



Hoher Ammoniakgehalt verzögert Schmierebildung beim Käse

Hans-Peter BACHMANN, Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft (FAM), Liebefeld, CH-3003 Bern

Ammoniak ist ein natürlicher Bestandteil in der Atmosphäre von Kellern mit schmieregereiften Käsen. In der Praxis gibt es beim Ammoniakgehalt grosse Unterschiede. In einer weiteren Forschungsarbeit der FAM konnte gezeigt werden, dass ein hoher Ammoniakgehalt in der Kellerluft das Wachstum der Schmiereflora auf der Käseoberfläche verzögert.

Ammoniak entsteht bei der Käseerzeugung natürlicherweise aus dem Proteinabbau (Proteolyse). Falls bei den freigesetzten Aminosäuren zusätzlich die Aminogruppe abgespalten wird, entstehen daraus Ammoniak (NH_3) und eine organische Säure (Abb. 1). Ammoniak ist gasförmig, hat einen stechenden Geruch und eine träntreibende Wirkung. Alle, die schon einmal in einem Keller waren, in dem Käse mit einer geschmierten Oberfläche reifen, können dies bestätigen.

Ammoniak beschleunigt die Käseerzeugung

In einem ersten Versuch (Bachmann 1996) konnte gezeigt werden, dass ein höherer Ammoniakgehalt den pH-Wert-Anstieg im Käse vergrössert, die Migration von Milchsäure und Kalzium Richtung Käseoberfläche beschleunigt, die Proteolyse verstärkt, die Festigkeit des Käseteiges erhöht und das Risiko des Auftretens negativer sensorischer Wahrnehmungen (bitter, brennend, stechend) steigert. Aus diesen Feststellungen wurde gefolgert, dass die beschleunigte Käseerzeugung in Kellern mit einem hohen Ammoniakgehalt in erster Linie ein chemischer Effekt ist, als Folge des höheren pH-Wertes im Käse. Die beschleunigte Käseerzeugung hat den Vorteil, dass die Konsumreife eher erreicht wird. Umgekehrt ist aber die Haltbarkeit kürzer, das heisst die sensorische Qualität der Käse fällt nach dem Optimum rascher ab. Bei diesem Versuch waren die Käse bereits drei Monate alt, als sie in die Reifungsschränke mit dem unterschiedlichen Ammoniakgehalt gelegt wurden.

Für die weitere Versuchstätigkeit im Bereich des Ammoniaks stand deshalb folgende Fragestellung im Zentrum:

Welchen Einfluss hat ein erhöhter Ammoniakgehalt, wenn die Käse bereits nach dem Salzbad in einen Keller mit hohem Ammoniakgehalt verlegt werden?

In der verfügbaren Literatur finden sich nur wenig Angaben über den Einfluss von Ammoniak auf die Schmierebildung.

Wenig Angaben in der Literatur

Höhere Luftfeuchtigkeit und höhere Temperatur im Keller verstärken das Schmierewachstum und dadurch die Ammoniaksynthese. Ammoniak diffundiert in der Folge in den Käseteig und bewirkt dadurch einen Anstieg des pH-Wertes, was zu einer Beschleunigung der Proteolyse und somit der Geschmacksbildung führt (Gross 1989). Die intensivere Proteolyse und die verstärkte Migration des Kalzi-

ums Richtung Käserinde (zusammen mit der Milchsäure; Ausgleich pH-Gradient) können zu einem kürzeren festeren Käseteig führen (Berdague *et al.* 1987; Karahadian und Lindsay 1987).

Zwei gleichgelagerte Untersuchungen (Anonymus 1983 und 1986) überprüften den Einfluss des Ammoniaks auf den Reifungsverlauf des Comté Käses und fanden teilweise widersprüchliche Ergebnisse, ohne dass die Autoren dafür eine Erklärung fanden.

