



Kristalle in Käse



Diskussionsgruppen, März 2018



Einleitung

Bedeutung von Kristallen in Käse

- Hinweis auf lange Reifung
- Interessantes Aussehen des Käses
- Interessantes oder ev. störendes Mundgefühl
- Verwechslung mit Schimmelpilz



Aminosäurekristalle

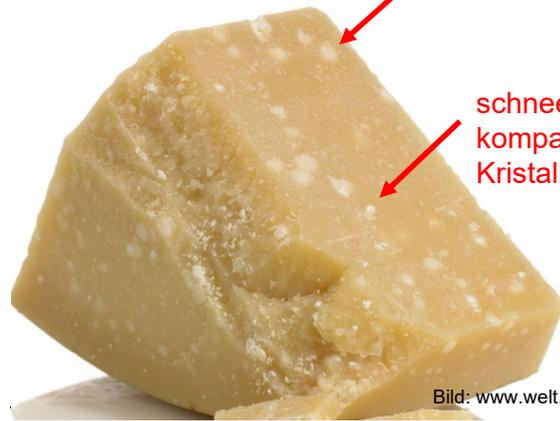


“Salzkristalle” in sehr reifem Emmentaler

Bild: www.gaudis.ch

Käser-Diskussionsgruppen, März 2018
Forschungsgruppe Käsequalität

Tupfen und Kristalle
in Parmesan



weissliche Tupfen

schneeweisse,
kompakte
Kristalle

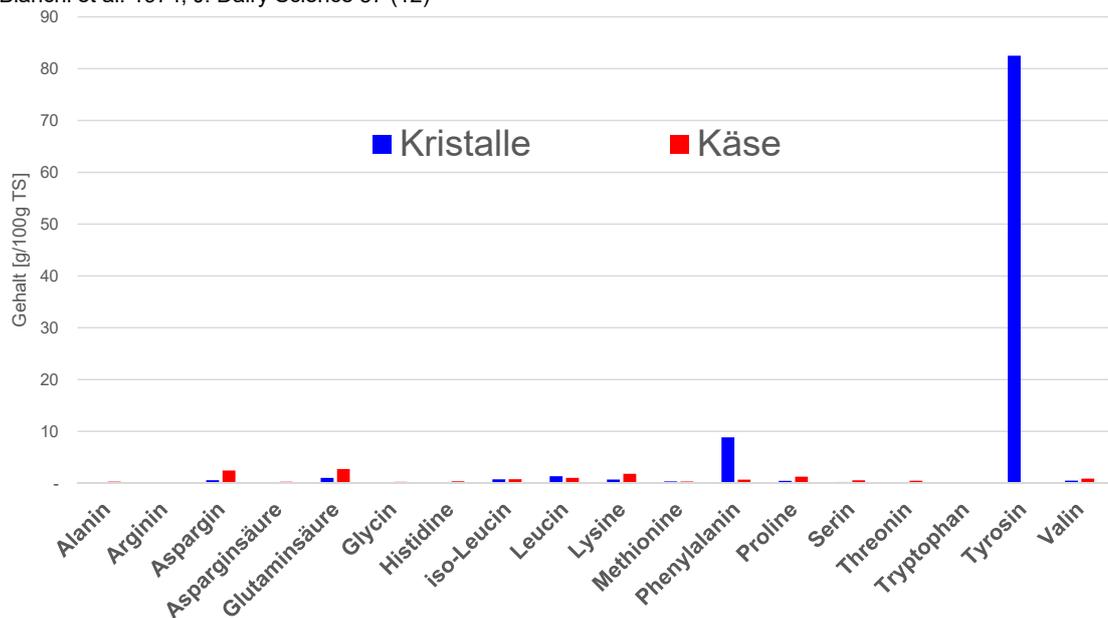
Bild: www.welt.de

3



Untersuchung von **Kristallkörnern** und weissen Tupfen in Grana Padano 18 Mte

Bianchi et al. 1974, J. Dairy Science 57 (12)



