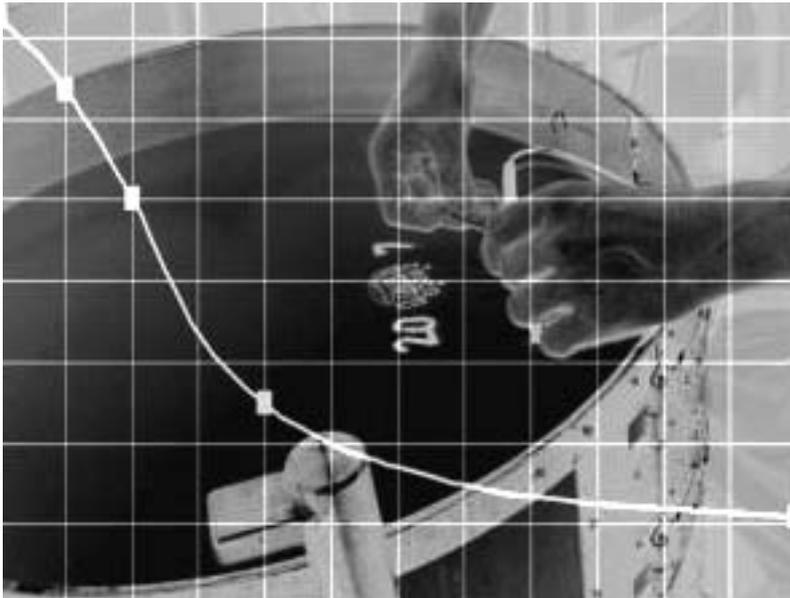


pH-MESSUNG IN DER HALBHARTKÄSEFABRIKATION

Diskussionsgruppen



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Volkswirtschafts-
departement EVD
Forschungsanstalt
Agroscope Liebefeld-Posieux ALP

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Die Bedeutung der pH-Messung im Käse	1
3	Theorie der pH-Messung	2
3.1	Die Definition des pH-Wertes	2
3.2	Säurestärke, pH-Wert und Pufferungsvermögen	2
3.3	Die Methoden der pH-Messung	3
4	pH-Messmethoden im Vergleich	6
5	Die Mittel zur Messung der Säuerung im Käse	7
6	Praktische pH-Messung mit Glassonden	8
6.1	Kontrollen vor der Messung	8
6.2	Die Kalibrierung des pH-Meters	8
6.3	Durchführung der pH-Messung im Käse	8
7	Welches ist die optimale Säuerungskurve?	10
8	Wie kann man eine abweichende Säuerungskurve korrigieren?	11
9	Unterhalt des pH-Meters und der Glaselektrode	12
10	Störungen und deren Behebung (pH-Meter mit Glaselektroden)	13
11	Zusammenfassung	13
12	Literatur	13

1 Einleitung

Im Verlauf der Käsefabrikation findet im Käse eine Säuerung durch Milchsäurebakterien statt. Die Säuerung hat eine konservierende Wirkung und hemmt die Vermehrung unerwünschter Bakterien wie z.B. coliformer Keime und pathogener Mikroorganismen. Gerade bei den hygienisch sensiblen Halbhartkäsen aus nicht pasteurisierter Milch trägt eine rasche pH-Senkung wesentlich zur Sicherheit des Produktes bei. Darüber hinaus sind viele biochemische

und chemisch-physikalische Vorgänge während der Käseherstellung und -reifung in hohem Masse pH-abhängig, weshalb der pH-Verlauf für die sensorische Qualität des Käses miteinscheidend ist.

Die Überwachung des pH-Verlaufs im Käse erlaubt die Käsequalität zu kontrollieren und bei Bedarf gezielt zu beeinflussen.

2 Die Bedeutung der pH-Messung im Käse

Das nachfolgende Schema (Abb. 1) zeigt, dass der pH-Wert im Käse auf wichtige Parameter und Vorgänge im Käse Einfluss nimmt und damit auch die Eigenschaften des Käses wesentlich mitbestimmt. Über den

pH-Verlauf im Käse lassen sich die Produkteigenschaften gezielt steuern. Ein ungünstiger pH-Verlauf kann aber auch die Ursache von Käsefehlern sein.

