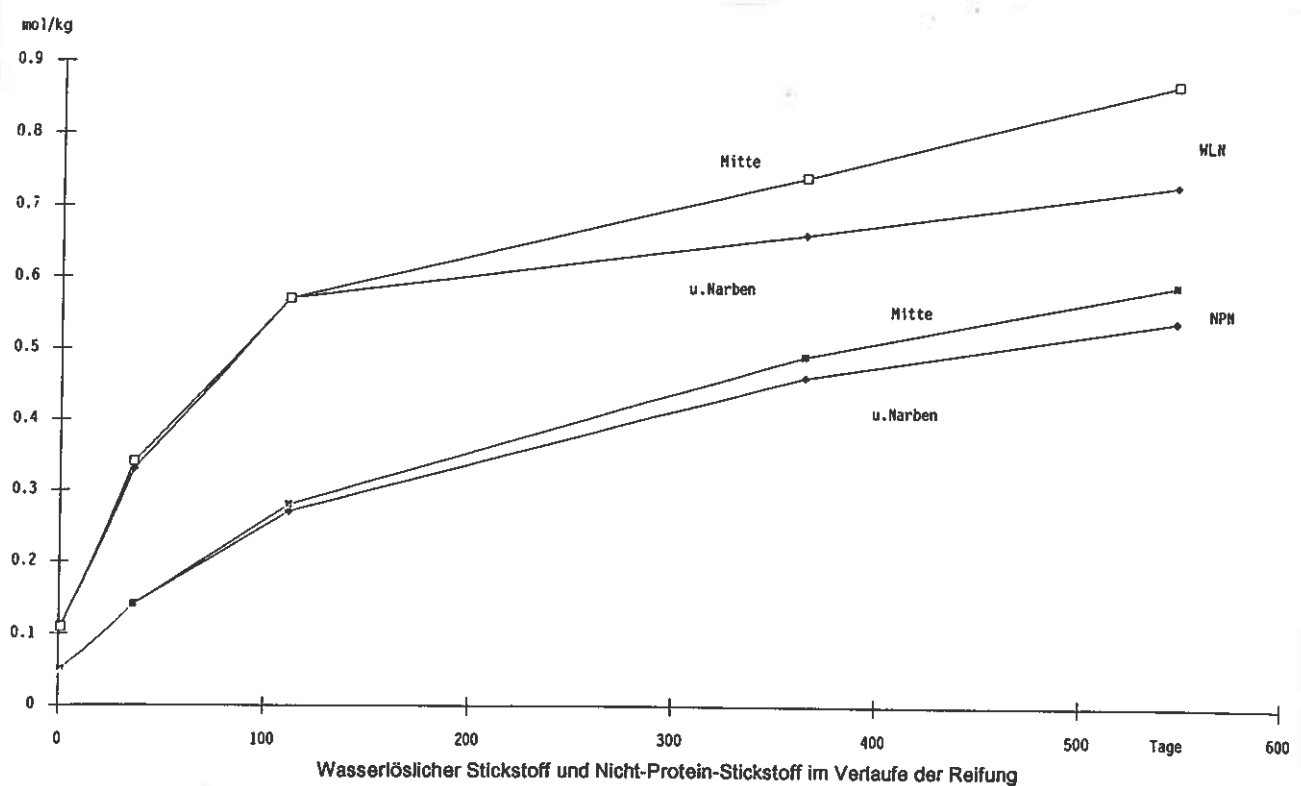


Februar 1992 / 238 P

Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld-Bern

Untersuchungen über den Reifungsverlauf guter Sbrinzkäse

H. Sollberger, H. Glättli,
B. Nick, M. Rüegg,
R. Sieber und G. Steiger



Untersuchungen über den Reifungsverlauf guter Sbrinzkäse

H. SOLLBERGER, H. GLÄTTLI, B. NICK,
M. RÜEGG, R. SIEBER und G. STEIGER
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
3097 Liebefeld-Bern

Eingereicht am 14. August 1991

Bei 17 Sbrinzkäsen von guter Qualität wurde der Reifungsverlauf systematisch verfolgt. Dabei wurden am 1., 35., 112. Tag sowie nach 12 und 18 Monaten Proben erhoben, die mehrheitlich zonal auf verschiedene mikrobiologische, enzymatische, chemische, physikalische und rheologische Parameter untersucht wurden. Mehrere chemische Parameter unterschieden sich in den beiden Zonen (unter dem Narben und in der Mitte) nur am ersten Tag voneinander. Andere dagegen wie Wassergehalt und Teigkonsistenz wiesen auch nach 18 Monaten deutliche zonale Unterschiede auf. Es liegen damit erstmals umfassende Resultate derselben Käse in verschiedenen Reifestadien vor.

1. Einführung

Sbrinzkäse weist eine Reifungszeit von üblicherweise 15 bis 24 Monaten auf. Deshalb wird auch der Lagerfähigkeit besondere Beachtung geschenkt. Dies beginnt bereits damit, dass durch eine hohe Brenntemperatur versucht wird, die Überlebensrate der Propionsäurebakterien zu vermindern (21). Diese Keime werden nämlich für das Auftreten von Blähloch und Gläs (7), Nachgärung (22) und süßem Geschmack verantwortlich gemacht. Die Brenntemperatur ihrerseits übt aber auch einen Einfluss auf die Synärese und die Temperaturverhältnisse im jungen Käse aus. Dadurch wird das Wachstum der Milchsäurebakterien und damit letztlich die Milchsäuregärung beeinflusst sowie ein niedriger Wassergehalt im Endprodukt erzielt (21). Diese Faktoren sind für die Teigeigenschaften bestimmend und spielen eine Rolle bei der Nachgärung. Über Qualitätsprobleme von Sbrinz wurde bereits verschiedentlich berichtet. So hat Koestler (9) Untersuchungen zur Abklärung des Käsefehlers Borde vorgestellt, die dann von Oehen und Bruderer (12) erweitert wurden. Eingehende Untersuchungen an Sbrinz mit Nachgärung haben gezeigt, dass in solchen Käsen eine ausgeprägte Propionsäuregärung stattfand (22). Dabei konnte auch ein stärkerer Kaseinabbau festgestellt werden (1). Weitere Resultate über den Gehalt an freien und gesamten Aminosäuren in Sbrinz (10)

sowie über dessen Erweichungstemperatur beim Erwärmen (16) sind veröffentlicht worden.

