter im Verlaufe der Reifung von Appenzeller (Medianwerte unter Angabe des unteren und oberen Quartils; N=26, ausser wo separat angegeben)

Parameter	Einheit	Reifungsalter in Tagen				
		1	10	25	60	130
Wasser	g/kg	400 392; 406	386 380; 392	387 378; 395	389 383; 400	405 390; 412
Fett	g/kg	nb	nb	nb	nb	310 303; 314
Flüchtige Fettsäuren gesamt	mmol/kg	9,5 8,0; 14,0	11,0 8,5; 14,5	16,3 13,5; 19,0	27,2 17,9; 33,5	60,5 36,7; 80,0
Essigsäure	mol-%	100 98,9; 100	99,2 98,2; 100	96,0 94,1; 97,7	79,3 73,9; 86,4	54,5 49,7; 62,6
Propionsäure	mol-%	0,1 0,1; 0,1	0,1 0,1; 0,1	0,1 0,1; 0,5	3,5 1,9; 9,6	24,8 17,7; 30,8
iso-Buttersäure	mol-%	0,11 0,07; 0,13	0,08 0,07; 0,10	0,09 0,08; 0,81	1,29 0,69; 2,81	2,75 0,49; 3,93
n-Buttersäure	mol-%	0,12 0,07; 0,18	0,73 0,07; 1,33	2,52 1,54; 4,26	6,21 4,05; 9,57	6,61 4,58; 8,85
CO ₂ gelöst im Teig	mmol/kg	8,7 7,0; 10,9	11,4 9,5; 13,6	14,5 11,8; 16,5	17,4 15,5; 20,0	20,3 16,9; 24,1
Kochsalz	g/kg	0,7 0,7; 0,8	8,9 8,0; 9,8	nb	nb	17,0 15,4; 17,7
Kupfer (N=9)	µmol/kg	nb	nb	nb	nb	224,0 211,7; 236,8

nb = nicht bestimmt

angenommen werden, dass qualitativ gute Appenzeller nach dem 60. Tag eine mehr oder weniger ausgeprägte Propi-

onsäuregärung aufweisen können. Das zeigen auch der Vergleich mit den Verhältnissen im reifen Emmentaler, für den

eine solche Gärung typisch ist und in dem eine Propionsäurekonzentration von 83,7 mmol/kg (29) nachgewiesen wurde, und derjenige mit Appenzellern mit und ohne Nachgärung (41,9 gegenüber 32,7 mol-%) auf (26). Auch wenn die Konzentration im reifen Appenzeller vergleichbar ist mit dem im Walliser Raclette (18), unterscheidet sich das Auftreten der Propionsäure: bei letzterem waren bereits nach 23 Tagen mehr als drei Viertel der Propionsäure des reifen Käses vorhanden. Mit dem deutlichen Anstieg der Propionsäurekonzentration in der zweiten Hälfte der Reifung ging nur noch eine geringe Zunahme des CO₂ im Teig einher (Tabelle 4). Neben den beiden flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure und Propionsäure) konnten im reifen Käse (in absteigender Konzentration) n-Buttersäure und i-Buttersäure, i-Valeriansäure, i- und n-Caprinsäure gemessen werden, die vorwiegend aus dem Proteinabbau stammen (13). Die flüchtigen Fettsäuren können auch zum typischen Appenzellergeschmack beitragen.

Physikalische und rheologische Parameter

Als physikalischer Parameter wurde die Wasseraktivität (a_w -Wert) gemessen (Tabelle 5). Im Verlaufe der Reifung verändert sich der a_w -Wert im gleichen Masse wie im Walliser Raclette (18) und im Tilsiter (28), sinkt aber nicht so stark ab, wie dies beim Gruyère (27) und beim Sbrinz (22) beobachtet wurde (Tabelle 5). Die ermittelte Wasseraktivität für den reifen Käse von 0,961 stimmt mit dem im Nachgärungsversuch ermittelten Wert für die etwas älteren Käse überein (1). Die Wasseraktivität beeinflusst die Vermehrung und Stoffwechsellaktivität der Bakterien. Für die Propionsäurebakterien liegt der für ihr Wachstum kritische a_w -Wert um 0,95 (15, 30). Im Verlaufe der Reifung von Appenzeller fiel der a_w -Wert nicht darunter (Tabelle 5), womit eine Vermehrung dieser Bakterien, die in der Milch zum Teil in recht hohen Zahlen vorhanden sein können (6), in diesem Käse möglich ist (Tabelle 1). Aufgrund dieser Tatsache kann deshalb eine geringe Propionsäuregärung nicht ausgeschlossen werden, was sich auch im Anstieg des Propionsäuregehaltes ausdrückt (Tabelle 4) und was für diesen Käse als normal zu gelten scheint. Andererseits geht aus anderen Untersuchungen (25, 26) hervor, dass eine zu starke Propionsäuregärung zu Nachgärung (zu grosse Löcher, Gläs) führt.