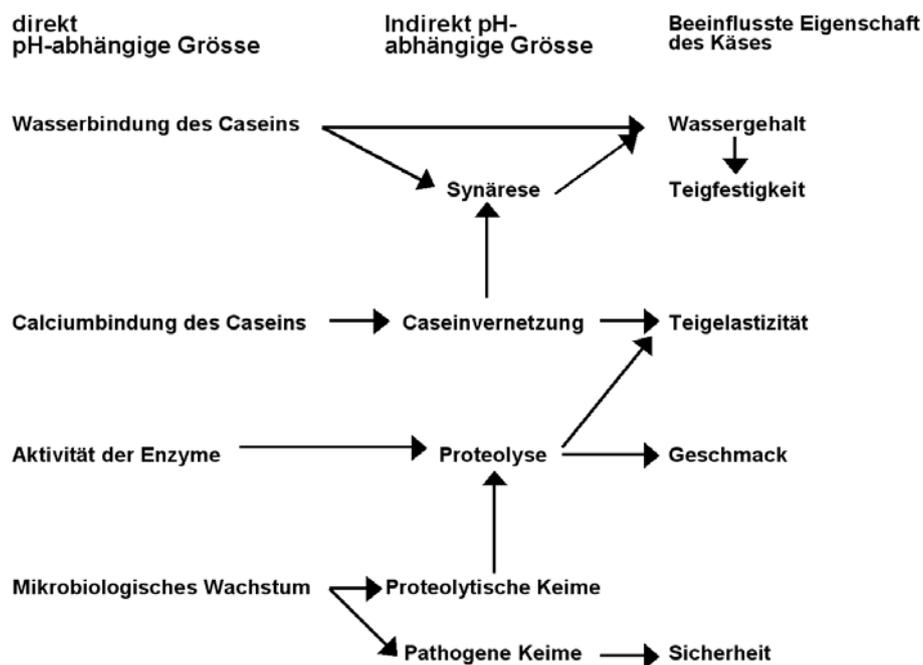


Abb. 1: Einfluss des pH-Wertes auf wichtige Grössen und Vorgänge im Käse

3 Theorie der pH-Messung

3.1 Die Definition des pH-Wertes

Im Jahre 1909 definierte der dänische Chemiker Sørensen den pH-Wert als Maß für die Säurestärke von Lösungen. pH ist die Abkürzung des lateinischen Begriffs „pondus hydrogenii“ und steht für den negativen Zehnerlogarithmus der Wasserstoffionenkonzentration in einer Lösung: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.



In Wasser gelöste Milchsäure setzt Wasserstoffionen frei, weshalb der pH-Wert sinkt:



In Wasser gelöstes Natriumhydroxid setzt Hydroxylionen frei, der pH-Wert steigt:



Durch die Messung des pH-Wertes einer wässrigen oder feuchten Probe können wir feststellen, ob diese sauer, neutral oder alkalisch ist. Hochreines Wasser reagiert pH-neutral (pH 7.0). Es enthält genau gleich viele Wasserstoffionen $[\text{H}^+]$ wie Hydroxylionen (OH^-) .

Eine saure Lösung enthält einen Überschuss an Wasserstoffionen, eine alkalische Lösung einen Überschuss an Hydroxylionen (OH^-) .

3.2 Säurestärke, pH-Wert und Pufferungsvermögen

Starke und schwache Säuren unterscheiden sich dadurch, dass sie bei gleicher molarer Konzentration,

d.h. bei gleicher Anzahl Säuremoleküle pro Liter Wasser unterschiedliche pH-Werte ergeben. Beispiele:

Beispiel einer starken Säure:

Salzsäure



$\xrightarrow{\leftarrow}$
~ 100 %
dissoziiert



Beispiel einer schwachen Säure:

Essigsäure



$\xleftrightarrow{\leftarrow}$
~ 1.3 %
dissoziiert



Bei der schwächeren Essigsäure dissoziiert im Unterschied zur Salzsäure nur ein kleiner Teil (rund 1.3%) der Säuremoleküle in Wasserstoffionen und Säureanionen. Schwache Säuren haben dafür ein hohes Pufferungsvermögen. Denn die Wasserstoffio-

nen, welche z.B. bei Zugabe von Lauge (OH^-) zu Wasser neutralisiert werden, können aus dem Überschuss undissoziierter Säuremoleküle laufend neu gebildet werden, so dass sich der pH-Wert erst nach Zugabe grösserer Mengen substantiell verändert.

3.3 Die Methoden der pH-Messung

3.3.1 Farbindikatoren

Eine Vielzahl von Pflanzenfarbstoffen und synthetischen Farbstoffen verändern ihre Farbe abhängig vom pH-Wert, wobei sowohl der Farbumschlag als auch der

pH-Wert, bei welchem dieser Umschlag auftritt, charakteristisch für jeden Farbstoff sind (Abb. 2).

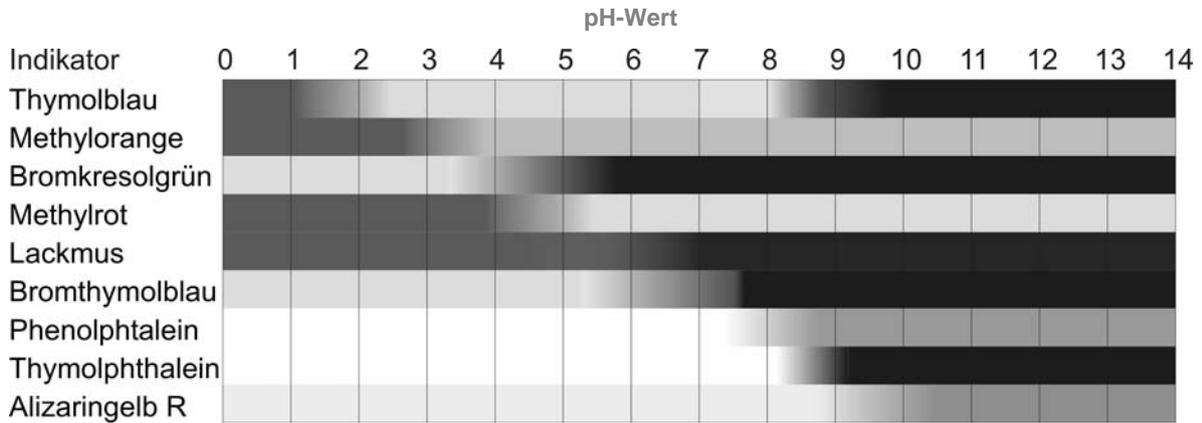


Abb. 2. Farbumschlag von verschiedenen pH-Indikatoren (Bildquelle: wikipedia.de)

Durch die Kombination von mehreren Farbindikatoren, wie man Sie auf pH-Indikatorstreifen (Abb. 3) findet,

können pH-Werte von farblosen Lösungen teilweise bis auf 0.2 pH-Einheiten genau gemessen werden.

