

Wie wirkt die Zitronensäure?

Gute Schmelzeigenschaften sind auch bei kurz gereiftem Raclettekäse wichtig. Vor allem gebundenes Kalzium lässt die Käse aber gummig werden. Lässt sich das technologisch verhindern?

MARIE-THERESE FRÖHLICH-WYDER, UELI BÜTIKOFER*. Der Kalziumgehalt spielt eine wichtige Rolle beim Schmelzen von Raclettekäse aus pasteurisierter Milch. Durch die Zugabe von Zitronensäure kann am meisten Kalzium aus der Kaseinmatrix herausgelöst werden, was sich positiv auf die Schmelzeigenschaften auswirkt (Alimenta Nr.11). Um die Frage zu beantworten, ob die pH-Absenkung oder die Komplexbildung mit Kalzium für diesen Effekt verantwortlich ist, wurde an ALP ein weiterer Versuch durchgeführt, bei dem die Wirkung verschiedener pH-senkender Massnahmen getestet wurde.

In der ALP-Versuchskäserei wurden aus je 70 l Milch Modell-Raclette (Standardrezeptur) sowie die folgenden Versuchsvarianten je zweimal fabri-

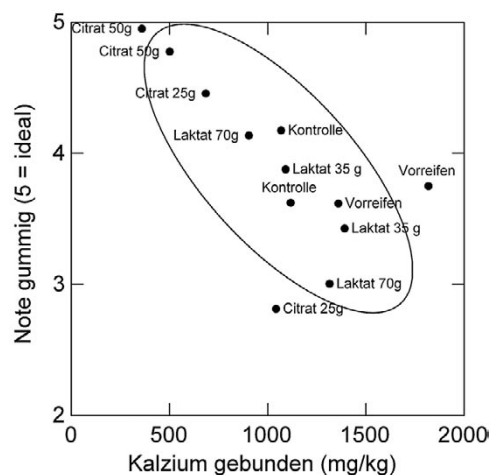


Abbildung: Zusammenhang zwischen dem gebundenen Kalzium und der Gummigkeit im Käse nach 98 Tagen ($r = -0,745$, $p < 0,05$).

Ill.: Relations entre le calcium lié et la structure caoutchouteuse du fromage après 98 jours ($r = -0,745$, $p < 0,05$).

ziert: Vorreifen der Milch mit anschliessender Pasteurisation, Zugabe unterschiedlicher Mengen an Zitronensäure (25 und 50 g) oder Milchsäure (35 und 70 g) mit dem Waschwasser. Das Vorreifen der Milch auf pH 6,4 führte zu einer Halbierung der Gerinnungsdauer. Mit der Milchsäure und der Zitronensäure wurden dieselben pH-Werte in der Molke angestrebt. Milchsäure wurde deshalb gewählt, weil diese im Vergleich zur Zitronensäure keine komplexbildenden Eigenschaften besitzt. Der Vergleich der beiden Säuren sollte die Frage beantworten, ob die Wirkung der Zitronensäure primär auf der pH-Absenkung oder auch auf der Komplexbildung mit Kalzium beruht.

Verknüpfung von pH-Verlauf und Synärese

Der Säuerungsverlauf spielt bei der Herstellung von Raclette eine zentrale Rolle zur Reduktion des Kalziumgehaltes. Durch die Senkung des pH-Wertes im Verlauf der Fabrikation wird einerseits vermehrt Kalzium aus dem Kaseinnetzwerk herausgelöst, andererseits wird dadurch auch die Synärese beschleunigt. Eine maximale Reduktion des Kalziumgehaltes im Käse ist nur dann erreichbar, wenn während der Synärese möglichst viel Kalzium in gelöster Form vorliegt und mit der Abfüll- und Pressmolke abgeführt werden kann. Die höchsten Kalziumgehalte finden sich in der Pressmolke, da zu diesem Zeitpunkt der Säuerungsverlauf im Käse bereits weit fortgeschritten ist. Ein tiefer pH-Wert beim Ausrühren begünstigt eine starke Synärese vor dem Abfüllen, was durch einen geringeren Anteil an Pressmolke kompensiert wird. Der Abtransport an gelöstem Kalzium aus dem Käse ist in diesem Fall trotz tiefem pH-Wert reduziert (fehlendes Transportmittel).