Aus den Untersuchungen von Steffen et al. (22) und Blanc et al. (1) an Sbrinz mit und ohne Nachgärung liegen Resultate über reife, qualitativ einwandfreie Käse mit einem durchschnittlichen Alter von elf Monaten vor. Dies ist der Zeitpunkt, an dem Sbrinz frühestens auf den Markt gelangt; dessen durchschnittliche Konsumreife dürfte jedoch erst nach 18 Monaten erreicht sein. Die vorliegenden Untersuchungen hatten zum Ziel, grundlegende Ergebnisse über den Reifungsverlauf von qualitativ hochstehenden Sbrinzkäsen verschiedenen Alters zu liefern. Dabei wurden die Käse auch auf zonale Unterschiede (unter dem Narben und Mitte) untersucht.

2. Material und Methoden

Auswahl der Käse

Für diese Untersuchungen wurden 20 Käseereien ausgewählt, die über eine längere Zeit Käse mit hochstehender Qualität hergestellt hatten. Die Fabrikation der Versuchskäse erfolgte zur Zeit der Grün- und Dürffütterung in den Jahren 1987 und 1988 in vier Serien. Aus analytischen Gründen wurden jeweils drei Käse ausgewählt, die am gleichen Tag und, wenn möglich, im gleichen Kessi hergestellt worden waren. Die Käse wurden bis zum Einwiegen in den Käseereien gereift und anschliessend gemeinsam in einer Sbrinz-Handelsfirma weitergepflegt. Die Käsequalität wurde im Alter von 12 und 18 Monaten mit Hilfe der Röntgen- und Schnittbilder sowie organoleptisch durch eine Fachgruppe beurteilt. Aufgrund dieser Beurteilung genügten die Käse von drei der 20 Käseereien den hohen Qualitätsanforderungen nicht. Denn diese wiesen im reifen Zustande zu viel oder zu grosse Lochung, Pick (= nicht-kugelförmiges Loch mit rauher Oberfläche), zu weichen Teig oder braune Tupfen im Teig (als Folge des Propionsäurebakterien-Wachstums) in nicht mehr zulässigem Ausmass auf. Diese Werte wurden deshalb bei der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt.

Probenahme

Es wurden an folgenden Tagen Proben zur Untersuchung entnommen: vom ersten Käse am 1. und 35. Tage, vom zweiten Käse am 112. und 364. Tage und vom dritten Käse am Ende der Reifung (Tag 546). Diese Proben wurden mit Ausnahme der mikrobiologischen Analysen und einiger anderer Parameter in zwei Zonen untersucht. Dabei wurde ein senkrecht von Flachseite zu Flachseite geschnittenes Käsestück in eine mittlere Hälfte (= Mi) und in eine «unter dem Narben»-Zone (beide unter dem Narben-Stücke von je $\frac{1}{4}$ ohne Rinde = uN) geteilt. Die entsprechende Aufteilung der Zonen ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Käsestücke wurden im Abstände von mindestens 10 cm von der Järbseite erhoben.

Untersuchungsmethoden

In die mikrobiologischen Analysen wurden die gramnegativen Fremdkeime, die Salztoleranten, die Enterokokken, die Milchsäurebildner, die obligat und fakultativ heterofermentativen Milchsäurebildner, die Proteolyten und die Propionsäurebakterien einbezogen. Die gramnegativen Fremdkeime wurden im Plattengussverfahren auf Sugar Free Agar (BBL) unter Zusatz von 5000 IE Penicillin G pro L nach einer Bebrütung von drei Tagen bei 30°C (gut sichtbare Kolonien ohne Pin-Point-Kolonien) nachgewiesen. Für den Nachweis der salztoleranten Organismen wurde Mannit-Kochsalz-Agar (Gibco) im Plattengussverfahren verwendet, nach einer Bebrütung von zwei Tagen bei 38°C wurden alle sichtbaren Kolonien ausge-

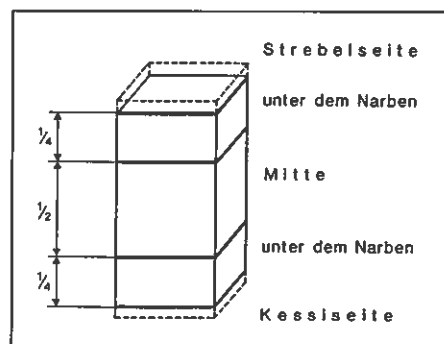


Abbildung 1 Probenahme: Aufteilung des Käsestückes in Zonen

zählt. Enterokokken wurden im Platten-gussverfahren nach 24 Stunden bei 38°C auf Kanamycin-Azid-Aesculin-Agar (Oxoid) als Kolonien mit dunklem Hof nachgewiesen. Für die thermophilen Milchsäurebildner wurde der Oberflächenausstrich auf MRS-Agar (Difco) (Bebrütung: zwei Tage bei 38°C, Auszählung aller Kolonien) verwendet. Die obligat und fakultativ heterofermentativen Milchsäurebildner wurden nach Isolini et al. (8) bestimmt. Für den Nachweis der Proteolyten wurde das Plattengussverfahren auf Ca-Caseinat-Agar (BBL) angewendet, nach drei Tagen bei 30°C wurden die Platten mit 20%iger Essigsäure übergossen und dann alle Kolonien mit einem deutlichen Hof ausgezählt. Die Propionsäurebakterien wurden als Oberflächenausstrich auf Laktat-Agar: Na-Laktat (50%) 24 ml/L, Caseinpepton (Merck) 30 g/L, Hefeextrakt (BBL) 30 g/L, Agar 15 g/L (pH: 6,8) während zehn Tagen bei 30°C bebrütet. Für die Auszählung der glatten und beige bis rot pigmentierten Kolonien wurde das mikroskopische Bild (kurze Stäbchen, zirka 2 µm, polymorph, unbeweglich) und der positive Katalase-Test (mit 3%iger H₂O₂ übergossen) herbeigeführt.