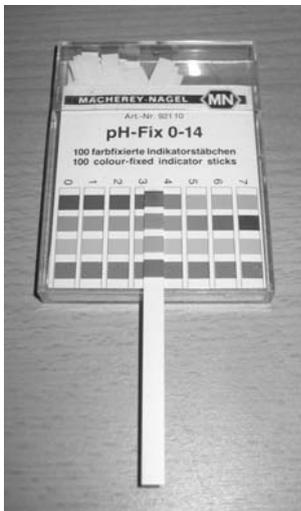


Abb. 3. pH-Indikatorstreifen (Bildquelle wikipedia.de)

3.3.2 pH-Messung mit Glaselektroden (Potentiometrie)

Die ersten pH-Meter waren klobige Geräte und mit zwei Elektroden bestückt, der eigentlichen pH-Messsonde und der Bezugselektrode. Beide Elektroden mussten gleichzeitig in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht werden. Heute kennt man v.a. die kombinierten pH-Elektroden, in welchen Mess- und Bezugselektrode zu einer Sonde vereint sind (Abb. 4a).

Die Messelektrode mit der Glasmembran bildet den Kern der Sonde, die Bezugselektrode den Mantel um die Messelektrode herum. Die Bezugselektrode ist mit Kaliumchloridlösung gefüllt und schirmt die Messelektrode von störenden elektrischen Feldern ab, weshalb ein guter Füllstand der Elektrode wichtig ist.

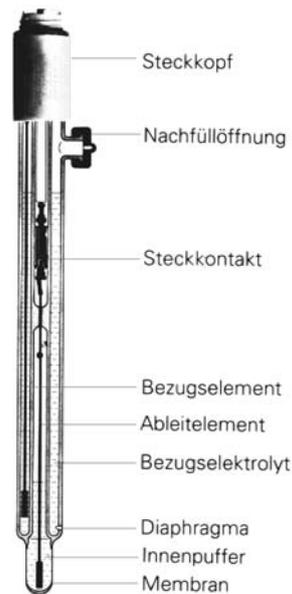


Abb. 4a:
Schematische Darstellung einer kombinierten pH-Glaselektrode
(Bild: Ingold Messtechnik AG)

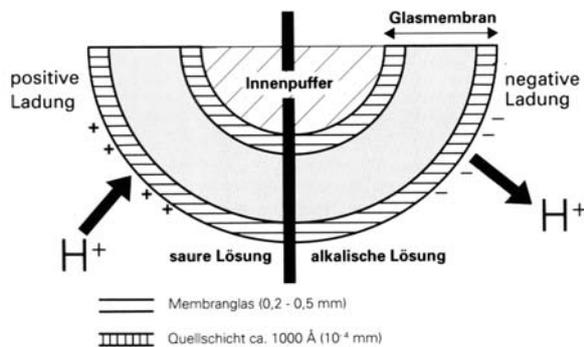


Abb. 4b:
Schematische Darstellung der Glasmembranfunktion (Bild: Ingold Messtechnik AG)

Die pH-Messung mit Glaselektroden beruht darauf, dass sich an der Oberfläche der Glasmembran Wasserstoffionen anlagern, sobald sie in eine saure Lösung getaucht wird. Die äussere Quellschicht der Glasmembran (eine 0.0001 mm dicke, mit Wassermolekülen angereicherte Zone) wird dadurch positiv geladen. Dadurch entsteht eine kleine elektrische Spannung gegenüber der Innenseite der Membran, wo der pH-Wert konstant ist (Innenpuffer). Wird die Glasmembran in eine alkalische Lösung getaucht, passiert das Umgekehrte: Die Membran gibt positiv geladene Wasserstoffionen ab, wodurch sich die äussere Quellschicht negativ auflädt. Je stärker sauer oder alkalisch die Lösung, desto grösser ist die Spannungsdifferenz zur inneren Membranseite. Das pH-Meter misst diese Spannung im Vergleich zur Spannung der Bezugsselektrode und zeigt den Wert wahlweise in Millivolt (mV) oder in pH-Einheiten an.

Bei pH 7 liegt das Spannungssignal der Elektrode nahe bei 0 mV. Sinkt der pH-Wert um eine Einheit auf pH 6.0, dann liefert eine Glaselektrode bei 25°C theoretisch ein Signal von +59.2 mV. pH-Elektroden sind aber nie perfekt und gehorchen nicht exakt der Theorie:

- Bei pH 7.0 liefert die Elektrode statt 0 mV meist ein Spannungssignal von einigen wenigen Millivolt. Man nennt dies das Asymmetriepotential der Elektrode.

- Die Spannungsänderung pro pH-Einheit ($\Delta mV/\Delta pH$), auch Steilheit der Elektrode genannt, weicht meistens ebenfalls um einige Millivolt vom theoretischen Wert von +59.2 mV/pH ab. Bei vielen pH-Metern wird die Steilheit der Elektroden in % des theoretischen Wertes angezeigt (100% = 59.2 mV/pH)

Beachte

- ⇒ Wegen dieser Abweichungen (Asymmetriepotential, Steilheit) müssen pH-Meter regelmässig kalibriert werden.
- ⇒ Grosse Abweichungen (Betrag des Asymmetriepotentials >20 mV und/oder Steilheit <95%) bedeuten, dass die Messvorrichtung nicht mehr einwandfrei funktioniert. Mögliche Gründe sind z.B.: Verschmutzung der Elektrode, alte Elektrode, ausgetrocknete Glasmembran, verstopftes Diaphragma, schlechte Kalibrationspufferlösungen.
- ⇒ Die Glasmembran funktioniert nur mit intakter Quellschicht einwandfrei. Austrocknen der Membran sowie Abreiben der Elektrode mit Papier zerstört die Quellschicht.