Unterschiedliche Effekte mit Milch- und Zitronensäure

Im Vergleich zur Standardfabrikation wiesen alle Varianten mit frühzeitiger Absenkung des pH-Wertes wegen der stärkeren Synärese einen tieferen Wassergehalt auf (Tabelle). Durch die Zu-

Résumé

L'acide citrique dans le fromage à raclette

Plusieurs essais menés par l'Agroscope Liebefeld-Posieux (ALP) ont montré que la teneur en calcium du fromage à raclette au lait pasteurisé joue un rôle important dans son aptitude à la fonte (v. Alimenta 11). C'est l'adjonction d'acide citrique qui permet le mieux de dissoudre le calcium de la matrice caséique, ce qui a un effet positif à la fonte. Il reste pourtant à élucider si c'est l'abaissement du pH ou la formation d'un complexe avec le calcium qui est responsable de cet effet. Des essais ont été faits dans ce sens. Dans la fromagerie d'essai de l'ALP, des charges de 70 l ont été transformées selon la recette standard et les variantes suivantes: maturation du lait suivie de la pasteurisation, adjonction d'acide citrique (25 ou 50 g) ou d'acide lactique (35 ou 70 g) avec l'eau de lavage pour obtenir la même acidité du petit-lait. La maturation du lait jusqu'à un pH de 6,4 implique la réduction de moitié du temps de coagulation.

Comparées avec la fabrication standard, toutes ces variantes avec une réduction précoce du pH montrent une teneur en eau plus faible (tab.). Par l'adjonction de 70 g d'acide lactique ou de 50 g d'acide citrique, le pH a été abaissé à 6.0 juste après la coagulation. La baisse précoce et forte du pH a entraîné l'élimination d'une bonne part du calcium avec le petit-lait. De plus, la fermentation lactique dans ces deux variantes a été légèrement freinée, c'est pourquoi la valeur du pH dans les fromages de 24 heures était légèrement plus élevée et la teneur en acide lactique plus faible. La comparaison des teneurs en calcium des fromages mûrs montre que la maturation du lait et l'adjonction d'acide lactique ont un effet plutôt négatif, la teneur en calcium est plus élevée que dans la fabrication standard, seule la variante avec 50 g d'acide citrique a permis de réduire la teneur en calcium. (ALP)

gabe von 70 g Milchsäure oder 50 g Zitronensäure wurde der pH unmittelbar nach der Bruchbereitung auf einen Wert von 6,0 abgesenkt. Die frühe und starke Absenkung des pH-Wertes führte dazu, dass ein wesentlicher Anteil an Kalzium bereits mit der Abfüllmolke abgeführt wurde. Zudem wurde die Milchsäuregärung bei diesen beiden Varianten leicht gehemmt, weshalb der pH-Wert in den 24 Stunden alten Käsen leicht erhöht und der Gehalt an Milchsäure niedriger war. Im Gegensatz dazu wurde der Kalziumgehalt in der Abfüllmolke durch das Vorreifen der Milch auf pH 6,4 nicht verändert. Der Vergleich der Kalziumgehalte in den reifen Käsen zeigt, dass sich das Vorreifen und die Zugabe von Milchsäure insgesamt nachteilig auswirkten. Im Vergleich zur Standardfabrikation wurden bei diesen Varianten erhöhte Kalziumgehalte erzielt. Dies lässt sich damit erklären, dass bei der Absenkung des pH-Wertes mittels Milchsäure einseitig die Synärese forciert wurde. Einzig die Variante mit 50 g Zitronensäure führte zu einer deutlichen Reduktion des Kalziumgehaltes im Käse. Der unterschiedliche Effekt der beiden Säuren bei vergleichbaren pH-Verhältnissen zeigt klar, dass die Komplexierung von Kalzium durch Zitronensäure eine entscheidende Rolle spielt. Auch im reifen Käse trug die Zugabe von Zitronensäure zu einem Herauslösen von Kalzium aus

Abstreichen von Raclettekäse. (Bild: zvg)

Raclage de fromage à raclette.



dem Kasein-Netzwerk bei. Im Vergleich zu den anderen Varianten war der Anteil an gebundenem Kalzium beim Einsatz von Zitronensäure deutlich reduziert (Tabelle).