Die folgenden Enzymaktivitäten wurden im wässrigen Käseextrakt untersucht: Alkalische Phosphatase, β-Galactosidase, Lactat-Dehydrogenase, Malat-Dehydrogenase und L-Leucin-Aminopeptidase. An Metaboliten wurden Galactose, L- und D-Lactat, Citrat, Acetat sowie der p-Benzochinon-Wert in die Untersuchung einbezogen und nach bereits früher beschriebenen Vorschriften bestimmt (22). Wasser, Fett und flüchtige Fettsäuren wurden nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch (11), Gesamt-Stickstoff, wasserlöslicher Stickstoff, andere Stickstoff-Fractionen und Nicht-Protein-Stickstoff nach Collomb et al. (4), Natriumchlorid nach der FIL-Methode Nr. 88, Kalium, Magnesium, Zink und Kupfer mit Hilfe der Atomabsorption, Phosphor photometrisch (unveröffentlichte Methoden), die biogenen Amine nach Bütikofer et al. (3), die freien Aminosäuren mit Hilfe der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie und die rheologischen Eigenschaften nach Eberhard (5) bestimmt. Nach noch unveröffentlichten HPLC-Methoden erfolgte die Bestimmung der Vitamine A, B₁ und B₂. Die Bestimmung der Teigfarbe wurde nach Bosset et al. (2) und diejenige des a_w-Wertes nach Rüegg (13) durchgeführt.

3. Resultate und Diskussion

Betriebsdaten

Da Sbrinz aus Rohmilch hergestellt wird, muss der mikrobiologischen Beschaffen-

Tabelle 1 Verhalten verschiedener Mikroorganismen während der Reifung von Sbrinz (17 Käse)*

Parameter	Einheit	Reifungsalter in Tagen				
		1	35	112	364	546
Gramnegative Fremdkeime	KBE/g	37 10-141	75 4-1408	30 4-224	9 2-52	18 3-105
Salztolerante	KBE/g	227 37-1410	228 50-1042	235 65-843	556 66-4686	323 63-1640
Enterokokken	KBE/g	19 3-122	6 3-11	11 4-30	8 3-25	6 4-10
Milchsäurebildner	x10 ⁶ KBE/g	643 115-3598	41 15-115	19 7,1-50	3,6 0,3-40	0,3 0-3,3
Obligat heterofermentative Laktobazillen	Keime/g	6 3-13	13 1-157	10 1-63	11 2-68	nb
Fakultativ heterofermentative Lb	x10 ³ KBE/g	nb	39 0,2-6532	nb	nb	157 44-569
Proteolyten	KBE/g	17 4-73	87 12-625	77 20-292	17 4-68	51 11-247
Propionsäurebakterien	x10 ³ KBE/g	<0,01	<0,01	5,6 0-1180	9,6 0-2812	1,2 0-314

* geometrischer Durchschnittswert mit unterer und oberer Vertrauensgrenze; KBE = koloniebildende Einheiten; nb = nicht bestimmt

heit der Milch spezielle Aufmerksamkeit geschenkt werden. Es sind deshalb eine geringe Fremdkeimbelastung und im speziellen eine geringe Anzahl an Propionsäurebakterien anzustreben. Aufgrund der Situation in eintägigem Käse (Tabelle 1) kann davon ausgegangen werden, dass diese Voraussetzung im allgemeinen erfüllt war.

Wie in gewerblichen Käseereien zu erwarten, bestehen von Betrieb zu Betrieb recht grosse Unterschiede in den Fabrikationsdaten. Der Streubereich dieser Daten liegt ungefähr im gleichen Rahmen wie derjenige der gesamten Sbrinzproduktion. Im Vergleich zu anderen Hartkäsen sind beim Sbrinz die hohe Nachwärm- oder Brenntemperatur (56 bis 59°C), die Ausziehtemperatur (53 bis 56°C) und der lange Salzbadauenthalt (10 bis 14 Tage) typisch.

Mikrobiologische Analysen

Unter den verschiedenen Mikroorganismen dominierten in den untersuchten Durchschnittsproben die Milchsäurebildner (Tabelle 1). Deren Anzahl nahm im Verlaufe der Reifung von knapp 10⁹ auf etwa 10⁶ koloniebildenden Einheiten (KBE) pro g stetig ab. Daneben veränderte sich nur noch die Anzahl der Propionsäurebakterien in einem signifikanten Mass. Diese waren an den ersten beiden Untersuchungstagen nicht nachweisbar (<10) und erreichten eine durchschnittliche Keimzahl von etwas mehr als 10³ am 112. Tage und knapp 10⁴ KBE pro g nach zwölf Monaten (Bereich von 0 bis 10⁶). Diese Keimzahlen liegen um zwei bis drei Zehnerpotenzen tiefer als diejenigen in

der früheren Untersuchung von Steffen et al. (22) bei Käsen mit und ohne Nachgärung. Da in dieser Arbeit anstelle der aeroben mesophilen Fremdkeimzahl lediglich die gram-negativen Fremdkeime bestimmt wurden, können diese Keimzahlen nicht mit den früher ermittelten verglichen werden. Die salztoleranten Keime wurden hingegen mit derselben Methode wie früher nachgewiesen. Die hier tiefer liegenden Keimzahlen deuten deshalb auf andere Voraussetzungen bei der Käsefabrikation hin. Bessere hygienische Qualität der Rohmilch, bessere hygienische Bedingungen bei der Fabrikation der Käse oder geringfügige technologische Änderungen der Fabrikation könnten die Unterschiede erklären. Die in der vorliegenden Arbeit zusätzlich nachgewiesenen obligat heterofermentativen Laktobazillen liegen in sehr tiefen Konzentrationen vor und sind deshalb kaum von Bedeutung. Die fakultativ heterofermentativen Laktobazillen (Tabelle 1) haben sich während der Käsereifung vermehrt. Sie werden deshalb auch mit Recht oft als Reifungsorganismen bezeichnet.

Biochemische Analysen

Die Milchsäuregärung war wie beim Emmentaler (19) nach einem Tag weitgehend abgeschlossen. Es resultierten durchschnittlich 140 mmol/kg Gesamtmilchsäure mit einem D-Lactat-Anteil von 53% (Tabelle 2). Nach 1½-jähriger Reifung blieben der Gehalt und das Isomerenverhältnis praktisch konstant. Die Minimal- wie auch die Maximalwerte der beiden Zonen betrugen im eintägigen Käse: unter dem Narben 124 resp. 146 mmol/kg und in der

Mitte 126 resp. 147 mmol/kg sowie im 18 Monate alten Käse: unter dem Narben 130 resp. 154 mmol/kg und in der Mitte 128 resp. 155 mmol/kg. Die scheinbare Zunahme in den einzelnen Zonen ist auf den Wasserverlust im Verlaufe der Reifung zurückzuführen. Die Milchsäure und deren Isomeren-Verhältnis zeigten nach dem ersten Tag in den beiden Zonen bereits ausgeglichene Werte. Der Gehalt an Galactose lag nach einem Tag in der Mitte zwischen 0 und 7,5 mmol/kg, nach 35 Tagen konnte kein Restzucker mehr nachgewiesen werden.