3.3.3 Temperaturabhängigkeit pH-Messung (Potentiometrie)

Die Temperatur nimmt auf zwei Ebenen Einfluss auf die pH-Messung:

1. Die Temperatur beeinflusst die Steilheit der Elektrode. Dieser Effekt beruht auf einer chemisch-physikalischen Gesetzmässigkeit und kann elektronisch kompensiert werden.
2. Die Temperatur beeinflusst die Wasserstoffionenkonzentration in den Proben bzw. in den Kalibrationspufferlösungen. Dieser Effekt ist nicht kompensierbar.

Beispiel 1: pH-Wert von Pufferlösungen

Wie Tabelle 1 zeigt, variiert der pH-Wert von Kalibrationspufferlösungen abhängig von der Temperatur. Je nach Art des Puffers fällt oder steigt der pH-Wert mit steigender Temperatur - und dies in unterschiedlichem Ausmass. Es ist daher wichtig, die Temperatur des Puffers bei der Kalibration des pH-Meters zu messen und den pH-Wert gemäss pH-Temperatur-Tabelle für den jeweiligen Puffer als Sollwert zu verwenden.

Tab. 1: pH-Wert-Temperatur-Tabelle von zwei verschiedenen Pufferlösungen (Bsp. NIST-Puffer pH 4.01 und pH 7.00; Fa. Orion)

°C	Puffer pH 4.01	Puffer pH 7.00
5	4.00	7.08
10	4.00	7.06
15	4.00	7.03
20	4.00	7.01
25	4.01	7.00
30	4.02	6.98
40	4.03	6.97
50	4.06	6.96

Beispiel 2: kühlgelagerte Milch

Bei 5°C binden Wasserstoffionen an das Casein, der pH-Wert steigt um bis zu 0.2 pH-Einheiten. Dieser Effekt ist zwar reversibel, die Milch muss aber mehrere Stunden bei 30°C gehalten werden, um wieder den ursprünglichen pH-Wert der frischen Milch zu erhalten.

Merke

- ⇒ Die Temperaturkompensation des pH-Meters korrigiert nur den durch das Temperaturverhalten der Messkette bedingten Effekt, nicht die temperaturbedingte Verschiebung des pH-Wertes des Messgutes!
- ⇒ Um vergleichbare pH-Werte zu erhalten, sollte der pH-Wert immer bei derselben, vorher definierten Temperatur gemessen werden.

4 pH-Messmethoden im Vergleich

Obwohl die Indikatormethoden und die Messung mit Glaselektroden in der Praxis weitaus am gebräuchlichsten sind, sei für diesen Vergleich noch die pH-Messung mittels Microchip vorgestellt:

Für die potentiometrische pH-Messung gibt es seit rund 20 Jahren neben den Glassonden (Abb. 5) auch so genannte ISFET-pH-Elektroden (siehe Abb. 6). ISFET

steht für Ionensensitiver Feldeffekt-Transistor. Bei diesen Elektroden kommen also Mikrochips mit pH-empfindlichen Halbleitern zum Einsatz. ISFET-pH-Elektroden können aus unzerbrechlichen Werkstoffen hergestellt werden, weshalb sie v.a. dort Fuss zu fassen beginnen, wo Glas z.B. aus Gründen der Lebensmittelsicherheit unerwünscht ist.



Abbildung Nr. 5 : Glaselektroden mit Gelelektrolyt (Firma Mettler-Toledo vormals Ingold)



Abbildung Nr. 6 : ISFET-pH-Elektroden aus Kunststoff (Firma Sentron NL)

Wie Tabelle 2 zeigt, hat jede der drei verglichenen Methoden ihre spezifischen Vor- und Nachteile und damit auch ihre bevorzugten Einsatzgebiete. Bezüglich der ISFET-Elektroden ist darauf hinzuweisen, dass diese um bis zu 0.15 pH-Einheiten von Glaselektroden ab-

weichende pH-Werte liefern. Dies bedeutet nicht, dass diese Elektroden untauglich wären. Die systematische Abweichung ist aber bei der Interpretation der Werte zu berücksichtigen.

Tab. 2: Vor- und Nachteile verschiedener pH-Messmethoden

Methode	Vorteile	Nachteile
pH-Indikator-Papiere	<ul style="list-style-type: none"> — preisgünstig — keine Unterhalt — schnelle Ablesung — einfache Anwendung — keine Kalibration nötig 	<ul style="list-style-type: none"> — nicht sehr genau (≥ 0.2 pH) — begrenzte Haltbarkeit — für Feststoffe ungeeignet — je nach Farbe der Probeflüssigkeit und Beleuchtung schlecht ablesbar
pH-Meter mit Glaselektrode	<ul style="list-style-type: none"> — präzise — kurze Reaktionszeit — praktisch bewährt — Referenzmethode 	<ul style="list-style-type: none"> — teuer — zerbrechliche Elektrode — Elektrode muss gewartet werden — Regelmässige Kalibration nötig — Die Elektronik ist empfindlich auf die feuchte Umgebung der Käserei.
pH-Meter mit ISFET-Elektrode	<ul style="list-style-type: none"> — präzise — Elektroden unzerbrechlich und sehr schlank — Reinigung mit Zahnbürste — BRC-IFS-tauglich — kein Elektrolytfüllung — keine Abgabe von Elektrolyt in die Probe — Elektrode wird trocken aufbewahrt. 	<ul style="list-style-type: none"> — Teuerste Geräte — Elektroden sind zum Teil nicht kompatibel mit gewöhnlichen pH-Metern. — Systematische Abweichung im pH gegenüber Glaselektroden. Es ist darum nötig, Vergleichsmessungen durchzuführen. — Die Elektronik ist feuchtigkeitsempfindlich

5 Die Mittel zur Messung der Säuerung im Käse

Methoden zur Messung der Säuerung des Käses kennt man in der Käserei schon lange. Eine der bekanntesten Methode ist die Zollikofer-Sonde, mit welcher während des Abtropfens eine kleine Menge Molke für die Säuregradbestimmung gewonnen wird. Leider eignet sich diese Methode nicht für alle Käsetypen. In der Praxis wird die Sonde fast ausschliesslich in der Emmentalerfabrikation angewandt.