Erfahrungen aus der Käseerzeugung

Bei einem Vergleich in vier verschiedenen Gruyère-Käselagern wurden zwischen 30 und 100 ppm Ammoniak in der Atmosphäre bestimmt (Menoud *et al.* 1994). Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ammoniakgehalt und der Käseerzeugung konnte, trotz identischen Käsen, nicht hergestellt werden, da sich die Keller auch noch in anderen wichtigen Parametern (Temperatur, Feuchtigkeit, Käsepflege) deutlich unterschieden.

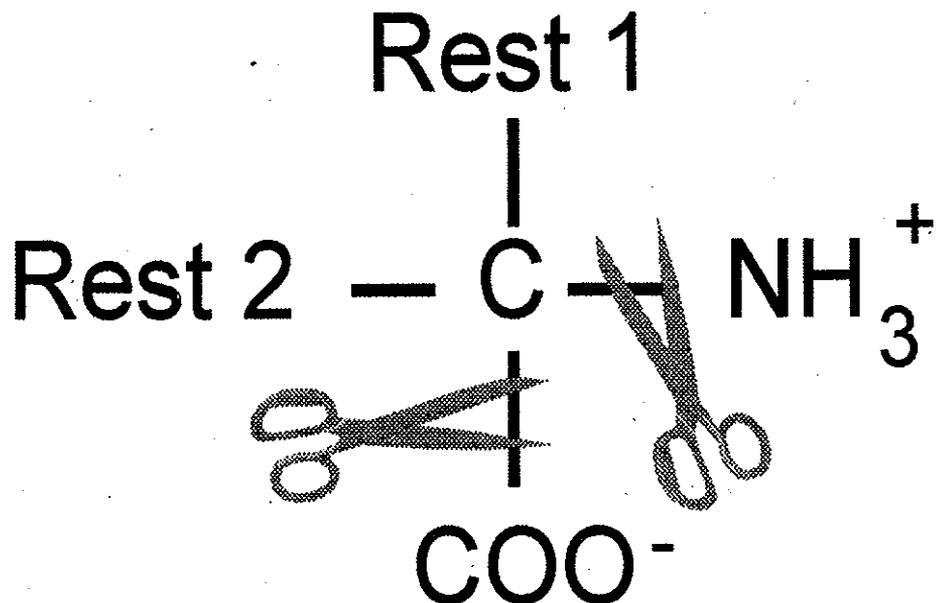


Abb. 1. Abbau einer Aminosäure zu einer organischen Säure und Ammoniak beziehungsweise zu einem Amin und Kohlendioxid.

Der FAM sind einige Beratungsfälle bekannt, bei denen mit grosser Wahrscheinlichkeit ein zu hoher Ammoniakgehalt in der Kelleratmosphäre zu Qualitätsproblemen (Teigverfärbungen) führte. Eine Erhöhung der Frischluftzufuhr erwies sich in diesen Fällen als erfolgreiche Lösung.

Unterschiedliche Reifung identischer Käse

Von vier Appenzeller-Käsereien wurden je vier Laibe der gleichen Fabrikationscharge direkt nach dem Salzbad an die FAM transportiert, zu gleichen Teilen auf die beiden Klimaschränke (Abb. 2) verteilt und während drei Monaten weitergereift. Der Ammoniakgehalt wurde wie folgt eingestellt:

- Schrank 1: Keine Ammoniakzufuhr, natürlicher Gehalt;
- Schrank 2: Kontinuierliche Ammoniakzufuhr auf eine Konzentration von 50 ppm. Dies entspricht dem oberen MAK-Wert (Kurzzeitgrenzwert). Der MAK-

Wert definiert die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration.

Die andern Parameter wurden standardisiert:

- Temperatur: $14 \pm 0,2$ °C;
- rel. Feuchte: 94 ± 2 % (je nach Käsoberfläche).

Käsepflege: 3 x wöchentlich Schmierer und Rochade innerhalb der Schränke (= Massnahme gegen Konzentrationsgefälle von Ammoniak).

Für den Versuchsaufbau wurde ein 2³-Experiment gewählt (vgl. Kasten).