Unter den rheologischen Parametern wurden die Eindringtiefe, die Deformation, die Kraft beim Bruch, die Druckspannung und die Rückverformung bestimmt (Tabelle 5). Die Eindringtiefe nahm leicht

Tabelle 5. Veränderungen physikalischer Parameter in Appenzeller im Verlaufe der Reifung (Medianwert unter Angabe des unteren und oberen Quartils)

Parameter	Einheit	Reifungsalter in Tagen				
		1	10	25	60	130
a_w -Wert (N=8,8,8,12,16)	Pa/Pa	0,991 0,990; 0,994	0,986 0,984; 0,991	0,982 0,978; 0,986	0,969 0,967; 0,972	0,961 0,955; 0,966
Eindringtiefe (N=25)	mm	8,1 7,3; 8,8	10,0 8,9; 11,9	10,0 8,3; 11,0	10,6 8,8; 11,8	12,1 10,9; 13,3
Deformation (N=25)	%	72,8 71,8; 73,7	74,2 72,7; 75,7	72,0 70,8; 73,2	63,7 61,8; 67,9	50,2 48,2; 55,8
Kraft beim Bruch (N=25)	N	83,1 72,1; 91,2	80,3 62,1; 92,4	63,3 53,8; 72,5	38,2 33,5; 45,3	22,2 20,0; 26,4
Druckspannung (N=25)	N	8,4 7,6; 9,9	8,1 7,0; 10,0	9,1 7,9; 10,3	10,3 8,5; 11,6	11,8 10,3; 14,8
Rückverformung (N=25)	%	68,4 67,9; 69,6	64,9 63,7; 67,3	63,0 61,5; 65,6	61,2 60,1; 62,7	58,2 57,2; 59,2
Farbe L (N=16,18,18,14,13)		79,1 78,3; 80,8	71,3 70,9; 73,8	68,8 67,1; 70,1	68,9 67,8; 70,7	72,2 70,3; 73,1
Farbe a (N=16,18,18,14,13)		-1,3 -1,4; -1,1	-1,3 -1,4; -1,1	-1,3 -1,4; -1,0	-1,3 -1,5; -1,1	-1,0 -1,1; -1,0
Farbe b (N=16,18,18,14,13)		20,2 17,5; 21,1	20,4 17,8; 21,1	20,3 17,9; 21,2	20,0 17,5; 20,4	21,0 18,6; 21,4

zu, was auf Veränderungen in der Festigkeit und Brüchigkeit des Teiges zurückzuführen ist. Die Deformation beim Stauchbruch nahm während den ersten 10 Tagen leicht zu, um anschliessend stetig abzunehmen. Die Zunahme lässt sich mit dem Zusammenwachsen der Bruchkörner erklären, die anschliessende Abnahme mit dem Proteinabbau. Mit der Druckspannung wird die Festigkeit des Teiges beschrieben. Diese stieg im Verlaufe der Reifung stetig an. Dagegen nahm die Rückverformung in den ersten 10 Tagen stärker ab als im Verlaufe der weiteren Reifung. Diese Resultate zeigen insgesamt auf, dass der Teig während der Reifung fester und kürzer wird sowie an Elastizität verliert, und bestätigen die von Eberhard (4) an 15 Appenzeller festgestellten Ergebnisse. In der Untersuchung der Appenzeller ohne und mit Nachgärung (26) unterschieden sich diese Käse statistisch signifikant in der Deformation (48,8 gegenüber 44,3 %), im Kraft beim Bruch (2,09 gegenüber 1,98 kp) und in der Rückverformung (56,9 gegenüber 56,1 %). Gegenüber den Käsen ohne Nachgärung waren die hier ermittelten Werte für diese Parameter im reifen Zustande etwas erhöht.

Im Verlaufe der Reifung nimmt die Helligkeit (Farbe L) des Appenzellers ab und erhöht sich gegen das Ende der Reifung auf den Wert des 10 Tage alten Käses (Tabelle 5). Der Grün- (a-Farbe) wie auch der Gelbanteil (b-Farbe) veränderten sich erst nach dem 60. Tage der Reifung. Käse mit Nachgärung unterschieden sich in

der Helligkeit und im Grünanteil signifikant von den Käsen ohne Nachgärung (26).