Die pH-Messung ist die einzige bei allen Käsesorten einsetzbare Methode der Säuerungskontrolle.

Die Vorteile der pH-Messung liegen auf der Hand:

- unabhängig vom Format der Laibe einsetzbar
- unabhängig vom Grad der Entsirtung des Käses einsetzbar
- zuverlässig
- einfach
- schnell

Die Nachteile der Methode sind:

- Kosten einer Messeinheit (pH-Meter und Elektrode)
- Zerbrechlichkeit der Glaselektroden
- Unterhalt der Messeinheit (Elektrode, Kalibrierung usw.)

Im Käse auf der Presse und während des Abtropfens verändert sich die Temperatur laufend. Daher ist zweckmässig eine pH-Messeinheit zu verwenden, welche mit einer Temperatursonde und einer automatischen Temperaturkompensation ausgestattet ist.

Die pH-Messung auf der Presse erfordert Manipulationen, bei denen eine Glaselektrode Schaden nehmen kann. Darum hat es sich bewährt, mit einem Kunststoffschicht verstärkte Elektroden zu verwenden.

6 Praktische pH-Messung mit Glassonden

6.1 Kontrollen vor der Messung

Vor der Messung sollte man sich immer vom einwandfreien Zustand der Elektrode überzeugen. Das heisst

- Die Elektrode ist sauber.
- Die Glasmembran ist nicht ausgetrocknet (andernfalls über Nacht in KCl-Lösung tauchen).
- Die Referenzelektrode ist bis zur Einfüllöffnung mit KCl-Lösung gefüllt (bei Gelelektroden erübrigt sich diese Kontrolle).
- Elektrodensteckkontakt und Kabel sind einwandfrei, d.h. die pH-Anzeige im Messmodus zeigt nur minimale Reaktion auf Bewegungen des Kabels.

6.2 Die Kalibrierung des pH-Meters

Die Kalibrierung sollte vor jeder Messserie vorgenommen werden - in der Käserei jeden Tag.

Damit die Kalibrierung korrekt ist, gilt es einige Punkte zu beachten:

- Nie direkt in der Vorratsflasche kalibrieren, um den Puffer nicht zu verunreinigen. Eine genügende Menge Puffer für die Kalibrierung in ein separates kleines Gefäss umgiessen. Nie in die Vorratsflasche zurückgiessen.
- Die Puffer können durch mikrobielles Wachstum verderben. Regelmässig erneuern!
- Pufferlösungen sollten bei der Kalibrierung etwa Umgebungstemperatur haben.

6.2.1 Manuelle Kalibrierung

1. Nullpunkteinstellung (mit Puffer pH 7)

- Verschlusskappe bei der Elektrolyteinfüllöffnung entfernen (erübrigt sich bei Gelelektroden).
- Elektrode gut abspülen (nicht abwischen) und in Puffer pH 7.0 eintauchen. Warten bis Anzeige konstant bleibt.
- Puffertemperatur am Temperaturkompensationsknopf einstellen.
- Aus der zum Puffer gehörigen Temperatur-pH-Tabelle den Soll-pH-Wert für die aktuelle Puffertemperatur entnehmen.
- Am Drehknopf "U-comp" oder „Asym“ oder „0-Punkt“ (je nach Marke) drehen bis die pH-Anzeige exakt dem Sollwert entspricht.

2. Steilheit bestimmen (z.B. Puffer pH 4)

- Elektrode spülen und in Pufferlösung pH 4 eintauchen. Warten bis Anzeige konstant bleibt.
- ggf. die aktuelle Puffertemperatur wieder am Temperaturkompensationsknopf einstellen.
- Aus der zum Puffer gehörigen Temperatur-pH-Tabelle den Soll-pH-Wert entnehmen.
- Am Drehknopf „dU/dpH“, „Slope“ oder „Steilheit“ (je nach Marke anders bezeichnet) drehen bis pH-Anzeige dem Sollwert entspricht. Kontrolle: Die Steilheit sollte zwischen 95 und 102 % (56 - 61 mV) liegen. Wenn nicht, sind die Puffer zu erneuern bzw. die Elektrode zu regenerieren oder allenfalls zu ersetzen.
- Elektrode vor und nach jedem Puffer gründlich mit demineralisiertem Wasser spülen.

3. Dokumentation

Kalibration im Geräteprotokoll dokumentieren

6.2.2 Automatische Kalibration

Moderne mikroprozessorgesteuerte pH-Meter verfügen über Programme zur automatischen Kalibrierung. Das Programm führt den Benutzer durch den Kalibrationsprozess. Häufig sind die Geräte in der Lage, die verschiedenen Pufferlösungen selbst zu erkennen. Zu beachten ist hier Folgendes:

- Vor der Kalibrierung muss im Puffer-Menü unbedingt das tatsächlich verwendete Pufferset eingestellt werden (z.B. Puffer von Metrohm, Merck, Fluka oder Mettler, DIN/NIST-Puffer etc.), andernfalls funktioniert die automatische Puffererkennung nicht korrekt!
- Anleitung zum pH-Meter konsultieren, um zu prüfen, welche Puffersets das Gerät „kennt“.
- Nie mit Pufferlösung von zwei verschiedenen Herstellern kalibrieren, z.B. Puffer pH 7 von Orion und Puffer pH 4.0 von Merck. Hier gilt: Alle Puffer vom gleichen Hersteller!