→ Die kristallinen Körner (1-2 mm Ø) bestehen aus v.a. aus Tyrosin

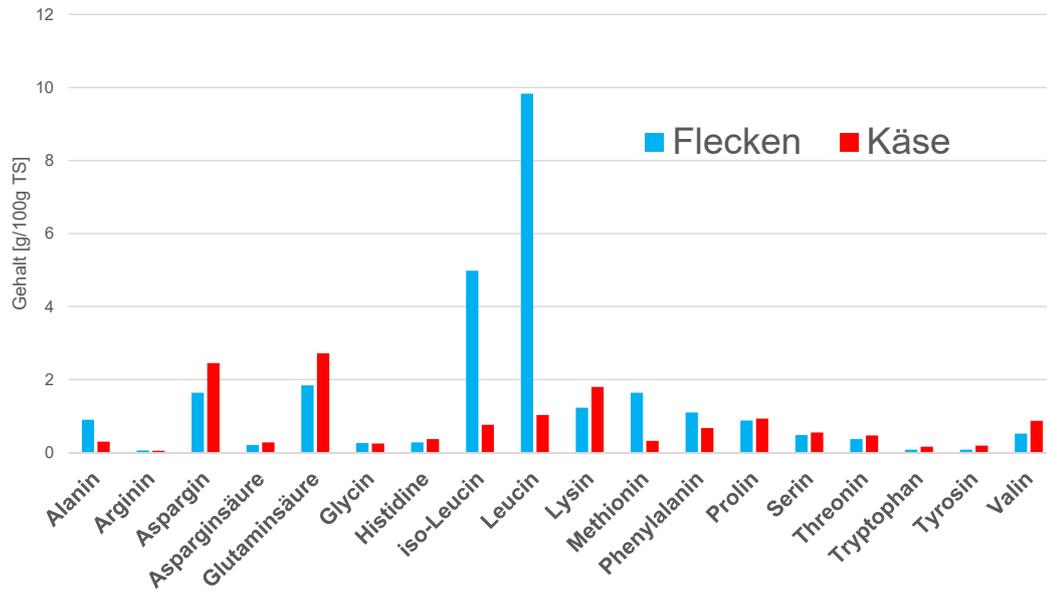
Käser-Diskussionsgruppen, März 2018
Forschungsgruppe Käsequalität

4



Untersuchung von **weissen Tupfen** in Grana Padano 18 Mte

Bianchi et al. 1974, J. Dairy Science 57 (12)



→ Die weissen Tupfen (3-5 mm Ø) enthalten v.a. Leucin und iso-Leucin

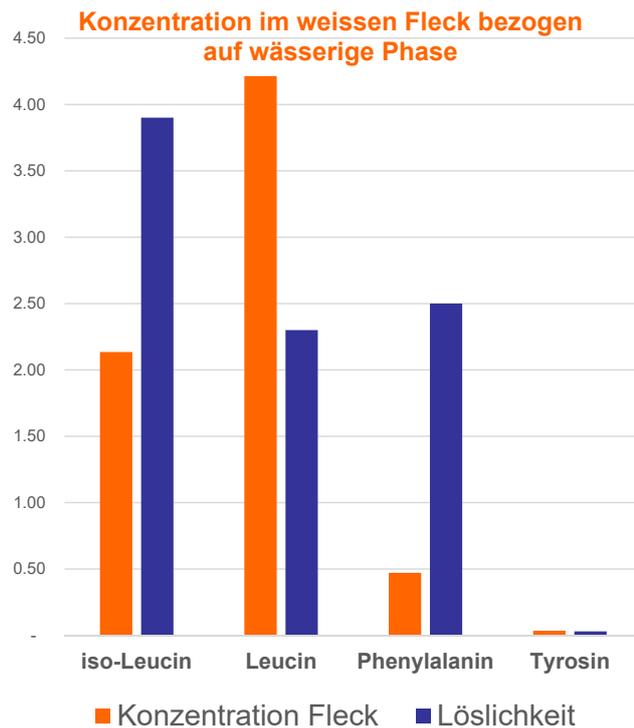
Käser-Diskussionsgruppen, März 2018
Forschungsgruppe Käsequalität

5



Löslichkeit und Konzentration von AS

- Freies Leucin im Teig überschreitet Löslichkeitsgrenze → Kristallisation
- Kristallisation von Leucin scheint auch die Kristallisation von iso-Leucin zu induzieren
- Freies Tyrosin ist schon an der Löslichkeitsgrenze, und kristallisiert laufend weg (dort wo schon Kristalle sind)



Abgeleitet aus Daten von Bianchi et al. 1974, J. Dairy Science 57 (12)

Käser-Diskussionsgruppen, März 2018
Forschungsgruppe Käsequalität

6



Aminosäurekristalle Halbhartkäse 8 Mte



Sensorische Beurteilung

- Äusseres: eher intensive, feuchte und rötliche Schmiere (vor allem flachseitig)
- Lochung: normaler Ansatz, Schlitzloch und feine Gläs, „Wasser“ in den Löchern
- Teig: kurz, weich, vereinzelt weisse Kristalle
- Reifegrad: sehr reif
- Geschmack: umami, süsslich (Aminosäuren), leicht tierisch, intensiver Geruch (flüchtige Aromastoffe)

| | | |
|-------------------|---------|--------|
| Trocknungsverlust | g/kg | 310 ↓ |
| Fett | g/kg | 362 ↑ |
| pH-Wert | | 6.37 ↑ |
| Natriumchlorid | g/kg | 17.0 |
| i-Buttersäure | mmol/kg | 2.9 ↑ |
| i-Valeriansäure | mmol/kg | 6.3 ↑ |
| OPA | mmol/kg | 544 ↑ |

