



Schnellere Käsureifung in Kellern mit hohem Ammoniakgehalt

Hans-Peter BACHMANN, Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft (FAM), CH-3097 Liebefeld-Bern

Ammoniak ist ein natürlicher Bestandteil in der Atmosphäre von Kellern mit schmieregereiften Käsen. In der Praxis gibt es beim Ammoniakgehalt grosse Unterschiede. In einem Versuch wurde der Einfluss eines unterschiedlichen Ammoniakgehaltes auf den Reifungsverlauf schmieregereifter Käse untersucht, dabei konnte eine beschleunigte Reifung bei höherem Ammoniakgehalt festgestellt werden.

Die beschleunigte Käsureifung in Kellern mit einem hohen Ammoniakgehalt ist in erster Linie ein chemischer Effekt, in Folge des höheren pH-Wertes im Käse. Die beschleunigte Käsureifung 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. Ammoniak entsteht bei der Käsureifung natürlicherweise aus dem Proteinabbau (vgl. Kasten). Ammoniak ist gasförmig, hat einen stechenden Geruch und einen tränentreibende Wirkung. Alle, die schon einmal in einem Keller waren, wo Käse mit geschmierter Oberfläche reiften, können dies bestätigen. Das bisher erarbeitete Wissen zum Einfluss von Ammoniak in der Kelleratmosphäre auf den Reifungsverlauf schmieregereifter Käse ist zum Teil widersprüchlich und erlaubt keine schlüssigen Folgerungen für die Praxis. Es war bisher nicht klar, ob ein hoher Ammoniakgehalt die Reifung beschleunigt, oder aber der höhere Ammoniakgehalt nur eine Folge der intensiveren Reifung ist. Es war deshalb unumgänglich eigene Versuche zu diesem Thema durchzuführen.

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 (Proteinabbau) und somit der Geschmacksbildung führt (Gross 1989). Der Geschmack kann sowohl in positiver (reif, aromatisch) wie auch in negativer (bitter,

unrein) Richtung intensiviert werden. Der Anstieg des pH-Wertes beeinflusst auch den Käseteig. Die intensivere Proteolyse und die verstärkte Migration (Wanderung) des Kalziums 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: Bei der ersten Studie konnte eine deutliche Beschleunigung des Gärverlaufes und der Proteolyse bei einem höheren Ammoniakgehalt (60 ppm) festgestellt werden. Die zweite Studie führte teilweise zu entgegengesetzten Ergebnissen, ohne dass die Autoren dafür eine Erklärung fanden.

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

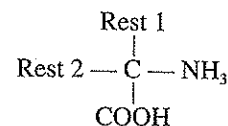
Erfahrungen aus der Käseberatung

Der FAM sind einige Beratungsfälle bekannt, bei denen mit grosser Wahrscheinlichkeit ein zu hoher Ammoniakgehalt in der Kelleratmosphäre zu Qualitätsproblemen (Teigverfärbungen) führte. Es ist bis anhin noch nicht vollständig geklärt, ob die Teigverfärbungen direkt auf eine chemische Reaktion des Ammoniaks oder indirekt auf das Wachstum pigmentbildender Bakterien zurückzuführen sind. Eine Erhöhung der Frischluftzufuhr erwies sich in diesen Fällen als erfolgreiche Lösung.

Die Ammoniakbildung im Käse

Das Protein im Käse wird während der Reifung schrittweise abgebaut. Die Proteinketten werden dabei zu Polypeptiden, Peptiden und Aminosäuren, den eigentlichen Bestandteilen der Proteine, gespalten.

Eine Aminosäure ist wie folgt aufgebaut:



Die Aminosäuren können noch weiter abgebaut werden:

- Wird die COOH-Gruppe abgespalten, entsteht neben dem CO₂ (Gas!) ein sogenanntes Amin,
 - Wird die NH₃-Gruppe abgespalten, entsteht neben dem Ammoniak (NH₃), ebenfalls gasförmig, eine organische Säure.
- Ammoniak ist demnach ein Spaltprodukt aus dem Proteinabbau im Käse. Für diesen Abbau sind proteolytische Enzyme verantwortlich. Sie werden von verschiedenen Mikroorganismen gebildet:
- Milchsäurebakterien,
 - Reifungsorganismen (Käseschmiere, Weisseschimmel) und
 - Bakterien aus der Rohmilchflora.