4. Schlussfolgerung

Die Resultate der untersuchten Käse aus insgesamt 26 Käsereien zeigten in verschiedenen Parametern eine weite Variationsbreite. Dies erstaunt wenig, da es sich beim Appenzeller um einen Käse aus roher Milch, der bei einer tiefen Brenntemperatur fabriziert wurde, handelt. Dazu beitragen dürften die mikrobiologische Qualität der verarbeiteten Rohmilch, die Milchbehandlung, die Milchsäurebakterienkulturen und die Behandlung während der Reifung. Bei einem solchen Käse ist der Einfluss der Rohmilchflora auf das gesamte Gärgeschehen nicht zu unterschätzen. Nach Gallmann et al. (7) kann sich die Fremdflora in Halbhartkäsen aus Rohmilch massiv vermehren, wie er dies in seinen Untersuchungen zur Reifung von Walliser Raclette aus Rohmilch nachgewiesen hat. Gegenüber Käsen aus pasteurisierter Milch trägt die Fremdflora während der Reifung zu einer breiten Streuung der Resultate bei.

Die in dieser Untersuchung erhaltenen Resultate der verschiedenen Analysen unterscheiden sich nicht allzu stark von den bei den Walliser Raclette (18) ermittelten Werten, deutlicher hingegen von den Werten des Sbrinz (22) und Gruyères (27). Sicher spielen dabei die sortenspe-

zifischen Fabrikationsbedingungen eine Rolle, die sich unter anderem in relativ hohen pH-Werten, hohen Wassergehalten und hohen Wasseraktivitäten ausdrücken. Beim Appenzeller kommt noch hinzu, dass er während der Reifung regelmässig mit Sulz behandelt wird, womit vor allem der Geschmack des Käses beeinflusst werden könnte.

Auf Grund der Tatsache, dass 6 der während der Reifung verfolgten 32 Käse infolge Qualitätsmängel (Nachgärung, Vielsatz oder Geschmacksfehler) nicht als typische Appenzeller bezeichnet werden konnten, lassen sich aus dieser Arbeit für die Fabrikation von Appenzeller wie schon beim Walliser Raclette folgende Empfehlungen ableiten:

- die Begleitflora in der Fabrikationsmilch sollte möglichst tief gehalten werden;
- das Wachstum dieser Mikroorganismen ist durch eine genügende Säuerung, die aus dem Einsatz angepasster Kulturen resultiert, zu hemmen;

- eine geringe Propionsäuregärung scheint in qualitativ gutem Käse die Regel zu sein und dem typischen Geschmack nicht abträglich zu sein. Eine zu intensive Propionsäuregärung führt aber zu Nachgärung (25, 26). Die diese Gärung beeinflussenden Faktoren wie Kupfer- und Salzgehalt sowie Milchsäurebakterien müssen deshalb beachtet werden;

- mit der Schmierebehandlung und einem optimalen Kellerklima wird ein Austrocknen der Käse verhindert.

Mit diesen Daten über den Reifungsverlauf von qualitativ gutem Appenzeller wurde den Organen der Beratung eine Grundlage für die Qualitätssicherung dieses Käses zur Verfügung gestellt.

Dank

Den Käsern und der Geschäftsstelle für Appenzeller Käse in St.Gallen danken wir für die erhaltene Unterstützung. Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, die an der Organisation und den Untersuchungen beteiligt waren, sind wir zu Dank verpflichtet.