Als weitere biochemische Parameter interessieren das Citrat, das Acetat und als Mass des proteolytischen Abbaus der sogenannte p-Benzochinonwert. Das aus der Milch in den Käse überführte Citrat wurde nicht metabolisiert (Tabelle 2). Acetat zeigte zu Beginn der Reifung die für thermophile Milchsäurebakterien zu erwartenden tiefen Werte von durchschnittlich 3 mmol/kg und erfuhr im Verlaufe der Reifung eine geringe, gleichmässige Zunahme bis durchschnittlich 7 mmol/kg (Mitte-Zone). Der p-Benzochinon-Wert nahm kontinuierlich von zirka 10 auf zirka 400 mmol/kg zu. Im reifen Käse schwankten in der Mitte die Werte zwischen 270 und 572 mmol/kg und in der uN-Zone zwischen 263 und 498 mmol/kg. Der tiefere Wassergehalt bzw. die höhere Kochsalzkonzentration unter dem Narben bewirkte hier eine etwas geringere Zunahme gegenüber der Mitte. Für die Käseriebung, bei der dieser Wert zur Charakterisierung der Proteolyse herangezogen wird, ist die Feststellung dieser grossen Toleranz innerhalb sehr guter reifer Käse von Bedeutung.

Die hier nachgewiesenen Milchsäure- und Acetat-Konzentrationen für zwölf Monate stimmen mit den Werten überein, die bei Sbrinkäsen ohne Nachgärung festgestellt wurden (22). Dagegen liegen die hier bestimmten p-Benzochinonwerte deutlich unter den damals ermittelten Resultaten (454 mmol/kg für Käse ohne Nachgärung und 495 mmol/kg für Käse mit Nachgärung), was auch für WLN und NPN gilt, und erreichten auch im Alter von 18 Monaten nicht diese Werte.

Enzymaktivitäten

Wahrscheinlich bewirkten die betriebsabhängigen Fabrikationsparameter (Temperatur/Zeit) die relativ grossen Unterschiede bei den Enzymaktivitäten. Diese Daten werden in Tabelle 3 als Medianwerte mit unterem und oberem Quartil angegeben. Die originäre alkalische Phosphatase reagierte sehr empfindlich auf die unterschiedlichen zonalen Temperaturverhältnisse auf der Presse. Die Werte der Mitte-Zone lagen von Beginn an bis zum reifen

Tabelle 2 Veränderungen einiger biochemischer Parameter im Verlaufe der Reifung von Sbrinz (17 Käse)^a

Parameter	Einheit	Zone		Reifungsalter in Tagen				
				1	35	112	364	546
Galactose	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	0,2	0	nb	nb	nb
			s	0,4				
		Mi	$\bar{x}$	0,7	0	nb	nb	nb
			s	1,8				
Gesamt-Milchsäure	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	137,7	139,4	149,3	148,0	141,1
			s	6,2	8,4	7,3	7,7	7,1
		Mi	$\bar{x}$	138,0	138,9	144,9	145,9	138,9
			s	6,0	6,0	7,1	9,7	7,6
L-Milchsäure	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	65,1	65,8	69,8	69,4	67,1
			s	5,4	5,8	6,0	5,9	6,2
		Mi	$\bar{x}$	67,7	67,4	67,3	68,6	65,9
			s	6,1	6,5	6,3	7,5	6,9
Anteil D-Milchsäure von Gesamt-Milchsäure	%	uN	$\bar{x}$	52,7	52,8	53,3	53,2	52,5
			s	2,4	1,8	2,4	2,6	2,6
		Mi	$\bar{x}$	51,0	51,6	53,6	53,1	52,6
			s	3,7	3,4	2,8	3,5	3,6
Acetat enzymatisch bestimmt	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	3,0	2,3	3,5	5,7	5,8
			s	1,7	1,7	1,8	2,4	3,2
		Mi	$\bar{x}$	2,7	1,8	4,3	6,4	7,0
			s	1,7	1,6	2,7	4,2	4,1
Citrat enzymatisch bestimmt	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	9,0	nb	10,0	nb	10,0
			s	1,0		0,8		1,5
		Mi	$\bar{x}$	9,3	nb	9,1	nb	8,6
			s	0,8		1,3		2,2
p-Benzochinon-Wert	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	15	55	111	283	348
			s	5	21	33	72	69
		Mi	$\bar{x}$	12	50	110	295	373
			s	5	23	35	90	80

^a $\bar{x}$ =arithmetischer Mittelwert; s=Standardabweichung; uN=unter dem Narben; Mi=Mitte; nb=nicht bestimmt

Tabelle 3 Enzymaktivitäten in Sbrinz im Verlaufe der Reifung (17 Käse)^a

Parameter	Einheit	Zone		Reifungsalter in Tagen				
				1	35	112	364	546
Alkalische Phosphatase optimiert	IU/kg	uN	$\bar{x}$	221	64	139	89	87
			Q	74; 501	26; 265	35; 315	3; 197	25; 186
		Mi	$\bar{x}$	33	26	31	59	29
			Q	3; 96	3; 77	3; 90	0; 400	0; 293
β -Galactosidase	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	43	43	43	129	172
			Q	0; 43	0; 43	43; 86	86; 172	129; 258
		Mi	$\bar{x}$	43	43	86	129	129
			Q	0; 43	43; 129	75; 129	75; 172	86; 226
Lactat-Dehydrogenase	$\times 10^3$ IU/kg	uN	$\bar{x}$	3,8	4,5	5,5	6,9	7,1
			Q	3,3; 5,5	4,0; 5,1	4,7; 6,7	5,6; 7,8	6,3; 8,2
		Mi	$\bar{x}$	3,7	4,1	6,2	6,4	7,0
			Q	2,8; 5,7	3,7; 5,0	5,7; 7,1	6,2; 8,1	6,1; 9,2
Malat-Dehydrogenase	IU/kg	uN	$\bar{x}$	457	640	731	732	823
			Q	365; 640	457; 846	548; 823	640; 914	800; 1188
		Mi	$\bar{x}$	549	640	823	1005	1189
			Q	525; 1120	457; 823	526; 1120	800; 1486	914; 1486
L-Leucin-Amino-peptidase	IU/kg	uN	$\bar{x}$	1,6	1,8	1,6	2,6	3,4
			Q	1,3; 2,5	1,4; 2,5	1,5; 2,8	2,4; 4,6	2,4; 5,3
		Mi	$\bar{x}$	2,4	2,0	3,3	3,6	4,5
			Q	2,1; 3,3	1,6; 3,2	2,0; 4,8	2,9; 4,7	3,3; 5,3
Plasmin ^b	nmol AMC/l, min		$\bar{x}$	95,8	89,8	95,8	112,6	122,6
			s	8,7	7,4	9,4	11,4	12,1