Die Proben aus den 90 Tagen alten Käsen waren wie folgt lokalisiert:

- Randzone: Vertikalprobe, beidseitig je 1/8 der Laibhöhe direkt unter der Rinde, vermischt in derselben Probe.
- Mittelzone: Vertikalprobe von maximal 1/2 der Käsehöhe.

Trotz zwischenzeitlichen Problemen mit der Mess-Sonde verlief der Versuch gemäss Programm. Die angestrebten 50 ppm Ammoniak konnten erreicht werden. Im Schrank ohne Ammoniak-Zu-

fuhr lag der durchschnittliche Gehalt bei etwa 10 ppm.

Optisch erkennbare Unterschiede

Die Schmiere bildete sich auf den Käsen im Klimaschrank mit Ammoniak-Zufuhr zeitlich verzögert. Während der gesamten Reifung waren diese Käse heller, gelber und hatten - optisch gut erkennbar - weniger Schmiere angesetzt. Im Unterschied dazu waren die Käse, die im Schrank ohne Ammoniak-Zufuhr lagen, deutlich röter und die Schmiere kräftiger.

Die optisch beobachtete Hemmwirkung von Ammoniak auf die Schimmelbildung konnte auch analytisch bestätigt werden (Tab. 1). Die für die helle Färbung der Ammoniak-Käse verantwortlichen Bakterien waren sowohl nach 30 (gelbe Pigmentbildner), als auch nach 90 Tagen (gelbe und orange Pigmentbildner) in grosser Zahl vorhanden.

Ammoniak beschleunigt Käsereifung

Der höhere Ammoniakgehalt führte zu einem rascheren Anstieg des pH-Wertes auf der Käsoberfläche (Abb. 3).

Der Milchsäuregehalt war vor allem von der Käserei abhängig (Resultate nicht präsentiert). Die beim ersten Versuch (Bachmann 1996) hypothetisch vermutete Diffusion der Milchsäure (entgegen dem pH-Gradienten) an die Käsoberfläche konnte mit diesem Versuch statistisch belegt werden.

Die Käserei hat erwartungsgemäss einen hochsignifikanten Einfluss auf die Proteolyse. Bei der Wirkung von Ammoniak muss zwischen wasserlöslichem (WLN) und Nicht-Protein-Stickstoff (NPN) differenziert werden (Tab. 2):

- Ein höherer Ammoniakgehalt verstärkt die Proteolyse in die Breite markant - und dies sowohl im Rand, wie auch in der Mitte. Da Ammoniak kaum zur Bildung wesentlicher Mengen von Proteasen führt, darf davon ausgegangen werden, dass der höhere pH-Wert die Aktivität der vorhandenen Proteasen fördert.

- Im Unterschied zum WLN war die Wirkung von Ammoniak auf den NPN entweder sehr klein (Rand) oder aber in der umgekehrten Richtung (Mitte).

Wie beim ersten Versuch konnte auch beim vorliegenden Versuch das Hineindiffundieren des Ammoniaks in den Käse ebenfalls analytisch bestätigt werden. Inse-