5. Literatur

- 1 BLANC, B., RÜEGG, M., BAER, A., CASEY, M., LUKESCH, A.: Vergleichende Untersuchungen von Appenzellerkäsen mit und ohne Nachgärung. II. Biochemischer und physikalisch-chemischer Vergleich. Schweiz. Milchw. Forschung **11**, 22-27 (1982)
- 2 BOSSET, J.O., RÜEGG, M., BLANC, B.: La couleur du fromage et sa mesure: essai de détermination par photométrie de réflexion. Schweiz. Milchw. Forschung **6**, 1-6 (1977)
- 3 BÜTIKOFER, U., FUCHS, D., HURNI, D., BOSSET, J.O.: Beitrag zur Bestimmung biogener Amine in Käse. Vergleich einer verbesserten HPLC mit einer IC-Methode und Anwendung bei verschiedenen Käsesorten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 120-133 (1990)
- 4 EBERHARD, P.: Rheologische Eigenschaften ausgewählter Käsesorten. Dissertation ETH Zürich Nr. 7836 (1985)
- 5 EBERHARD, P., FLÜCKIGER, E., PUHAN, Z.: Rheologische Eigenschaften ausgewählter Käsesorten. 2. Appenzeller und Tilsiter Käse. Schweiz. Milchw. Forschung **15**, 97-102 (1986)
- 6 FORSTER, I., GRAND, M., GLÄTTLI, H.: Mikrobiologische Qualität der Rohmilch in verschiedenen Regionen der Schweiz. Schweiz. Milchw. Forschung **16**, 79-83 (1987)
- 7 GALLMANN, P., SCHÄR, H., PUHAN, Z.: Einfluss der Verarbeitung roher bzw. pasteurisierter Milch auf die Qualität von Raclette-Käse. Schweiz. Milchw. Forschung **12**, 23-19 (1983)
- 8 KELLER, Sonja, PUHAN, Z.: Entsäuerung der Käse mit Schmiere am Beispiel des Tilsiters. Schweiz. Milchw. Forschung **14**, 3-11 (2) (1985)
- 9 LAVANCHY, P., BÜHLMANN, C.: Valeurs normales de certains paramètres importants du métabolisme pour des fromages fabriqués en Suisse. Schweiz. Milchw. Forschung **12**, 3-12 (1983)
- 10 LAVANCHY, P., BÜHLMANN, C., STEIGER, G.: Détermination des amines biogènes de quelques fromages fabriqués en Suisse. Schweiz. Milchw. Forschung **14**, 3-12 (3) (1985)
- 11 NN: Verordnung über die Bezeichnungen von Schweizer Käse vom 10. Dezember 1981 (SR 817.141). Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern (1981)
- 12 NN: Milchstatistik der Schweiz. Statistische Schriften des Schweiz. Bauernsekretariates, Brugg, Nr. 162 (1991)
- 13 RITTER, W., HÄNNI, H.: Die Anwendung der Gaschromatographie in der Milchwirtschaft. I. Der Nachweis und die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Milchprodukten und Kulturen. Milchwissenschaft **15**, 296-302 (1960)
- 14 RÜEGG, M.: Water in dairy products related to quality, with special reference to cheese. In Properties of water in foods (Eds. Simatos, D., Multon, J.L.) M.Nijhoff Publ., Dordrecht, 603-625 (1985)
- 15 RÜEGG, M., GLÄTTLI, H., BLANC, B.: Einfluss der Wasseraktivität auf Vermehrung und Stoffwechsel von Propionsäurebakterien. Schweiz. Milchw. Forschung **5**, 119-122 (1976)
- 16 RÜEGG, M., MOOR, U.: The size distribution and shape of curd granules in traditional Swiss hard and semi-hard cheeses. Food Microstructure **6**, 35-46 (1987)
- 17 RÜEGG, M., MOOR, U.: Erweichungs- und Tropfpunkttemperaturen verschiedener Halbhart- und Hartkäse. Schweiz. Milchw. Forschung **17**, 69-73 (1988)
- 18 SCHÄR, H., GLÄTTLI, H., NICK, B., SIEBER, R., STEIGER, G.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf guter Walliser Raclettekäse. Schweiz. Milchw. Forschung **21**, 63-69 (1992)
- 19 SIEBER, R., BILIC, N.: Ueber die Bildung der biogenen Amine in Käse. Schweiz. landwirt. Forsch. **32**, 33-58 (1992)
- 20 SIEBER, R., COLLOMB, M., LAVANCHY, P., STEIGER, G.: Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung schweizerischer konsumreifer Emmentaler, Greyzerzer, Sbrinz, Appenzeller und Tilsiter. Schweiz. Milchw. Forschung **17**, 109-116 (1988)
- 21 SIEBER, R., LAVANCHY, P.: Gehalt an biogenen Aminen in Milchprodukten und in Käse. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 82-105 (1990)
- 22 SOLLBERGER, H., GLÄTTLI, H., NICK, B., RÜEGG, M., SIEBER, R., STEIGER, G.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf guter Sbrinkäse. Schweiz. Milchw. Forschung **20**, 63-69 (1991)
- 23 STEFFEN, Chr.: Enzymatische Bestimmungsmethoden zur Erfassung der Gärungsvorgänge in der milchwirtschaftlichen Technologie. Lebensm.-Wiss. u. -Technol. **8**, 1-6 (1975)
- 24 STEFFEN, Chr.: Die Käseforschung im Dienste der Qualitätsförderung der Emmentaler-, Tilsiter- und Appenzellerkäserei. Schweiz. Milchztg. **108**, 579-580 (1982)
- 25 STEFFEN, Chr., GLÄTTLI, H., NICK, B.: Vergleichende Untersuchungen von Käsen mit und ohne Nachgärung. III. Bakteriologische und enzymatische Untersuchungen. Schweiz. Milchw. Forschung **8**, 19-26 (1979)
- 26 STEFFEN, Chr., GLÄTTLI, H., STEIGER, G., FLÜCKIGER, E., BÜHLMANN, C., LAVANCHY, P., NICK, B., SCHNIDER, J., RENTSCH, F.: Vergleichende Untersuchungen von Appenzellerkäsen mit und ohne Nachgärung (bakteriologische, biochemi-