Je stärker der Proteinabbau ist, desto reifer und aromatischer ist der Käse.

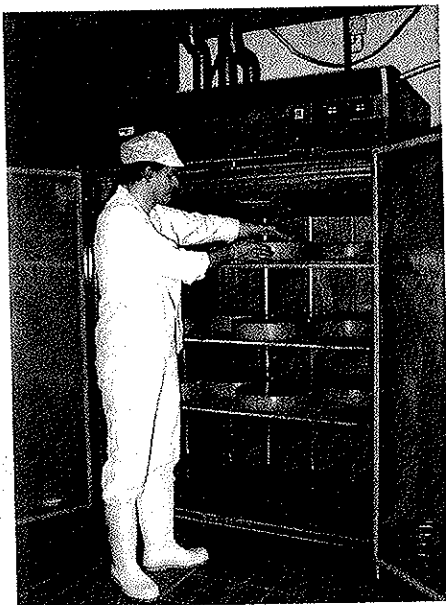


Abb. 1. Die Käse wurden in zwei identischen Klimaschränken gereift, wobei bei einem Schrank der Ammoniakgehalt auf 50 ppm eingestellt wurde.

Unterschiedliche Reifung identischer Käse

Für den Versuch wurden Appenzeller Käse, die in der Regel in Kellern mit einem hohen Ammoniakgehalt reifen, ausgewählt. Die Käse wurden, um eine möglichst gute und konstante Käsequalität sicherzustellen, von Praxisbetrieben bezogen. Von vier Käseereien wurden je vier Laibe der gleichen Fabrikationscharge im Alter von drei Monaten an die FAM transportiert, zu gleichen Teilen auf die beiden Klimaschränke (Abb. 1) 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 ca. 50 ppm (7,5 m³ Flaschen mit 1,5 % NH₃ in O₂/N₂).

Ein Ammoniak-Gehalt von 50 ppm entspricht dem oberen MAK-Wert (Kurzzeitgrenzwert). Der MAK-Wert definiert die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration. Die andern Parameter wurden standardisiert:

- Temperatur: 14 ± 0,2 °C
- rel. Feuchte: 94 ± 2 % (je nach Käseoberfläche).

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

CO₂: Wegen der grossen Frischluftzufuhr durch das tägliche Öffnen konnte der CO₂-

Gehalt nur unwesentlich über die natürliche Konzentration in der Luft ansteigen. Die Proben aus den 180 Tagen alten Käsen waren wie folgt lokalisiert (Abb. 2):

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

Ammoniak diffundiert in den Käse

Der Ammoniakgehalt unterschied sich in den beiden Reifungsatmosphären im angestrebten Ausmass (Abb. 3). Die Zufuhr von Ammoniak führte zu einer Erhöhung des pH-Wertes in den 180tägigen Käsen (Abb. 4). Die pH-Werte sind hoch signifikant verschieden ($p < 1 \%$). Der Anstieg des pH-Wertes ist ein direkter Effekt durch das in den Käse hineindiffundierende (alkalische) Ammoniak. Die Diffusion des Ammoniaks in den Käseteig konnte auch analytisch festgestellt werden (Tab. 1). Der Umstand, dass beim Ammoniakgehalt im Käse nur begrenzte Unterschiede auftraten, spricht für die Tatsache, dass ein bedeutender Teil des Ammoniaks direkt im Käse gebildet wird.

Ammoniak beschleunigt die Käse- reifung

Erwartungsgemäss hatte die unterschiedliche Reifung keinen Einfluss auf den Wassergehalt (Tab. 1). Wie in der Literatur beschrieben, beschleunigte ein höherer Ammoniak-Gehalt die Migration des Kalziums Richtung Käseoberfläche. Das Kalzium wandert dabei zusammen mit der Milchsäure. Die Milchsäure gleicht den pH-Gradient im Käse aus und wird schliesslich von der Oberflächenflora veratmet. Die Veratmung der Milchsäure führt auch ohne Ammoniak-Diffusion zu einem pH-Gradienten im Käse. Das Ammoniak wirkt nur verstärkend.