^a $\bar{x}$ =Medianwert unter Angabe des unteren und oberen Quartils Q; uN=unter dem Narben;

Mi=Mitte

^bDurchschnittspröbe; arithmetischer Mittelwert von je 4 Käsen

«Käsealter» zwischen 30 bis 60 IU (Tabelle 3). Die äusseren Zonen wiesen im 1 Tag alten Käse eine Aktivität von zirka 220 IU

auf und nahmen im Verlaufe der Reifung bis zum Alter von 18 Monaten auf 90 IU ab. Die β -Galactosidase-Aktivität blieb

gering und streute stark. Die Aktivitäten der geprüften mikrobiellen Enzyme Lactat-Dehydrogenase, Malat-Dehydrogenase und Leucin-Amino-peptidase (LAP)

zeigten zwischen den einzelnen Laiben grosse Unterschiede. Ihre Aktivitäten verdoppelten sich im Verlaufe der Reifung. Eine deutliche zonale Abhängigkeit war

bei der Malat-Dehydrogenase- und LAP-Aktivität zu erkennen, wobei in der Mitte höhere Werte festzustellen waren. Plasminder wurde nur in Durchschnittsproben gemessen. Dessen Aktivität blieb in den ersten 112 Tagen praktisch gleich und stieg erst dann an.

In der vergleichenden Studie über Sbrinz mit und ohne Nachgärung (22) wurde die Aktivität verschiedener Enzyme bestimmt. Dabei unterschieden sich diese Käse signifikant voneinander in der Lactat-Dehydrogenase-(LDH), Malat-Dehydrogenase-(MDH) und L-Prolinarylamidase-Aktivität. Die hier ermittelten LDH- und MDH-Aktivitäten für zwölf Monate befanden sich im Bereich der Käse ohne Nachgärung, während die Aktivitäten der alkalischen Phosphatase deutlich höher und diejenige der Leucin-Amino-peptidase tiefer lagen.

Chemische Untersuchungen

Im Verlaufe der Reifung veränderten sich aufgrund der Gärungsvorgänge wie auch des Verlustes an Wasser die Gehaltswerte verschiedener Parameter. Dabei unterschieden sich die Verhältnisse naturgemäss zwischen der Mitte und unter dem Narben. So sank der Wassergehalt unter dem Narben stärker ab als in der Mitte (Tabelle 4). Beim Kochsalz fand aufgrund der Diffusion von der Rinde her der erwartete Ausgleich zwischen den beiden Zonen statt, der etwa nach einem Jahr erreicht wurde.

Die flüchtigen Fettsäuren nahmen gesamthaft in der Mitte stärker zu als unter dem Narben (Tabelle 4). Im Durchschnitt erreichten sie nach 18 Monaten in der Mitte einen Wert von 13,1 mmol pro kg, wobei die meisten Werte zwischen 8 und 18 mmol/kg schwankten. Die nach zwölf Monaten gemessenen Werte an flüchtigen Fettsäuren unterscheiden sich von den Resultaten, die im Jahre 1981 an Sbrinz ohne Nachgärung publiziert wurden (22). Damals war der Anteil der flüchtigen Fettsäuren mit 16,9 mmol/kg wie auch derjenige an Essigsäure (ungefähr 80 Mol-%) deutlich höher. Dagegen betrug der Anteil der Propionsäure nur 7 Mol-% der gesamten flüchtigen Fettsäuren in den Käsen ohne Nachgärung und etwas mehr als 40 Mol-% in denjenigen mit Nachgärung. Im Vergleich dazu lag in der hier vorliegenden Untersuchung der Anteil der Propionsäure im Durchschnitt zwischen 13 (unter dem Narben) und 19 Mol-% (in der Mitte).

Der Gehalt an Gesamt-Stickstoff nahm im Verlaufe der Reifung nur scheinbar zu (Tabelle 5), bezogen auf die Trockenmasse bleibt er praktisch konstant (in der Mitte ungefähr 4,75 mol/kg Trockenmasse). Aus dem Stickstoffgehalt lässt sich der Gehalt an «Protein» für den 18 Monate alten Käse mit durchschnittlich 305 g/kg

Tabelle 4 Veränderungen einiger chemischer Parameter im Verlaufe der Reifung von Sbrinz (17 Käse)^a

Parameter	Einheit	Zone		Reifungsalter in Tagen				
				1	35	112	364	546
Wasser	g/kg	uN	$\bar{x}$	370	325	323	289	279
			s	7	7	14	10	8
		Mi	$\bar{x}$	371	363	342	317	308
			s	8	9	8	9	9
Fett	g/kg	uN	$\bar{x}$	nb	325	nb	nb	nb
			s		12			
		Mi	$\bar{x}$	nb	313	nb	nb	nb
			s		11			
Flüchtige Fettsäuren	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	nb	3,9	6,4	8,0	10,9
			s		0,9	2,8	3,2	4,6
		Mi	$\bar{x}$	nb	4,0	8,1	11,1	13,1
			s		1,0	3,9	5,0	6,7
Essigsäure	Mol-%	uN	$\bar{x}$	nb	80,4	72,2	66,9	59,1
			s		15,8	15,1	9,5	12,1
		Mi	$\bar{x}$	nb	80,7	70,5	65,5	59,2
			s		12,9	12,2	11,6	13,0
Propionsäure	Mol-%	uN	$\bar{x}$	nb	0,3	4,6	11,2	12,8
			s		0,1	6,0	7,7	8,2
		Mi	$\bar{x}$	nb	1,6	9,2	20,5	19,0
			s		3,3	9,7	13,9	12,0
Kochsalz	g/kg	uN	$\bar{x}$	nb	16,3	15,3	15,2	16,3
			s		2,2	1,9	2,4	2,4
		Mi	$\bar{x}$	nb	3,1	11,7	16,2	17,9
			s		0,6	1,9	2,6	2,6