6.3 Durchführung der pH-Messung im Käse

1. Messstelle(n) im Käse festlegen (siehe Abb. 7). Dies ist wichtig, weil die Temperatur des frischen Käses oft erheblich von der Umgebungstemperatur abweicht und vor allem auch zonal deutlich variiert.
2. Verschlusskappe bei der Elektrolyteinfüllöffnung entfernen (erübrigt sich bei Gelelektroden).
3. Elektrode abspülen und an der zuvor definierten Stelle in den Käse laib stecken, wobei eine vordefinierte Einstichtiefe zu wählen ist.
4. Falls keine Elektrode mit integrierter Temperatursonde verwendet wird, die Käsetemperatur in unmittelbarer Nähe der Messstelle (gleich Einstichtiefe) bestimmen und diese Temperatur am Temperaturkompensationsknopf des pH-Meters einstellen.
5. Elektrode gründlich mit entsalztem Wasser abspülen, nicht abwischen!
6. Bei Unterbruch der Messungen die Elektrode in Wasser oder KCl-Lösung zwischenlagern.

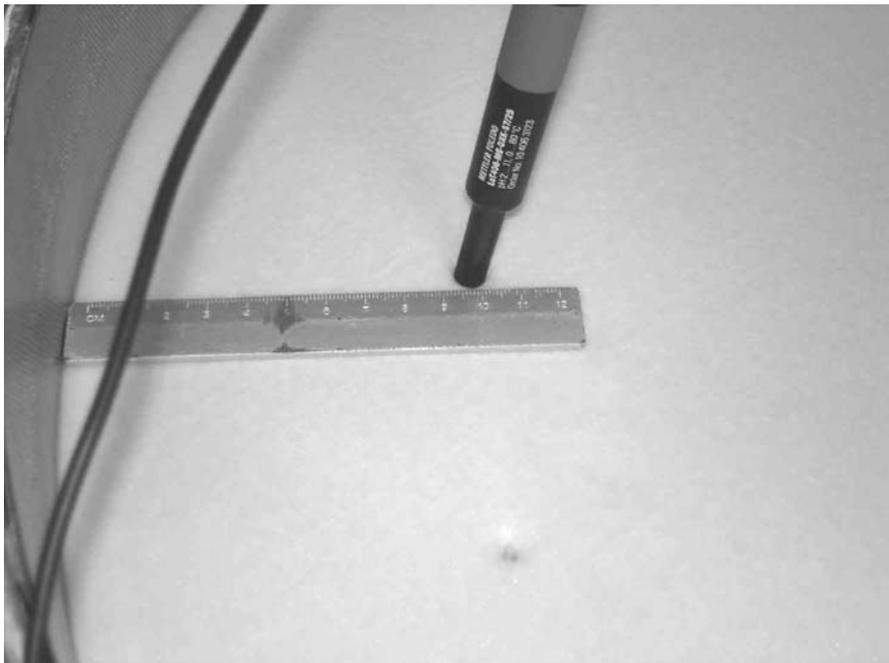


Abb. 7: Präzise Festlegung der Messstelle im Käse

7 Welches ist die optimale Säuerungskurve?

Es ist altbekannt, dass Teigstruktur und -konsistenz vom Verlauf der Säuerung abhängig sind. Eine schnelle Anfangssäuerung führt im Allgemeinen zu einem trockeneren und kürzeren Teig da die Säuerung die Entsirtung (Synärese) der Käsemasse und das Herauslösen von Calcium verstärkt. Beim Raclettekäse ist

ein höherer Calciumverlust im Interesse einer besseren Schmelzbarkeit erwünscht, weshalb bei diesem Käse eine deutlich steilere Säuerungskurve angestrebt wird als bei Tilsiter und Appenzeller (siehe Abb. 8).

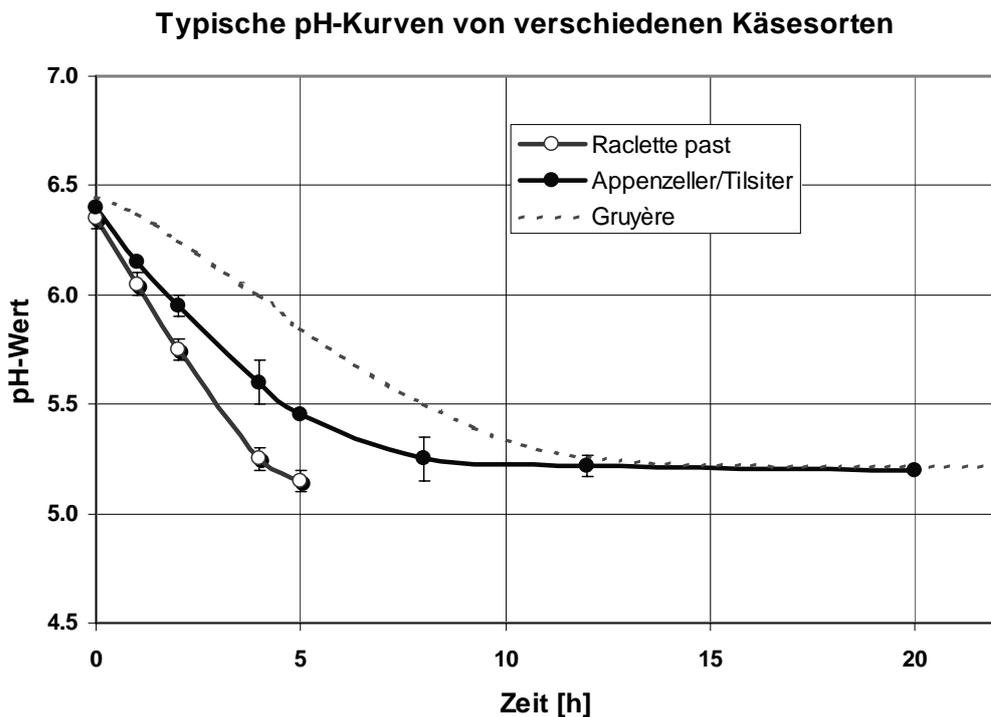


Abb. 8: Säuerungskurven von verschiedenen Käsesorten

Die Erfahrungen haben gezeigt, dass der Verlauf der Säuerung von folgenden Faktoren abhängig ist:

- Milchqualität
- Aktivität der Milchsäurebakterien
- Kulturschüttmenge
- Kultursorte
- Mengenverhältnis von junger Kultur zu alter Kultur
- Brenntemperatur
- Ausrührzeit
- Geschwindigkeit der Abkühlung

Wie Abbildung 9 zeigt, weisen auch die thermophilen Rohmischkulturen von ALP deutliche Unterschiede im Säuerungsverhalten auf, wobei interessanterweise die beiden Sbrinzkulturen RMK 302 und RMK 305 die Extreme bezüglich der Anfangssäuerung bilden.

Säuerungskurven einiger ALP-Kulturen
Medium: sterile Magermilch, 38°C

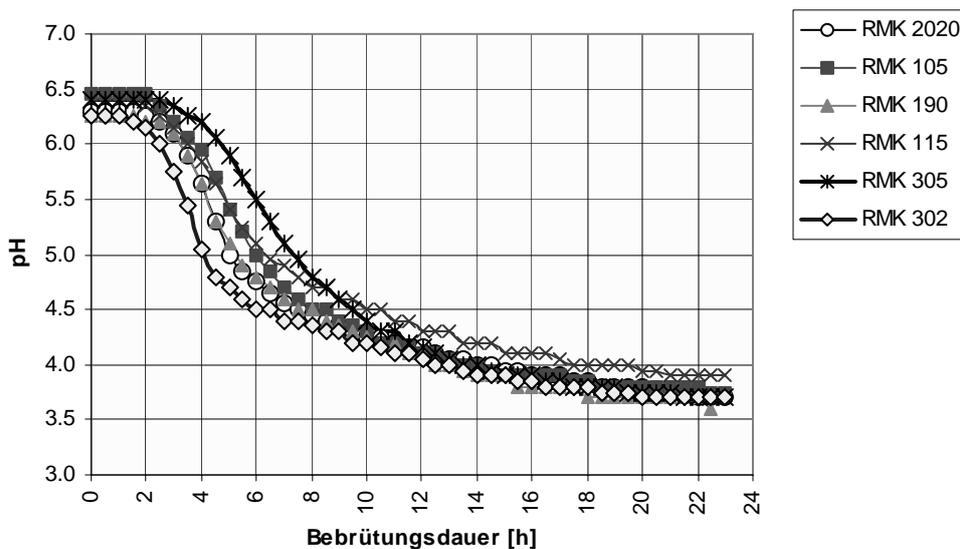


Abb. 9. Säuerungskurven einiger thermophiler Rohmischkulturen in Magermilch.

Obwohl der Säuerungsverlauf ein für jede Käsesorte charakteristisches Merkmal darstellt, ist es nicht so, dass keine Unterschiede von Käserei zu Käserei bestünden. Denn der Käser definiert oft selbst, was für ihn der ideale Käseteig ist. Ausserdem hat er – wie oben aufgelistet – zahlreiche Möglichkeiten, die Säuerung zu beeinflussen.

Oft sind die Säuerungskurven von Betrieb zu Betrieb gleich, die Teigeigenschaften aber verschieden. Manchmal sind die Säuerungskurven verschieden, die Teigeigenschaften aber ähnlich. Es liegt an jedem Käser, durch tägliche Messungen und durch den Vergleich der Messwerte mit der Teigqualität **seine ideale Säuerungskurve** zu finden.

8 Wie kann man eine abweichende Säuerungskurve korrigieren?

Wenn die Sollwerte nicht erreicht werden, muss der Käser Korrekturmaßnahmen einleiten mit dem Ziel, wieder die ideale Säuerungskurve zu erhalten. Von der

Vielzahl von Eingriffsmöglichkeiten, die sich hier bieten, seien nachfolgend die wichtigsten aufgelistet:

Eingriffsebene	Kriterium	Korrekturmaßnahmen
Milchqualität	– Vorbebrütete Reduktase – Luzernerprobe	– Milchqualität überwachen und ggf. verbessern
Aktivität der Säuerungskultur	– Säuregrad nach der Bebrütung	– bei deutlichen Abweichungen die Kultur wechseln – Temperatur und Bebrütungsdauer anpassen
Kulturenmenge	– Schüttmenge ‰	– Aufgrund der Säuerungskurve des Vortags anpassen
Wasserzusatz zur Kessmilch	– Menge relativ zur Milchmenge	– Menge ggf. anpassen
Verhältnis junge/alte Kultur	– Mengenverhältnis	– Aufgrund der Säuerungskurve des Vortags anpassen
Bruchwaschen	– Menge Waschwasser relativ zur Sirtenmenge	– Menge ggf. anpassen
Brennen	– Brenntemperatur – Ausrührzeit	– Aufgrund der Säuerungskurve des Vortags anpassen
Pressen / Entsirtung	– Abkühlung auf der Presse – Abkühlung beim Abtropfen	– Ggf. Isolation, Schutzhauben einsetzen oder das Raumklima anpassen.