Folgerung

- ⇒ weisse Kristalle = auskristallisierte (hydrophobe) Aminosäuren (wahrscheinlich Tyrosin)

Ursachen

- ⇒ zu intensive Proteolyse in die Tiefe
- ⇒ zu starker H₂O-verlust während der Reifung



Calciumlaktat-Kristalle



Aus Cheddar-Käse (24m)
isolierte Calciumlaktat-
Körner

Tansman, et al. 2015. Dairy Sci. Technol. 95:651-664.



Calciumlaktat-Kristalle

Sandigkeit durch Kristallisation von Ca-Laktat

Begünstigende Faktoren

- kein Bruchwaschen
- schlechtes Verwachsen der Bruchkörner
- erhöhter Wassergehalt der Käse
- hoher Laktatgehalt & Calciumgehalt der Käse
- starker Wasserverlust der Käse
- kein Laktatabbau (z.B. keine Oberflächenflora)
- schwankende Reifungs- und Lagertemperatur

Calcium lactate crystals



Cheddar cheese pH 4.75

Löslichkeit von Calciumlaktat in Käse mit 36% H₂O

| °C | Calcium L-Laktat mmol/kg | Calcium DL-Laktat mmol/kg |
|----|-----------------------------|------------------------------|
| 4 | 110.4 | 70.8 |
| 10 | 135.2 | 73.2 |

Johnson M., 2004, Dairy Pipeline 16 (1)

Käser-Diskussionsgruppen, März 2018
Forschungsgruppe Käsequalität

9



Kristallbildung Berner Alpkäse



Folgerung

⇒ weisse Kristalle = **Ca-Laktat**

Massnahmen

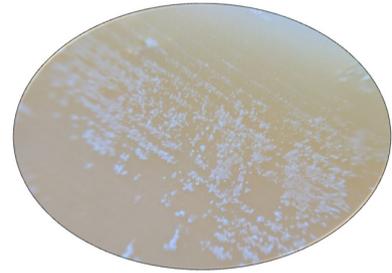
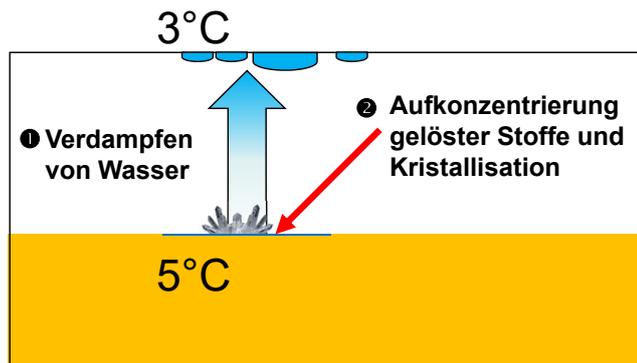
1. Fabrikationsparameter wählen, die ein „Überschiessen“ der Bruchkörner verhindern (weniger Griff, Bruchkorngrosse wie Weizenkörner). Ev. leicht höher brennen mit dem Ziel, dass der Käse nach einem Tag „etwas solider“ ist.
2. Käse länger feucht pflegen (baut Milchsäure ab und verhindert zu starkes Austrocknen)
3. Nicht zu kalter und nicht zu trockener Keller in den ersten 6 Monaten

Käser-Diskussionsgruppen, März 2018
Forschungsgruppe Käsequalität

10



Kristallbildung auf vorverpackten Käsen

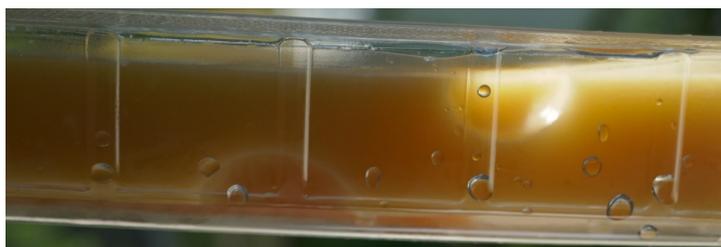


Begünstigende Faktoren

- Hohlraum zwischen Käse und Verpackung
- Temperaturschwankungen (Käse temporär wärmer als Folie)
- Tiefe Temperaturen (reduzierte Löslichkeit)
- Folien mit erhöhter Wasserdampfdurchlässigkeit
- reife Käse mit hohem Gehalt an freien Aminosäuren und niedrigem Wassergehalt