- sche, chemische und rheologische Analysen). Schweiz. Milch. Forschung **10**, 51-58 (1981)
- 27 STEFFEN, Chr., RENTSCH, F., NICK, B., STEIGER, G., SIEBER, R., GLÄTTLI, H., EBERHARD, P.: Reifungsverlauf in qualitativ gutem Gruyère. Landwirtschaft Schweiz **5**, 209-215 (1992)
- 28 STEFFEN, Chr., SCHÄR, H., EBERHARD, P., GLÄTTLI, H., NICK, B., STEIGER, G., SIEBER, R.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf von qualitativ gutem Käse: Tilsiter aus Rohmilch. Schweiz. Milchwirt. Forschung **22**, 46-51 (1993)
- 29 STEIGER, G., FLÜCKIGER, E.: Vergleichende Untersuchungen in Emmentalerkäse mit und ohne Nachgärung. V. Chemische und physikalische Untersuchungen. Schweiz. Milch. Forschung **8**, 39-43 (1979)
- 30 STREIT, K., RÜEGG, M., BLANC, B.: Beeinflussung des Wachstums von Milchsäure- und Propionsäure-Bakterien durch die Wasseraktivität in Abhängigkeit des Zusatzes zum Nährmedium. Milchwissenschaft **34**, 459-462 (1979)
- 31 ZOLLIKOFER, E.: Chemisch-bakteriologische Studien über die Reifungsvorgänge im Appenzeller-Räskäse. Schweiz. Milchztg. **68**, 123-124 (1942)
- 32 ZOLLIKOFER, E., SCHMID, A.: Der Gehalt an freien Aminosäuren in einigen schweizerischen Hartkäsesorten. XIV. Int. Milch. Kongr. **2**, 663-669 (1956)

Résumé

Analyses de fromages d'Appenzell de bonne qualité au cours de la maturation

STEFFEN, Chr., SCHÄR, H., EBERHARD, P., GLÄTTLI, H., NICK, B., STEIGER, G., SIEBER, R.

Schweiz. Milch. Forschung **22**, 39-45 (1993)
Le cours de la maturation de fromages d'Appenzell de bonne qualité a été suivi systématiquement. Des échantillons ont été prélevés le jour suivant la fabrication des fromages ainsi qu'après 10, 25, 60 et 130 jours. Des paramètres microbiologiques, enzymatiques, chimiques, physiques et rhéologiques ont été soumis à des analyses répétées. Cette étude a permis d'obtenir pour la première fois des résultats d'analyses des mêmes fromages d'Appenzell pendant leur maturation. Dans le fromage mûr l'acide lactique total tomba à environ 50 mmol/kg. L'azote hydrosoluble atteignit 1 mol/kg et la somme des acides aminés libres 30 g/kg. Pendant la maturation on a pu constater une légère fermentation propionique.

Summary

Analyses of Appenzell cheese of good quality during ripening

STEFFEN, Chr., SCHÄR, H., EBERHARD, P., GLÄTTLI, H., NICK, B., STEIGER, G., SIEBER, R.

Schweiz. Milch. Forschung **22**, 39-45 (1993)
The changes of Appenzell cheeses of good quality were followed during ripening. Samples were taken after 1, 10, 25, 60 and 130 days and analyzed for

microbiological, enzymatic, chemical, physical and rheological parameters. This are the first ever carried out systematic analyses of Appenzell cheese. In ripened cheese total lactic acid fell to approximately 50 mmol/kg. Watersoluble nitrogen reached 1 mol/kg and the sum of free amino acids was 30 g/kg. During ripening a low level of propionic acid fermentation was observed.