Ein höherer Ammoniak-Gehalt führte zu einer, wahrscheinlich pH-Wert bedingten, Beschleunigung der Proteolyse in die Breite (Wasserlöslicher Stickstoff) und in die Tiefe (Nicht-Protein-Stickstoff) (Tab. 1). Bei den flüchtigen Fettsäuren (Tab. 1) liegen diejenigen Fettsäuren, die vorwiegend aus dem Eiweissabbau stammen (iso-Buttersäure, iso-Valeriansäure), bei höherem Ammoniak-Gehalt, in grösserem Umfang vor. Diese flüchtigen Fettsäuren stammen von der Desaminierung von Aminosäuren (siehe Kasten). Dies

bedeutet, dass Ammoniak nicht nur von der Oberflächenflora, sondern auch im Käseinnern gebildet wird. Schwieriger nachzuvollziehen sind die Unterschiede bei der Ameisen-, Essig- und Propionsäure in der Mittelzone der Käse: Der mit der Ammoniakdiffusion ansteigenden pH-Wert und die Milchsäure-Migration haben offensichtlich zu Verschiebungen in der Mikroflora im Käse geführt.

Die Keimgehalte in der Schmierflora (Resultate nicht präsentiert) liegen im Bereich früherer Untersuchungen. Bei der Interpretation der mikrobiologischen Resultate ist zu beachten, dass es sich nur um eine Momentaufnahme handelt, die nichts über die Vorgeschichte aussagt. Dennoch: der höhere Ammoniakgehalt hat zu einer Abnahme bei 3 von 5 untersuchten Keimgruppen geführt. Die beschleunigte Käse- reifung in Kellern mit einem hohen Ammoniakgehalt ist demnach in erster Linie ein chemischer Effekt, in Folge des höheren pH-Wertes im Käse.

Beschleunigte Käse- reifung beeinflusst Qualität

Der Anstieg des pH-Wertes beeinflusste den Käseteig. Die intensivere Proteolyse

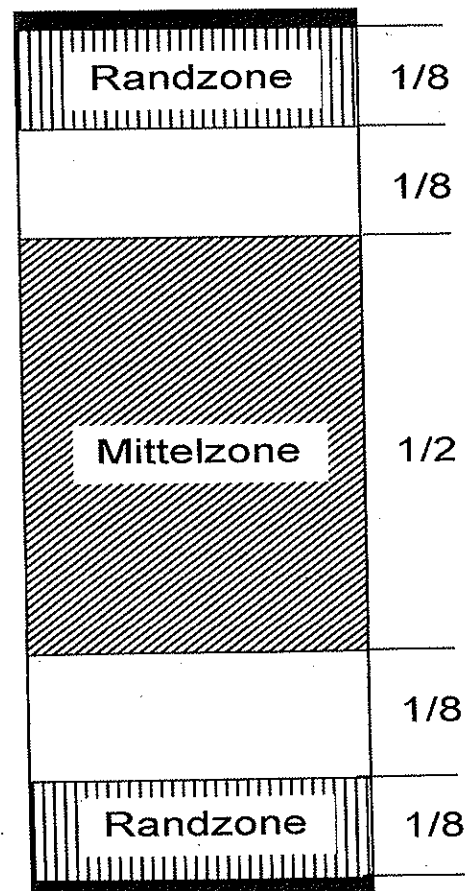


Abb. 2. Bei der Probenahme wurde zwischen Rand- und Mittelzone unterschieden.