^a $\bar{x}$ = arithmetischer Mittelwert; s = Standardabweichung; uN = unter dem Narben; Mi = Mitte; nb = nicht bestimmt

Tabelle 5 Veränderungen der Stickstoff-Fractionen im Verlaufe der Reifung von Sbrinz (17 Käse)^a

Parameter	Einheit	Zone		Reifungsalter in Tagen				
				1 ^b	35	112	364	546
Gesamt-Stickstoff	mol/kg	uN	$\bar{x}$	3,05	3,16	3,22	3,35	3,42
			s	0,10	0,08	0,09	0,09	0,09
		Mi	$\bar{x}$		3,06	3,14	3,22	3,28
			s		0,08	0,08	0,11	0,10
Wasser-löslicher Stickstoff	mol/kg	uN	$\bar{x}$	0,11	0,33	0,57	0,66	0,73
			s	0,02	0,06	0,09	0,12	0,05
		Mi	$\bar{x}$		0,34	0,57	0,74	0,87
			s		0,08	0,07	0,15	0,06
Nicht-Protein-Stickstoff	mol/kg	uN	$\bar{x}$	0,05	0,14	0,27	0,46	0,54
			s	0,02	0,04	0,07	0,07	0,06
		Mi	$\bar{x}$		0,14	0,28	0,49	0,59
			s		0,03	0,07	0,09	0,08
Ammoniak	mmol/kg	uN	$\bar{x}$	3,9	7,9	16,6	33,5	40,7
			s	1,7	2,9	5,1	9,8	10,7
		Mi	$\bar{x}$		9,7	18,3	34,2	43,5
			s		4,1	4,8	11,3	12,0
Summe freier Aminosäuren	g/kg	uN	$\bar{x}$	1,3	6,6	16,6	33,4	43,6
			s	0,5	3,2	6,7	11,5	8,1
		Mi	$\bar{x}$		5,4	15,3	33,8	44,6
			s		3,0	6,2	10,7	9,5
Summe biogener Amine	mg/kg	uN	$\bar{x}$	2,9	6,2	7,2	17,7	17,6
			s	1,9	3,5	4,2	18,0	23,9
		Mi	$\bar{x}$		4,5	4,1	13,1	16,8
			s		3,6	2,0	12,4	25,2

^a $\bar{x}$ = arithmetischer Mittelwert; s = Standardabweichung; uN = unter dem Narben; Mi = Mitte;

^bWerte für Durchschnittsprobe

in der Mitte und 293 g/kg unter dem Narben berechnen (Multiplikation mit dem Faktor 6,38). Der Anteil an wasserlöslichem Stickstoff stieg im Laufe der Lagerung an und erreichte nach 18 Monaten Anteile von 21,5 Mol-% in der Mitte und 26,4 Mol-% unter dem Narben. Die Anteile von Nicht-Protein-Stickstoff erreichten ihre höchsten Werte nach 18 Monaten mit 18,1 Mol-% in der Mitte und 15,9 Mol-% unter dem Narben und waren damit geringfügig tiefer als in der Studie von Steffen et al. (22) über Sbrinz mit und ohne Nachgärung (21,2 und 19,6%). Bei diesen Produkten handelt es sich mehrheitlich um freie Aminosäuren, die auch für den ausgeprägten, rezenten Geschmack von reifem Käse verantwortlich sind. Entsprechend betrug der Anteil an freien Aminosäuren in 18 Monate altem Käse immerhin ungefähr 15 % des Gesamt-Stickstoffs. Es ist zu erwarten, dass bei einer Lagerung über dieses Datum hinaus der Abbau zu den freien Aminosäuren noch weitergehen wird. In den Untersuchungen von Lavanchy und Bühlmann (11) an 25 Sbrinzkäsen wurde bereits im Alter von elf Monaten mit 75,7 g/kg eine grössere Menge an freien Aminosäuren festgestellt als bei den hier untersuchten Käsen (Tabelle 5). Der Ammoniakgehalt im Teig nahm wie der Nicht-Protein-Stickstoff zu, erreichte jedoch nie annähernd Werte wie in geschmierten Käsen (unveröffentlichte Resultate zum Reifungsverlauf von Greyerzer).

Der Gehalt an den biogenen Aminen Histamin, Tyramin, Phenethylamin, Putrescin und Cadaverin nahm im Verlaufe der Reifung zu und war im reifen Käse unter dem Narben und in der Mitte praktisch gleich (Tabelle 5). Die Summe dieser Substanzen erreichte im Alter von 18 Monaten jedoch lediglich eine Konzentration von 17 mg/kg und lag damit in jenem Bereich, den Bütikofer et al. (3) an drei Proben von Sbrinz gemessen hatten. Im Vergleich zu anderen Hartkäsen ist der Gehalt des Sbrinz an diesen biogenen Aminen sehr niedrig (18).

Die Käse wurden im reifen Stadium zusätzlich auf ihren Gehalt an Magnesium, Kalium, Phosphor, Kupfer, Zink sowie den Vitaminen A, E, B₁ und B₂ untersucht (Tabelle 6). Die Resultate zu den Mineralstoffen und Spurenelementen stimmen mit Ausnahme des Phosphors im wesentlichen mit den früheren Angaben überein (17). Angaben zum Vitamingehalt in Sbrinz fehlen unseres Wissens in der Literatur.

Physikalische und rheologische Untersuchungen

Die Farbmessungen erfolgten am Schnitt 1, 2 und 5 cm unter dem Narben und ergaben eine stetige Abnahme der Hellig-

Tabelle 6 Mineralstoff-, Vitamin- und Cholesteringehalt von 18 Monate altem Sbrinzkäse

Parameter	Einheit	Anzahl	Mittelwert	Standardabweichung
Asche	g/kg	17	44,5	3,2
Kalium	mmol/kg	17	28,0	2,8
Magnesium	mmol/kg	17	17,3	1,0
Phosphor gesamt	mmol/kg	17	6,4	0,2
Zink	µmol/kg	17	674	54
Kupfer	µmol/kg	17	196,9	45,8
Vitamin A	x10 ³ IU/kg	4	10,9	1,1
Vitamin E	mg/kg	4	11,0	0,8
Vitamin B ₁	mg/kg	4	0,38	0,05
Vitamin B ₂	mg/kg	4	4,0	1,1
Cholesterin	mmol/kg	17	9,4	0,9

keit (Tabelle 7) wie auch des Gelbanteils im Verlaufe der Reifung. Ein kleiner zonaler Unterschied blieb bis zum 18. Monat erhalten. Die Werte lagen tiefer als in der früheren Untersuchung von Käsen mit und ohne Nachgärung (22).

