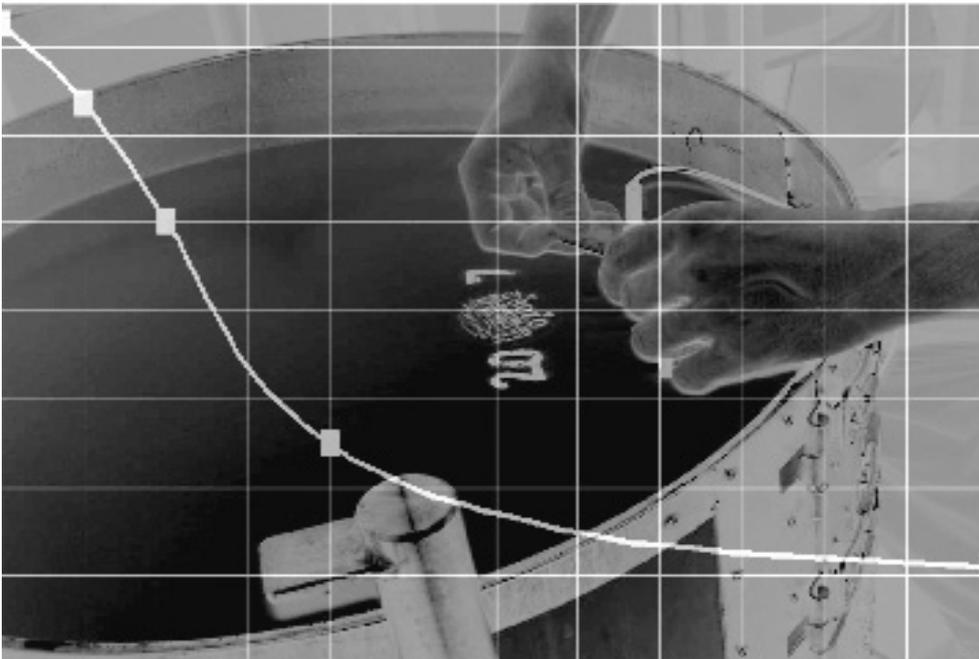


PH-MESSUNG IN DER KÄSEREI

Diskussionsgruppen



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Volkswirtschafts-
departement EVD
Forschungsanstalt
Agroscope Liebefeld-Posieux ALP

Contenu

Einleitung	2
Die Definition des pH-Wertes	2
pH-Wert im Alltag	3
Die Methoden der pH-Messung	3
Die Mittel zur Messung der Säuerung im Käse	4
Der Unterhalt des pH-Meters und der Elektrode	5
Die Kalibrierung des pH-Meters	5
Die Messung des pH-Wertes im Käse	6
Einfluss der Säuerungsgeschwindigkeit auf die Qualität des Gruyère AOC	6
Welches ist die optimale Säuerungskurve für Gruyère AOC von sehr guter Qualität?	7
Wie kann man Restgalaktose im eintägigen Käse feststellen?	7
Wie kann man eine abweichende Säuerungskurve korrigieren?	7
Schlussfolgerungen und Konsequenzen für die Praxis	8

Einleitung

Im Verlauf der Käsefabrikation findet im Käse eine Säuerung durch Milchsäurebakterien statt, welche der Käser in Form einer Kultur der Milch beifügt.

Die Säuerung ist das Resultat einer Milchsäuregärung, bei welcher die Laktose zu Milchsäure abgebaut wird.

Die Milchsäuregärung hat eine konservierende Wirkung und verhindert im Käse die Vermehrung unerwünschter Bakterien wie z.B. coliformer Keime und pathogener Mikroorganismen. Gleichzeitig beeinflusst die Säuerung die Struktur des Käseteigs indem die Säure das an das Casein gebundene Calcium herauslöst. Je mehr Calcium der Käsebruch verliert, umso brüchiger und kürzer wird der Käseteig. Somit ist die Lenkung der Säuerung für die Herstellung von qualitativ einwandfreiem Käse von grosser Bedeutung.

Beim Hartkäse wie dem Gruyère AOC muss die Säuerung so gesteuert werden, dass im Zuge der Entsirtung von Bruchkorn und Käseteig nur ein Minimum an Calcium gelöst wird und gleichwohl alle Laktose zu Milchsäure vergärt ist, wenn die Käse ins Salzbad kommen.