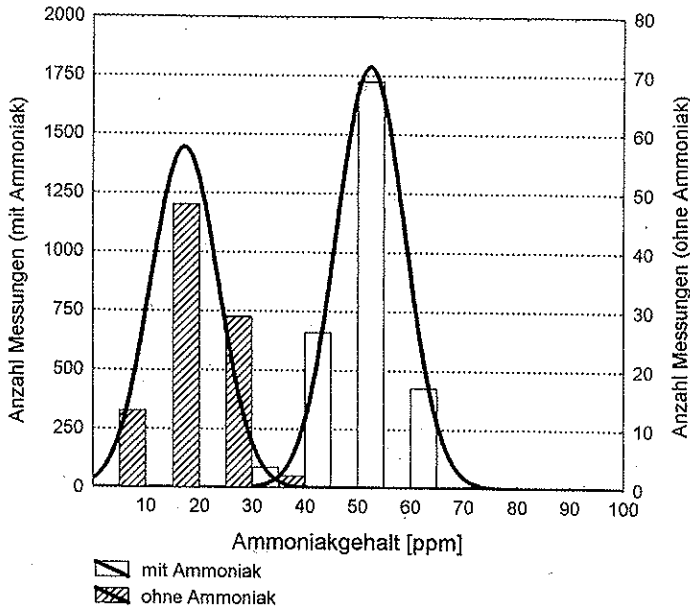


Abb. 3. Ammoniakgehalt in den Reifungsatmosphären.

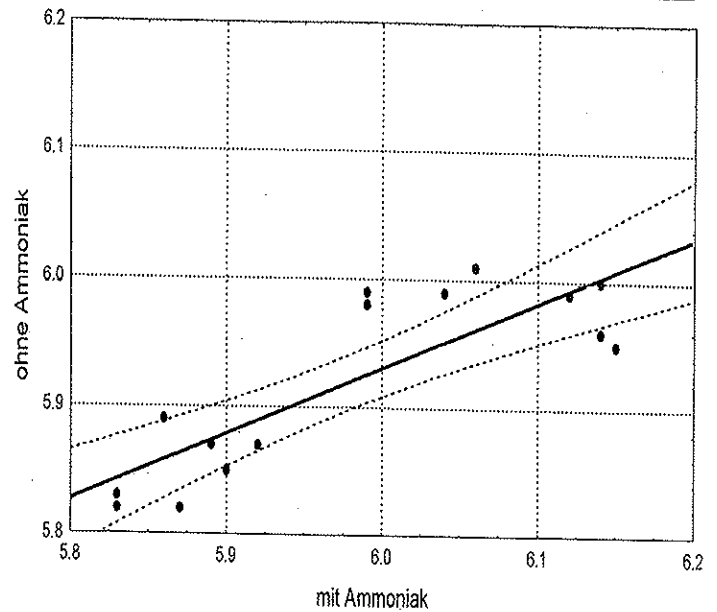


Abb. 4. pH-Wert in Mittelzone (Käse im Alter von 180 Tagen) (Regressionsgerade und deren 95 % Vertrauensintervall).

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der 180tägigen Käse in Abhängigkeit von Reifung (Mittelwerte); Anzahl Messungen = 16 (8 mit NH_3 und 8 ohne NH_3)

Parameter	Einheit		zonale Zusammensetzung			
			Randzone		Mittelzone	
			mit NH_3	ohne NH_3	mit NH_3	ohne NH_3
Wassergehalt	g/k	x	394		390	
		s	13		13	
Kalzium	mmol/kg	x	181	135**	117	
		s	8	37	4	
TN	mol/kg	x	2,82		2,85	
		s	0,05		0,05	
WLN	in % v. TN	x	39,8	38,6*	39,5	38,1*
		s	2,1	1,6	1,9	2,0
NPN	% v. WLN	x	69,8	68,0*	67,6	
		s	6,4	6,6	6,0	
Ammoniak	mmol/kg	x	144	117*	136	112*
		s	33	28	31	27
Total flüchtige Fetts.	mmol/kg	x	76,9		64,7	
		s	27,0		22,5	
Ameisensäure	% d.fl.FS.	x	3,4		3,6	5,4**
		s	1,1		0,6	1,9
Essigsäure	% d.fl.FS.	x	54,1		59,5	57,3*
		s	7,1		7,8	7,2
Propionsäure	% d.fl.FS.	x	33,6		27,3	29,7*
		s	8,90		9,6	7,9
iso-Buttersäure	% d.fl.FS.	x	1,8	1,4*		1,9
		s	0,9	0,8		1,2
n-Buttersäure	% d.fl.FS.	x	3,5		3,3	
		s	2,6		2,0	
iso-Valeriansäure	% d.fl.FS.	x	2,8	2,2*	2,5	1,3**
		s	0,7	0,8	0,5	0,9