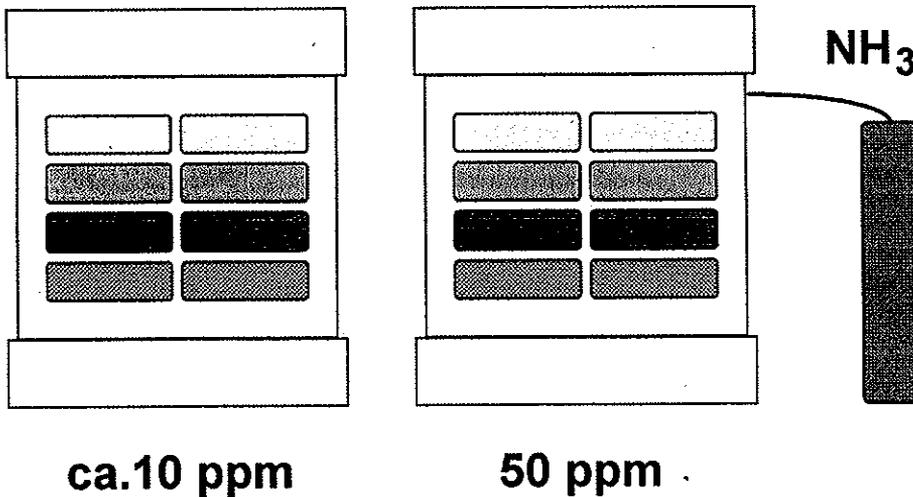


Abb. 2. Die Käse wurden in zwei identischen Klimaschränken gereift, wobei in einem Schrank der Ammoniakgehalt auf 50 ppm eingestellt wurde.

Experimental Design: 2³-Experiment

- 1. Faktor (2 Stufen): Ammoniak (ca. 10 ppm / 50 ppm)
- 2. + 3. Faktor (4 Stufen): Käserei (A / B / C / D)
- 2 Wiederholungen

Einheitsnummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Käserei	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C	D	D	D	D
Ammoniak	10	10	50	50	10	10	50	50	10	10	50	50	10	10	50	50
Wiederholung	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1

Die Randomisierung war gewährleistet, da die Käsebezeichnung (Einheitsnummern) von 1-4, 5-8, 9-12, 13-16 zufällig war.

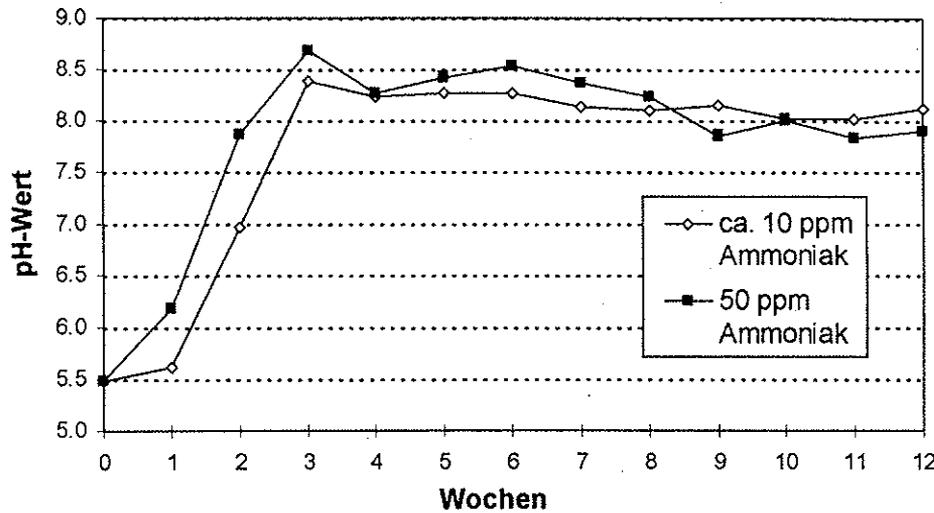


Abb. 3. Einfluss von Ammoniak auf den pH-Wert der Käseoberfläche.

Tab. 1. Mikrobiologische Zusammensetzung der Schmiere nach 30 und 90 Tagen (Durchschnittsproben)

Keimgruppen [log KbE/g]	Schmiere 30 Tage		Schmiere 90 Tage	
	ca. 10 ppm Ammoniak	50 ppm Ammoniak	ca. 10 ppm Ammoniak	50 ppm Ammoniak
aerobe mesophile Keime	n.b.	n.b.	10,9	10,4
Hefen	7,2	6,1	< 3	< 3
Schimmel	7,2	5,3	7,7	7,6
<i>Brevibacterium linens</i>	< 2	< 2	< 2	< 2
gelbe Pigmentbildner	7,7	9,0	5,0	9,2
orange Pigmentbildner	< 2	< 2	5,6	9,0

KbE: Kolonienbildende Einheiten

Tab. 2. Proteolyse im 90-tägigen Käse (Mittelwerte, Varianzanalyse und t-Test)