Kristallbildung auf vorverpackten Käsen

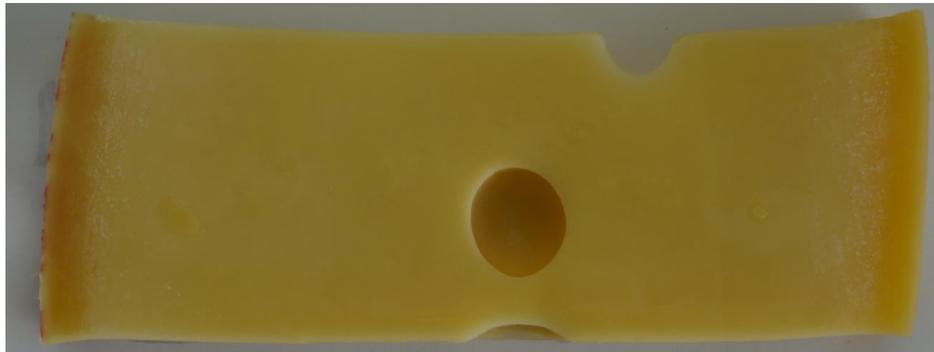


Im Exportland
beanstandetes Stück
Emmentaler AOP in
Kunststoffschale vor
und nach Entfernen
der Verpackung
(MHD 5 Monate)





Kristallbildung auf vorverpackten Käsen



Verengung des Käsestücks unterhalb der Rinde weist auf Austrocknung hin → Beginnende Kristallbildung in der rindennahen Zone



Calciumhydroxyphosphat-Kristalle (Brushit)



Phosphatkristalle entstehen nur bei hohem pH-Wert ($\text{pH} > 6.5$)

In der Rinde von Rotschmierenkäsen

Bei Rotschmiereweichkäse als Sandigkeit der Rinde oft wahrnehmbar.

Weichkäsen vom Typ "caillé lactique" sind weniger betroffen (Demineralisierung)

Wird begünstigt durch Ammoniak (erhöht den pH-Wert)



Aus Rinde isolierte Kristalle, mittels Röntgenbeugung als Ca-Hydroxyphosphat identifiziert

Enlarged view of calcium phosphate crystals isolated from cheese

Quelle: Johnson M. 2017. Dairy Pipeline 29 (2) pp. 4-5, 9



Merkpunkte zu ungewünschter Kristallbildung

Generell gilt:

- Temperaturschwankungen begünstigen Kristallbildung (Bildung erster Kristalle in kühler Phase)
- Sind erste Kristalle (Kristallisationskeime) da, wachsen die Kristalle bei höheren Temperaturen schneller (schnellere Migration der Stoffe zum Kristallisationsort.)
- Austrocknung der Käse begünstigt Kristallbildung

Laktatkristalle

- Nur möglich in Käsen mit hohem Laktatgehalt und geringer Demineralisierung des Käseteigs

Aminosäurekristalle

- Begünstigt durch starke Proteolyse in die Tiefe



Literatur

- D'Incecco, P., S. Limbo, F. Faoro, J. Hogenboom, V. Rosi, S. Morandi, and L. Pellegrino. 2016. New insight on crystal and spot development in hard and extra-hard cheeses: Association of spots with incomplete aggregation of curd granules. *J. Dairy Sci.* 99:6144-6156.
- Tansman, G. F., P. S. Kindstedt, and J. M. Hughes. 2015. Crystal fingerprinting: elucidating the crystals of Cheddar, Parmigiano-Reggiano, Gouda, and soft washed-rind cheeses using powder x-ray diffractometry. *Dairy Sci. Technol.* 95:651-664.
- Dybing, S.T., Wiegand, J.A., Brudvig, S.A., Huang, E.A., and Chandan, R.C. 1988. Effect of processing variables on the formation of calcium lactate crystals on Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.* 71: 1701-1710.
- S. Agarwal, J.R. Powers, B.G. Swanson, S. Chen, S. Clark. 2008. Influence of Salt-to-Moisture Ratio on Starter Culture and Calcium Lactate Crystal Formation. *J. Dairy Sci.* 91: 2967-2980.
- P. Rajbhandari, P.S. Kindstedt. 2014. Surface roughness and packaging tightness affect calcium lactate crystallization on Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.* 97:1885-1892.
- Swearingen, P. A., D. E. Adams, and T. L. Lensmire. 2004. Factors affecting calcium lactate and liquid expulsion defects in Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.* 87:574-582.
- Thomas, T. D., and V. L. Crow. 1983. Mechanism of D (-)-lactic acid formation in Cheddar cheese. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.* 18:131-141.
- Kubantseva, N., R. W. Hartel, and P. A. Swearingen. 2004. Factors affecting solubility of calcium lactate in aqueous solutions. *J. Dairy Sci.* 87:863-867