NH_3 = Ammoniak; TN = Total-Stickstoff; WLN = wasserlöslicher Stickstoff; NPN = Nicht-Protein-Stickstoff
Fetts. = Fettsäuren; fl.FS. = flüchtige Fettsäuren

x Mittelwert
s Standardabweichung

* Signifikant verschieden mit Irrtumswahrscheinlichkeit $p < 5\%$ bei paarweisem t-Test
** Signifikant verschieden mit Irrtumswahrscheinlichkeit $p < 1\%$ bei paarweisem t-Test

und die verstärkte Migration des Kalziums Richtung Käserinde führten zu einem kürzeren festeren Käseteig (Tab. 2). Die sensorische Analysen (Tab. 2) erhärten die chemischen Analysen. Der Unterschied beim Eiweissabbau war nicht derart markant, dass bei der Geruchs- und Aromaintensität bereits signifikante Unterschiede festgestellt werden konnten.

Beim Geschmack können kleinere Unterschiede wahrgenommen werden, als beim Geruch. Die höhere Geschmacksintensität «süß» bei Käsen, die ohne Ammoniak-Zugabe reiften, ist mit dem höheren Gehalt an Propionsäure erklärbar. Die erhöhte Bitterkeit bei den Käsen mit Ammoniak-Zugabe steht im Zusammenhang mit der leicht verstärkten Proteolyse. Für die

Tatsache, dass die Käse mit Ammoniak-Zugabe ihr Optimum bezüglich der sensorischen Qualität bereits überschritten haben, spricht auch, dass die trigeminalen (V. Hirnnerv) Wahrnehmungen «brennend» und «stechend» von den Sensorkern nur bei diesen Käsen notiert wurden. Die beiden Attribute stehen im Zusammenhang mit der Proteolyse und eventuell der Lipolyse.

Ein Zielkonflikt für die Praxis

Die Praxis muss innerhalb eines Zielkonfliktes wählen:

■ Wird durch eine dosierte Frischluftzufuhr ein höherer Ammoniakgehalt in der Kellerluft gewählt, führt dies zu einer merklichen Beschleunigung der Käse- reifung. Dabei muss man aber das Risiko in Kauf nehmen, dass die Qualität rasch abnimmt, wenn die Käse nicht zum Zeitpunkt des optimalen Reifegrades verkauft werden können. Es ist wichtig zu wissen, dass beim Ammoniak der obere MAK-Wert (Kurzzeitgrenzwert) bei 50 ppm liegt.

■ Wird durch eine verstärkte Frischluftzufuhr ein tieferer Ammoniakgehalt (z.B. 20-30 ppm) gewählt, so werden die Käse länger haltbar sein. Das bedeutet, dass die Qualität nicht so schnell abnimmt, wenn die Käse nicht zum Zeitpunkt des optimalen Reifegrades verkauft werden können. Beim tieferen Ammoniakgehalt wird es aber länger dauern, bis die Käse diesen optimalen Reifegrad erreicht haben. Da die Reifungsbeschleunigung mittels

Ammoniak zumindest zum Teil ein irreversibler (nicht umkehrbarer) Prozess darstellt, ist es wahrscheinlich nicht möglich, die Käse in einer Ammoniak-geschwängerten Atmosphäre zu halten, bis sie ihren optimalen Reifegrad erreicht haben und dann in einen Keller mit einem tiefen Ammoniak-Gehalt zu wechseln, um die Haltbarkeit zu verlängern.

Weitere Versuche sind geplant

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

Welchen Einfluss hat ein erhöhter Ammoniakgehalt, wenn die Käse bereits zu einem früheren Zeitpunkt in einer entsprechenden Umgebung reifen?

Führen stark erhöhte Ammoniakgehalte von deutlich über 50 ppm zu ganz bestimmten Käsefehlern (Geruch, Verfärbungen)?

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

Welche Bedeutung hat der Ammoniak-Gehalt bei nicht schmieregereiften Käsen?

DANK

Allen Personen, die zum Gelingen dieses Versuches beigetragen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Ein spezieller Dank gebührt:

der Geschäftsstelle für Appenzeller Käse für die Lieferung der Käse und

den Firmen Imeth AG (T. Hediger) und CarbaGas (J. Stalder) für die technische Unterstützung.

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.

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.