Faktoren	Stufen	N	Prüfmerkmale							
			TN [mmol/kg]		WLN [% von TN]		NPN [% v. WLN]		Ammonium [mmol/kg]	
			Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte
Käserei	A	4	2,92	2,85	34,8	30,5	47,2	53,3	51	54
	B	4	3,03	2,94	30,1	29,3	54,0	60,0	60	60
	C	4	3,00	2,89	36,0	30,1	47,6	59,5	58	55
	D	4	2,89	2,86	34,3	30,0	54,9	65,2	72	68
Ammoniak	ca. 10 ppm	8	2,92	2,82	31,5	28,4	50,8	61,7	38	37
	50 ppm	8	3,00	2,95	36,1	31,6	51,1	57,3	82	82
Varianzanalyse	Käserei		**	*	***	**	***	***	***	***
	Ammoniak		*	***	***	***	-	***	***	***
	Käserei*Ammoniak		-	*	-	***	**	*	***	**
	Block		-	-	-	-	-	-	-	-
Mittelw.-Vergl. Rand-Mitte (t-Test)			*		***		***		-	

TN Total-Stickstoff
 WLN Wasserlöslicher Stickstoff
 NPN Nicht-Protein-Stickstoff

* signifikanter Effekt ($p \leq 0,05$)
 ** signifikanter Effekt ($p \leq 0,01$)
 *** signifikanter Effekt ($p \leq 0,001$)
 - kein signifikanter Effekt ($p > 0,05$)

samt waren die Ammoniak-Gehalte deutlich tiefer als im ersten Versuch (112 bzw. 136 ppm), was mit dem unterschiedlichen Reifegrad der Käse (3 statt 6 Monate) erklärt werden kann. Dies unterstreicht das grosse Potential für die Bildung von Ammoniak während der Proteolyse im Käse. Ein höherer Ammoniak-Gehalt bewirkte

eine insgesamt deutlich gesteigerte Bildung von flüchtigen Fettsäuren im Käse (Tab. 3). Es ist unklar welche Mikroorganismen dafür verantwortlich zeichnen, da bei den im Käseteig untersuchten Keimgruppen keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Da die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren in der

Mitte höher ist als im Rand, ist es auch unwahrscheinlich, dass die Schmiereflora allein verantwortlich ist.

Die Gehalte bei den flüchtigen Fettsäuren sind insgesamt noch tief, was in Anbetracht des Alters der Käse von erst drei Monaten nicht überrascht. Dennoch finden sich einige interessante Unterschiede. Ein höherer Ammoniak-Gehalt führte zu wesentlich mehr iso-Valeriansäure und zu wesentlich weniger iso-Caprönsäure, wobei beide proteolytischen Ursprungs sind. Dies unterstreicht die Feststellung, dass Ammoniak nicht zu einer generellen Steigerung der Proteolyse führt, sondern, dass (pH-bedingt?) bei den verschiedenen Prüfmerkmalen differenziert werden muss.

Da der Kalziumgehalt (Resultate nicht präsentiert) bei den Käsen, die im Klimaschrank mit 50 ppm Ammoniak reiften, in der Mitte des Käseteiges signifikant tiefer lag, darf die Feststellung aus dem ersten Versuch, wonach Kalzium zusammen mit der Milchsäure an die Käseoberfläche diffundiert, als bestätigt bezeichnet werden.

Signifikante Unterschiede auch bei der Qualität

Der höhere Ammoniak-Gehalt führte dazu, dass die Käse nach drei Monaten als reifer beurteilt wurden, obschon die Schmiere weniger gut gewachsen war (Tab. 4). Dies unterstreicht den Befund aus dem ersten Versuch, wonach Ammoniak die Reifung chemisch zu beschleunigen vermag. Der intensivere Geschmack wurde von einzelnen Experten deutlich negativ beurteilt, andere Experten hingegen bewerteten positiv. Die Käse waren auch etwas fester, wobei beim Teig allgemein der Einfluss der Käserei grösser war als der Einfluss des Ammoniakes. Dieser Befund konnte mit rheologischen Messungen (Resultate nicht präsentiert) bestätigt werden.