Die Schmelzeigenschaften der Variante mit 50 g Zitronensäure wurden bezüglich Gummigkeit und fadenziehend am besten beurteilt (nicht signifikant). Je höher der Gehalt an gebundenem Kalzium war, desto gummiger wurden die Käse wahrgenommen (Abb.). Durch die Reduktion des totalen und des gebundenen Kalziums wurden die Schmelzeigenschaften deutlich verbessert.

Rechtliche Situation

Gemäss den gesetzlichen Bestimmungen ist der Einsatz von Zitronensäure als Zusatzstoff einzig bei der Herstellung von ungerieftem Käse zulässig. Gemäss Art. 37 Abs. 1 Bst. b der Verordnung über Lebensmittel tierischer Herkunft ist der Einsatz von Verarbeitungshilfsstoffen in der Käseherstellung erlaubt. Verarbeitungshilfsstoffe sind Stoffe oder Präparate, die bei der Verarbeitung von Rohstoffen, Zwischenprodukten, Halbfabrikaten oder Lebensmitteln aus technologischen Gründen verwendet werden. Sie müssen im Laufe des Herstellungsprozesses wieder entfernt werden, soweit dies technisch möglich ist. Allfällige Rückstände der Verarbeitungshilfsstoffe dürfen im Endprodukt keine Wirkung mehr entfalten (Art. 2 Abs. 1 Bst. n und Art. 16 Lebensmittel- und Gebrauchsgegenständeverordnung).

Es wird vermutet, dass Zitronensäure im Ausland teilweise auch zur Herstellung von Raclette eingesetzt wird. Da Zitronensäure ein milcheigener Bestandteil ist und im Verlauf der Reifung durch fakultativ und obligat heterofermentative Laktobazillen schnell abgebaut wird, ist deren Verwendung im konsumreifen Käse nicht mehr direkt nachweisbar. Die Ergebnisse aus dem vorliegenden Versuch zeigen aber, dass atypisch tiefe Gehalte an totalem und gebundenem Kalzium einen Einsatz von Zitronensäure erahnen lassen.

*Forschungsanstalt Agroscope Liebefeld-Posieux ALP, 3003 Bern-Liebefeld

Tabelle: Kalzium in der Molke, Wasser- und Milchsäuregehalt im Käse nach 1 Tag sowie Kalzium total und gebunden im reifen Käse nach 98 Tagen (n=2). *p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001; n.s.: nicht signifikant. ¹Molkenprobe gefasst zum Zeitpunkt des Abfüllens.

Tableau: Calcium dans le petit-lait, teneur en eau et en acide lactique dans le fromage après 1 jour ainsi que calcium total et lié dans le fromage à maturité après 98 jours (n=2), *p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001; n.s.: non significatif. ¹Echantillon de petit-lait pris au moment du remplissage.

Variante/Variante	Käse 1 Tag/ Fromage après 1 jour		Molke/ ¹ Petit-lait ¹	Käse 98 Tage/ Fromage après 98 jours	
	Wasser/ Eau (g/kg)	Milchsäure/ Acide lactique (mmol/kg)	Kalzium total/ Calcium total (mg/kg)	Kalzium total/ Calcium total (mg/kg)	Kalzium gebunden/ Calcium lié (%)
Kontrolle/Contrôle	530	170	311	4809	23,4
Vorreifen/Lait mûri	508	159	312	5289	29,1
Zitronensäure 50 g/Acide citrique 50 g	500	136	422	3846	11,1
Milchsäure 70 g/Acide lactique 70 g	482	134	386	4884	23,2
Zitronensäure 25 g/Acide citrique 25 g	492	159	337	4653	17,8
Milchsäure 35 g/Acide lactique 35 g	502	155	340	5104	26,9
Statistische Signifikanz (Anova)/ Signification statistique (Anova)	*	n.s.	***	**	*