Tab. 2. Mechanische Texturmerkmale und sensorische Analyse in Abhängigkeit von Käsereifung (Mittelwerte); Anzahl Messungen = 16 (8 mit NH₃ und 8 ohne NH₃)

Parameter	Einheit	Mittelzone		
		mit NH ₃	ohne NH ₃	
Penetrometrie: Eindringtiefe	mm	x	6,3	7,9**
		s	0,9	1,2
Bruchdeformation	%	x	46,3	
		s	4,0	
Bruchkraft	N	x	19,8	17,4**
		s	2,0	2,2
Kraft bei 33 % Deformation	N	x	14,7	12,6**
		s	2,2	1,4
Geruchsintensität ¹⁾		x	3,6	
Aromaintensität ¹⁾		s	0,4	
		x	4,0	
Geschmacksintensität: salzig ¹⁾		s	0,4	
		x	3,6	
Geschmacksintensität: süß ¹⁾		s	0,3	
		x	1,7	2,1**
Geschmacksintensität: bitter ¹⁾		s	0,2	0,2
		x	2,7	2,3*
Geschmacksintensität: sauer ¹⁾		s	0,5	0,4
		x		3,1
trigeminale Wahrnehmung: brennend ²⁾		s	0,2	
		x	0,7	0,0**
trigeminale Wahrnehmung: stechend ²⁾		s	0,5	0,0
		x	0,4	0,5
		s	0,0*	0,0

NH₃ Ammoniak

x Mittelwert

s Standardabweichung

* Signifikant verschieden mit Irrtumswahrscheinlichkeit p < 5 % bei paarweisem t-Test

** Signifikant verschieden mit Irrtumswahrscheinlichkeit p < 1 % bei paarweisem t-Test

¹⁾ Intensitätsskala von 1-7; 1=schwächste, 7=stärkste Intensität

²⁾ 0=weniger als von 30 % der Sensoriker notiert; 1=mehr als von 30 % der Sensoriker notiert

RÉSUMÉ

Accélération de la maturation des fromages dans des caves avec une teneur en ammoniac élevée

L'ammoniac est un composant naturel de l'atmosphère des caves d'affinage de fromages à croûte emmorgée. Dans la pratique la teneur en ammoniac varie fortement d'une cave à l'autre.

Par un essai, on a analysé l'influence d'une teneur en ammoniac différente sur le déroulement de l'affinage de fromages à croûte emmorgée. Des fromages Appenzell ont été affinés par une moitié sans l'ajout d'ammoniac (17 ppm) et, par l'autre moitié avec l'ajout d'ammoniac (52 ppm).

Une augmentation de la teneur en ammoniac accroît l'élévation de la valeur pH dans le fromage, accélère la migration de l'acide lactique et du calcium en direction de la surface des fromages, intensifie la protéolyse, augmente la fermeté de la pâte et le risque de défauts sensoriels tels que amer, piquant, brûlant.

L'accélération de la maturation des fromages constatée dans les caves avec une teneur en ammoniac élevée est due à un effet chimique qui est la conséquence d'une valeur pH plus élevée dans le fromage.

L'affinage accéléré présente l'avantage d'atteindre la maturité du produit plus tôt, mais l'inconvénient d'une conservabilité plus courte, c'est-à-dire une qualité sensorielle qui se dégrade plus rapidement.

SUMMARY

Accelerated cheese ripening in cellars with a high ammonia content

Ammonia is a natural component of ripening rooms, with smear-ripened cheeses. The content in these ripening rooms varies significant. In an experiment the influence of the ammonia on the ripening of smear-ripened cheeses was investigated.

Appenzeller cheese was ripened in an atmosphere with (52 ppm) or without (17 ppm) the addition of ammonia. The higher ammonia content increased the pH in cheese, accelerated the diffusion of lactic acid and calcium to the cheese surface, intensified proteolysis, raised the consistence of the cheese body and increased the risk of the occurrence of bitterness, burntness and pungency.

The accelerated cheese ripening in cellars with a high ammonia content is primarily a chemical effect due to the higher pH of cheese. Accelerated cheese ripening has the advantage of making it available to the consumer earlier, however, the stability of the product is reduced i.e. the optimal sensorial qualities of the cheese decrease rapidly.

KEY WORDS: cheese, ripening, proteolysis, smear, ammonia