In Sbrinz mit Nachgärung spielen die Propionsäurebakterien eine bedeutende Rolle (22). Die Vermehrung und Stoffwechselaktivität dieser Bakterien wird durch die Wasseraktivität stark beeinflusst. Der kritische a_w-Wert liegt um 0,95 (15, 23). Aufgrund der Veränderung des Wassergehaltes sowie der Konzentration an Kochsalz und wasserlöslichen Protein-Abbauprodukten nahm der a_w-Wert erwartungsgemäss ab und erreichte nach 18 Monaten einen Wert um 0,925 (Tabelle 7). Die im Versuch gemessenen Werte

waren mit früher ermittelten Durchschnittswerten gut vergleichbar (14). In anderen Untersuchungen mit konsumreifen Käsen (ohne Altersangabe) aus dem Handel wurden Werte um 0,900 bis 0,910 gemessen (10, 14). Wahrscheinlich handelte es sich dabei um Käse aus dem Offenverkauf, die durch leichten Wasserverlust einen tieferen a_w-Wert aufwiesen. Die auch schon früher festgestellten, ausgeprägten zonalen Unterschiede (14) gleichen sich nach etwa zwölf Monaten aus. Die rheologischen Messungen zeigten, dass der Teig des Sbrinzkäses mit zunehmender Reifung fester, weniger elastisch und kürzer wurde. Die zonalen Unterschiede blieben auch noch nach 18 Monaten mehrheitlich erhalten (Tabelle 7). Der Teig war unter dem Narben etwas

Tabelle 7 Veränderungen physikalischer Parameter in Sbrinz im Verlaufe der Reifung (17. Käse)*

Parameter	Einheit	Zone		Reifungsalter in Tagen				
				1	35	112	364	546
Teigfarbe: Helligkeit (L) ^b		1 cm	$\bar{x}$	75,4	62,4	58,8	53,7	53,1
			s	4,3	2,8	2,7	2,5	2,1
		2 cm	$\bar{x}$	76,0	63,5	63,4	59,8	57,7
			s	3,8	2,8	2,5	1,6	2,2
		5 cm	$\bar{x}$	76,6	68,6	65,1	62,3	61,6
			s	3,4	2,5	2,5	2,1	2,1
a _w -Wert	Pa/Pa	uN	$\bar{x}$	nb	0,957	0,957	0,937	0,925
			s		0,006	0,009	0,008	0,018
	Mi	$\bar{x}$			0,985	0,970	0,940	0,924
			s		0,003	0,010	0,011	0,011
Eindringtiefe	mm	uN	$\bar{x}$	nb	4,3	4,4	2,8	2,2
			s		0,8	1,1	0,7	0,4
		Mi	$\bar{x}$		6,5	5,9	3,3	2,5
			s		1,5	1,6	0,9	0,6
Deformation beim Bruch	%	uN	$\bar{x}$	nb	66,1	58,7	45,7	37,6
			s		3,5	5,2	5,4	3,7
		Mi	$\bar{x}$		81,6	68,3	49,3	40,2
			s		3,9	6,8	6,2	4,5
Kraft beim Stauchbruch	N	uN	$\bar{x}$	nb	101,7	67,2	53,4	54,5
			s		22,2	14,1	12,3	8,3
		Mi	$\bar{x}$		97,6	61,8	48,4	46,2
			s		25,9	17,1	11,2	7,1
Druck- spannung	N	uN	$\bar{x}$	nb	25,1	28,2	40,4	51,3
			s		5,1	5,7	7,1	6,5
		Mi	$\bar{x}$		9,8	15,1	33,0	41,6
			s		1,7	3,1	6,0	5,6

* $\bar{x}$ = arithmetischer Mittelwert; s = Standardabweichung; uN = unter dem Narben; Mi = Mitte; nb = nicht bestimmt

^b die Teigfarbe wurde am Schnitt gemessen: in cm unter dem Narben

fester und kürzer als in der Mitte-Zone. Eberhard und Flückiger (6) sowie Steffen et al. (22) fanden vor zehn Jahren Mittelwerte für elf Monate alten Sbrinkäse, die sich von den hier festgestellten Resultaten deutlich unterscheiden. Die damals gefundenen Mittelwerte für die penetrometrische Teighärte (4,0 mm), die Deformation (38,5%) und Kraft beim Stauchbruch (45 N) weisen auf vergleichsweise weichere und kürzere Konsistenz hin.

4. Schlussfolgerung

Die Reifung von Sbrinz ist auch nach mehr als 18 Monaten noch nicht abgeschlossen. Das lässt sich aus verschiedenen Parametern ablesen. Als Beispiel können hier die freien Aminosäuren erwähnt werden (Tabelle 5). Im Zeitraum von 12 bis 18 Monaten stiegen deren Gehalte noch um etwa ein Drittel an, die Zunahme betrug 1,8 g/kg pro Monat. Dabei unterschieden sich mehrere Werte unter dem Narben nicht allzu stark von denjenigen des Zentrums.

Die Unterscheidung in Zonen wurde durchgeführt, um Anhaltspunkte für die Probenahme bei weiteren Versuchen zu erhalten. Die meisten Analysen ergaben jedoch ähnliche Werte oder zumindest gerichtete Abweichungen. Es gilt zu bedenken, dass durch den Wasserverlust verschiedene Gehaltswerte sich zwar zahlenmässig ändern, absolut gesehen aber relativ konstant bleiben. Für Gehaltskontrollen (Wasser, Kochsalz) im reifen Sbrinkäse ist deshalb die Probenahme wesentlich und wurde deswegen bereits definiert. Für viele Parameter der Reifung drängen sich zonale Untersuchungen nicht auf. Im jungen Käse dagegen

liegen als Folge der hohen Brenntemperaturen und der langsamen Salzdifffusion deutliche zonale Unterschiede vor. Die vorliegenden Daten können bei Qualitätskontrollen als anzustrebende Richtwerte verwendet werden.

Die zahlreichen Unterschiede zur Arbeit von Steffen et al. (22) sind wahrscheinlich auf den Einsatz anderer Kulturen sowie auf die Anpassung an veränderte Marktbedürfnisse (reibfesterer Käse) zurückzuführen.

Dank

Den Käsem, der Firma Bürki, Luzern, sowie der Schweizerischen Käseunion danken wir für die erhaltene Unterstützung. Allen Mitarbeitern der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, die an der Organisation und den Untersuchungen beteiligt waren, sind wir zu Dank verpflichtet.