Folgerungen für die Praxis

Wenn die Käse nach dem Salzbad direkt in einen Keller mit einem hohen Ammoniak-Gehalt verlegt werden, kann es in Folge einer zeitlich verzögerten Schmierebildung zu Qualitätsmängeln bei der Käseoberfläche kommen.

In solchen Fällen empfiehlt es sich, die Käsereifung in zwei Phasen zu unterteilen: Anschmieren in einem ersten Keller (wenig Ammoniak) und

Tab. 3. Ausgewählte flüchtige Fettsäuren (fl.FS) im 90-tägigen Käse (Mittelwerte, Varianzanalyse und t-Test)

Faktoren	Stufen	N	Prüfmerkmale							
			Total fl.FS [mmol/kg]		Acetat [mmol/kg]		i-Valeriat [mmol/kg]		i-Capronat [mmol/kg]	
			Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte
Käserei	A	4	21,9	26,3	17,8	21,8	0,7	0,6	0,1	0,1
	B	4	28,8	33,6	22,5	27,4	0,6	0,4	0,2	0,1
	C	4	29,1	28,4	19,8	22,6	0,5	0,3	0,5	0,1
	D	4	30,5	33,1	24,5	27,6	0,9	0,6	0,4	0,1
Ammoniak	ca.10 ppm	8	19,4	21,9	13,8	16,7	0,3	0,2	0,5	0,2
	50 ppm	8	35,8	38,8	28,4	33,0	1,0	0,8	0,1	0,0
Varianzanalyse	Käserei		**	**	**	***	-	*	**	-
	Ammoniak		***	***	***	***	***	***	***	***
	Käserei*Ammoniak		-	*	**	**	-	*	**	-
	Block		-	-	-	-	-	-	-	-
Mittelw.-Vergl. Rand-Mitte (t-Test)							*			

Tab. 4. Organoleptische Beurteilung (Mittelwerte, Varianzanalyse und t-Test)

Faktoren	Stufen	N	Prüfmerkmale					
			Festigkeit ¹⁾		Teiglänge ²⁾		Reifegrad ³⁾	
			Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte
Käserei	A	4	4,7	4,9	6,1	6,3	5,5	5,1
	B	4	5,4	5,6	4,4	5,1	5,3	5,1
	C	4	5,1	5,0	5,0	5,4	5,4	5,3
	D	4	4,7	5,1	4,5	4,9	5,9	5,5
Ammoniak	ca.10 ppm	8	4,8	5,0	5,1	5,4	5,4	5,0
	50 ppm	8	5,1	5,3	4,9	5,4	5,7	5,4
Varianzanalyse	Käserei		*	*	***	***	-	**
	Ammoniak		*	*	-	-	*	***
	Käserei*Ammoniak		*	-	-	**	*	**
	Block		-	-	-	**	-	-
Mittelw.-Vergl. Rand-Mitte (t-Test)								

1) Festigkeit: Note 2-8 (2 = sehr weich, 5 = normal, 8 = sehr fest)
 2) Teiglänge: Note 2-8 (2 = sehr weich, 5 = normal, 8 = sehr fest)
 3) Reifegrad: Note 2-8 (2 = fad, leer, 5 = normal, 8 = sehr reif)

■ Ausreifen in einem zweiten Keller (mehr Ammoniak).

Die Gefahr der Schimmelbildung muss mit der Käsepflege eingedämmt werden. Der Ammoniak-Gehalt beeinflusst auch die Qualität der Schmiere: hohe Konzentrationen führen zu einer feinen Schmiere, was bei vorverpackt verkauften Käsen erwünscht ist (wenig Abfall). Umgekehrt ist die Schmiere bei Käsen, die bei einem tiefen Ammoniak-Gehalt reifen, röter und kräftiger, was bei vielen Käsen, die im Offenverkauf angeboten werden, als Markenzeichen gilt.