9 Unterhalt des pH-Meters und der Glaselektrode

Aufbewahrung des pH-Meters

pH-Meter ertragen extreme Temperaturen oder hohe Feuchtigkeit schlecht. Äussere Spannungsfelder oder oxidierte Kontakte beeinträchtigen die Messungen ebenso wie durch Feuchtigkeit und Salzurückstände verursachte Fehlerströme. Deshalb sollten die Geräte in einem trockenen Raum und nicht in der Nähe starker Elektromotoren aufbewahrt werden, z.B. im Labor der Käserei.

Elektrolyt nachfüllen (gilt nur Elektroden mit Keramikdiaphragma)

Die Bezugelektrode muss immer gut mit Elektrolytlösung (KCl) gefüllt sein, damit elektrische Störfelder abgeschirmt werden. Ausschliesslich die vom Hersteller für den verwendeten Elektrodentyp empfohlene Elektrolytlösung verwenden!

Reinigung der Elektroden

Die Elektrodenhersteller empfehlen je nach Verschmutzung unterschiedliche Reinigungsmassnahmen. Hier eine Auswahl für gängige Arten der Verschmutzung:

Verschmutzung	Behandlung	Hinweis
Anorganische Beläge	einige Minuten in 0,1 mol/l HCl oder 0,1 mol/l NaOH	mit 40-50°C warmen Lösungen bessere Reinigung
organische Beläge (Öl, Fett)	abspülen mit Ethanol, Aceton oder Haushaltspülmittel	Sensor mit weichem Tuch vorsichtig abtupfen
Proteine	Pepsin/HCl-Lösung, 1-2 Stunden	Nur bei Elektroden mit Keramikdiaphragma anwenden

Nach jeder der oben aufgeführten Reinigungsprozeduren ist die Elektrode zur neuen Konditionierung mindestens eine halbe Stunde in KCl-Lösung zu stellen und jeweils neu zu kalibrieren.

Glasmembran unten an der Elektrode immer nur abtupfen, nie abreiben! Abreiben zerstört die Quellschicht der Membran, so dass falsche Messwerte und lange Ansprechzeiten resultieren.

Glaselektroden dürfen nie austrocknen

Dies gilt besonders für die Glasmembran an der Spitze der Elektrode. Das bedeutet, dass die Elektrode zwischen den Messungen immer bis zum Diaphragma (Keramikzäpfchen oberhalb der Glasmembran; bei Gelelektroden ist es eine grosse Pore) in die vom Her-

steller empfohlene Aufbewahrungslösung eingetaucht sein sollte.

Wenn die Glasmembran austrocknet, wird die Quellschicht auf der Membran zerstört, mit dem Effekt, dass die Elektrode schlecht anspricht und driftet. Das heisst, dass zwei Messungen der gleichen Probe innert kurzer Zeit unterschiedliche Ablesungen geben. Ausgetrocknete Elektroden müssen regeneriert werden indem sie längere Zeit (z.B. über Nacht) in Daueraufbewahrungslösung eingetaucht werden.

10 Störungen und deren Behebung (pH-Meter mit Glaselektroden)

Störung	Ursache	Behebung
pH-Anzeige reagiert auf Annäherung der Elektrode mit der Hand	<ul style="list-style-type: none"> - Schlechte Erdung und Abschirmung - Wackelkontakt des Elektrodensteckers 	<ul style="list-style-type: none"> - Füllstand der Elektrode kontrollieren ggf. KCl nachfüllen - Kabelkontakte überprüfen
pH-Werte driften	<ul style="list-style-type: none"> - Elektrode war extremen Bedingungen ausgesetzt (trocken, stark alkalisch, etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> - Stabile Messwerte abwarten - Elektrode über Nacht in KCl rekonditionieren
Träge Anzeige	<ul style="list-style-type: none"> - Glasmembran ausgetrocknet - Diaphragma verstopft - Alte Elektrode 	<ul style="list-style-type: none"> - Elektrode über Nacht in KCl rekonditionieren - Reinigung des Diaphragmas mit Pepsin/HCl - Glasmembran in starker Säure reaktivieren - Elektrode ggf. ersetzen
Steilheit der Elektrode <95%	<ul style="list-style-type: none"> - Elektrode verschmutzt - Schlechte Pufferlösungen - Elektrode alt 	<ul style="list-style-type: none"> - Elektrode reinigen (s.o.) - Mit frischen Pufferlösungen kalibrieren - Elektrode in starker Säure reaktivieren, ggf. ersetzen
Steilheit der Elektrode >102%	<ul style="list-style-type: none"> - Schlechte Pufferlösungen 	<ul style="list-style-type: none"> - Mit frischen Pufferlösungen kalibrieren

11 Zusammenfassung

- Mit der Steuerung der Säuerung im Käse können die Eigenschaften und Qualität des Käses gezielt beeinflusst bzw. sichergestellt werden.
- Eine normale Säuerung trägt (neben anderen Elementen) wesentlich zur hygienischen Sicherheit der Halbhartkäse aus Rohmilch und thermisierter Milch bei und sollte folglich auch regelmässig kontrolliert und dokumentiert werden.
- Es obliegt jedem Käser, die für seinen Betrieb optimale Säuerungskurve zu finden.
- Die pH-Metrie ist die Methode der Wahl zur Überwachung der Säuerung im Käse.
- Um einwandfrei zu funktionieren, muss die pH-Messeinheit sorgfältig behandelt und regelmässig gewartet werden.
- Die einwandfreie Funktion von pH-Meter und Elektrode ist täglich anhand der Kalibrierung zu überprüfen.

12 Literatur

- Meier P., Lohrum A., Gareiss J.: Praxis und Theorie der pH-Messtechnik. Ingold Messtechnik AG, CH-8902 Urdorf. (1989)