5. Literatur

- 1 BLANC, B., FÜRST, M., RÜEGG, M., BAER, A., CASEY, M., LUKES, A.: Vergleichende Untersuchungen von Sbrinkäsen mit und ohne Nachgärung. II. Biochemischer und physikalisch-chemischer Vergleich. Schweiz. Milchw. Forschung **10**, 12–15 (1981)
- 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 COLLOMB, M., SPAHNI-REY, M., STEIGER, G.: Dosage de la teneur en azote selon Kjeldahl de produits laitiers et de certaines de leurs fractions azotées à l'aide d'un système automatisé. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 499–509 (1990)
- 5 EBERHARD, P.: Rheologische Eigenschaften ausgewählter Käsesorten. Diss. ETH Nr. 7836 (1985)
- 6 EBERHARD, P., FLÜCKIGER, E.: Rheologische Messungen bei verschiedenen Käsesorten. Schweiz. Milchztg. **107**, 23–24 (1981)
- 7 FONT de VALDEZ, G., SAVOY de GIORI, G., RUIZ HOLGADO, A. A. P. de, OLIVER, G.: Propionibacteria as a cause of splits and blowholes in Sbrinz cheese. Microbiol. Alim. Nutr. **2**, 319–323 (1984)
- 8 ISOLINI, D., GRAND, M., GLÄTTLI, H.: Selektivmedien zum Nachweis von obligat und fakultativ heterofermentativen Laktobazillen. Schweiz. Milchw. Forschung **19**, 57–59 (1990)
- 9 KOESTLER, G.: Untersuchungen über Sbrinkäse. Schweiz. Milchztg. **56**, 495–496 (1930)
- 10 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)
- 11 NN: Schweizerisches Lebensmittelbuch Band 2, Kap. 5, 5.

- Aufl. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern (1967)
- 12 OEHEN, V., BRUDERER, G.: Untersuchungen über die Entstehung der «Borde» genannten Teigveränderung in der Randzone beim Sbrinzkäse. Schweiz. Milchztg. **91**, 845–856 (Wiss. Beil. Nr. 106) (1965)
 - 13 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)
 - 14 RÜEGG, M., BLANC, B.: Influence of water activity on the manufacture and aging of cheese. In Water activity, influences on food quality (Eds. Rockland, L.B., Stewart, G.F.) Academic Press, New York, 791–811 (1981)
 - 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.: Erweichungs- und Tropfpunkttemperaturen verschiedener Halbhart- und Hartkäse. Schweiz. Milchw. Forschung **17**, 69–73 (1988)
 - 17 SIEBER, R., COLLOMB, M., LAVANCHY, P., STEIGER, G.: Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung schweizerischer konsumreifer Emmentaler, Greyerzer, Sbrinz, Appenzeller und Tilsiter. Schweiz. Milchw. Forschung **17**, 9–16 (1988)
 - 18 SIEBER, R., LAVANCHY, P.: Gehalt an biogenen Aminen in Milchprodukten und in Käse. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 82–105 (1990)
 - 19 STEFFEN, C.: Enzymatische Bestimmungsmethoden zur Erfassung der Gärungsvorgänge in der milchwirtschaftlichen Technologie. Lebensm.-Wiss. u. -Technol. **8**, 1–6 (1975)
 - 20 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., NICK, B.: Vergleichende Untersuchungen von Käsen mit und ohne Nachgärung. III. Bakteriologische und enzymatische Untersuchungen. Schweiz. Milchw. Forschung **8**, 19–26 (1979)
 - 21 STEFFEN, C., RENTSCH, F.: Temperaturverhältnisse und Verlauf der Milchsäuregärung in Sbrinzkäse. Schweiz. Milchztg. **100**, 357–358 (1974)
 - 22 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., STEIGER, G., FLÜCKIGER, E., BÜHLMANN, C., LAVANCHY, P., NICK, B., SCHNIDER, J.: Vergleichende Untersuchungen von Sbrinzkäsen mit und ohne Nachgärung. I. Bakteriologische, biochemische, chemische und rheologische Untersuchungen. Schweiz. Milchw. Forschung **10**, 3–11 (1981)
 - 23 STREIT, K., RÜEGG, M., BLANC, B.: Beeinflussung des Wachstums von Milchsäure- und Propionsäurebakterien durch die Wasseraktivität in Abhängigkeit des Zusatzes zum Nährmedium. Milchwissenschaft **34**, 459–462 (1979)

Résumé

SOLLBERGER, H., GLÄTTLI, H., NICK, B., RÜEGG, M., SIEBER, R. et STEIGER, G.:
Analyses de fromages de Sbrinz de bonne qualité au cours de la maturation
 Schweiz. Milchw. Forschung **20** (4), 63–69 (1991)

Le cours de la maturation de 17 fromages de Sbrinz de bonne qualité a été suivi systématiquement. Des échantillons ont été prélevés, sous la croûte et au centre des meules, le jour suivant la fabrication des fromages ainsi qu'après 35 et 112 jours et après 12 et 18 mois. Des paramètres microbiologiques, enzymatiques, chimiques, physiques et rhéologiques ont été soumis à des analyses zonales répétées. Plusieurs paramètres chimiques ne différaient d'une zone à l'autre que le pre-

mier jour de prélèvement. Par contre, la teneur en eau et la consistance de la pâte présentaient encore de nettes différences zonales après 18 mois. Cette étude a permis d'obtenir les premiers résultats d'analyses des mêmes fromages de Sbrinz de leur maturation.

Summary

SOLLBERGER, H., GLÄTTLI, H., NICK, B., RÜEGG, M., SIEBER, R. and STEIGER, G.:
Analyses of Sbrinz cheese of good quality during ripening
 Schweiz. Milchw. Forschung **20** (4), 63–69 (1991)

The changes during the ripening of 17 Sbrinz cheeses of good quality was followed systematically. Samples were taken the day following manufacture as well as after 35 and 112 days and after 12 and 18 months. Microbiological, enzymic, chemical, physical and rheological parameters were submitted to repeated zonal analyses. Several chemical parameters differed only the first day of sampling from one zone to the other (under the cheese rind and in the centre of the loaves). Contrary to other parameters, such as water content and consistency of cheese the body still showed considerable differences among the cheeses after 18 months. For the first time the same Sbrinz cheeses were analysed systematically during ripening.