Weitere Versuche sind geplant

Für die weitere Versuchstätigkeit im Bereich des Ammoniaks stehen folgende Fragestellungen im Zentrum:

■ Welchen Einfluss hat Ammoniak auf das Wachstum pathogener Keime (Liste-

ria monocytogenes) auf der Käsoberfläche?

■ Welche Bedeutung hat der Ammoniak-Gehalt bei nicht schmiergereiften (foliengereiften) Käsen?

■ Kann die Käsereifung mittels des Ammoniak-Gehaltes direkt gesteuert werden?

LITERATUR

Anonymus, 1983. Influence de l'ammoniac dans l'atmosphère de cave chaude sur l'affinage du Comté. Inst. Technique Gruyère, Etude SS 83 / 01 / E.

Anonymus, 1986. Influence de l'ammoniac dans l'atmosphère de cave chaude sur l'affinage du Comté. Inst. Technique Gruyère, Etude SS 86 / 05 / C.

Bachmann H.P., 1996. Schnellere Käsereifung in Kellern mit hohem Ammoniakgehalt. *Agrarforschung* 3 (8) 357-360.

Bachmann H.P. und Suard Cl., 1996. Bestimmung des Einflusses von Ammoniak auf den Geschmack

schmiergereifter Käse. Interner Bericht der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft 10.

Berdague J.L., Grappin R. et Duboz G., 1987. Affinage et qualité du Gruyère de Comté. II. Influence de l'affinage sur l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des fromages. *Le Lait* 67 (2) 237-247.

Gross R., 1989. Probleme bei der Herstellung von Qualitätskäse in Frankreich. *Deutsche Milchwirtschaft* 18, 572-574.

Karahadian R. and Lindsay R.C., 1987. Integrated roles of lactate, ammonia, and calcium in texture development of mold surface-ripened cheese. *J.Dairy Sci.* 70, 909-918.

Menoud J.L. et Pauchard J.P., 1994. Influence des conditions d'affinage sur la qualité du Gruyère. Interner Bericht der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft 21.

RÉSUMÉ

Teneur élevée en ammoniac: ralentissement de la formation de la morge

La moitié d'un lot d'Appenzell a été placée dans une cave avec une faible teneur en ammoniac (Æ env. 10 ppm) pour y être affinée. Quant à l'autre moitié, elle a séjourné dans une cave dans laquelle on a ajouté de l'ammoniac. La teneur en ammoniac plus élevée de la seconde cave a ralenti la croissance de la flore présente à la surface du fromage et a accéléré la montée du pH. A l'intérieur du fromage, la courbe du pH et la migration de l'acide lactique ainsi que du calcium en direction de la morge ont été accélérées et la protéolyse intensifiée. Conséquence: les fromages ont été qualifiés de mûrs après trois mois déjà, bien que la morge ne fût qu'incomplètement formée. Cette constatation étaye les résultats du premier essai, à savoir que l'ammoniac accélère la maturation des fromages. Par ailleurs, la pâte était un peu plus dure, quoique dans le cas présent l'influence sur la pâte soit plutôt à mettre sur le compte de la fromagerie que sur celui de l'ammoniac.

SUMMARY

Inhibition of the microflora on smear-ripened cheeses in cellars with a high ammonia content

Appenzeller cheese was ripened in an atmosphere with (Æ 50 ppm) or without (Æ ca. 10 ppm) the addition of ammonia. The higher ammonia content inhibited the microflora and hastened the increase in pH on the cheese surface. The diffusion of lactic acid and calcium to the cheese surface was accelerated and proteolysis was intensified. After 3 months of ripening the cheeses were judged to have more flavour and a higher consistency, even though the smear was less developed. The accelerated cheese ripening in cellars with a high ammonia content is primarily a chemical effect due to the higher pH of cheese.

KEY WORDS: Swiss cheese, ripening, ammonia, proteolysis