Es hat sich gezeigt, dass die pH-Messung die Methode der Wahl darstellt, um die Säuerungskurve im Käse zu überwachen und das geforderte Qualitätsniveau zu erreichen.

Ausserdem wird die hygienische Sicherheit von Rohmilchkäse wie dem Gruyère AOC unter anderem durch die vollständige Vergärung der Laktose in einer relativ kurzen Zeitspanne gewährleistet. Gegenüber Kunden in Exportländern wo Rohmilchkäse als grundsätzlich risikobehaftete Produkte angesehen werden, ist es wichtig, zeigen zu können, dass der Verlauf der Säuerung im Käse überwacht und aufgezeichnet wird.

Die Definition des pH-Wertes

Im Jahre 1909 formulierte der dänische Chemiker S.P.L. Sørensen den pH-Wert als Mass für die Säurestärke von Lösung. „pH“ steht für den lateinischen „pondus hydrogenii“, was soviel wie Potenz des Wassers oder Wasserstoffs heisst und ist definiert als der negative Logarithmus zur Basis 10 der Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

pH-Wert im Alltag	
Stoff	ungefährer pH
Salzsäure 1 mol/L (1 N)	0
Salzsäure 0.1 N (0.4 %)	1,0
Magensäure	2,0
Zitronensaft	2,4
Cola	2,5
Essig	2,9
Orangensaft, Apfelsaft	3,5
Bier	4,5
Kaffee	5,0
Tee	5,5
Saurer Regen	< 5,6
Milch	6,6
Reines Wasser	7,0
Speichel	6,5 – 7,4
Blut	7,34 – 7,45
Meerwasser	8,0
Schmierseife	9,0 bis 10,0
Ammoniak	11,5
Kalkmilch (Ca-hydroxid)	12,5
Natronlauge 1 mol/L (1 N)	14,0

Die Methoden der pH-Messung

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten den pH-Wert zu messen. In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Methoden und ihre Vor- und Nachteile zusammengestellt.

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 Beleuchtung und Farbe der Probeflüssigkeit schlecht ablesbar
pH-Meter mit Glaselektrode	<ul style="list-style-type: none"> - präzise - Kurze Reaktionszeit - Referenzmethode 	<ul style="list-style-type: none"> - rel. teuer - zerbrechliche Elektrode - Elektrode muss gewartet werden - Regelm. 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 - BRC-IFS-tauglich - Reinigung mit Zahnbürste - Kein Elektrolytfüllung - Elektrode wird trocken aufbewahrt. 	<ul style="list-style-type: none"> - Teuerste Geräte - Elektroden sind in der Regel nicht kompatibel mit gewöhnlichen pH-Metern. - Systematische Abweichung im pH gegenüber Glaselektroden. Es ist darum nötig Vergleichsmessungen durchzuführen.



Glaselektroden mit Gelelektrolyt



3 ISFET-pH-Elektroden
(elektronischer pH-Sensor)



Die Mittel zur Messung der Säuerung im Käse

Einfache 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. Eine grosse Zahl von Käsen bevorzugt die pH-Messung gegenüber anderen Instrumenten zur Lenkung der Säuerung im Käse.

Die Vorteile der pH-Messung liegen auf der Hand:

- unabhängig von Format der Laibe einsetzbar
- unabhängig von 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.)



Rechts:
Präzise Festlegung der Messstelle im Käse

Links:
Öffnen der Form

Der Unterhalt des pH-Meters und der Elektrode

Moderne pH-Meter sind mit Digitalanzeige und komplexer Elektronik ausgestattet und ertragen extreme Temperaturen oder hohe Feuchtigkeit schlecht. Deshalb sollten die Geräte in einem trockenen Raum aufbewahrt werden, z.B. im Labor der Käserei.

Elektroden dürfen nie austrocknen, dies gilt besonders für die farbige Glasmembran an der Spitze der Elektrode. Das bedeutet, dass die Elektrode immer bis zum Diaphragma (Keramikzäpfchen oberhalb der Glasmembran; bei Gelelektroden ist es eine grosse Pore) in die vom Hersteller empfohlene Daueraufbewahrungslösung eingetaucht bleiben muss, wenn sie nicht gerade für Messungen benutzt wird.



Aufstellen des pH-Meters



Spülen der Elektrode



Kalibrierung mit der Pufferlösung

Wenn die Glasmembran austrocknet, wird die so genannte Quellschicht auf der Membran zerstört, mit dem Effekt, dass die Elektrode keine richtigen Messwerte mehr liefert. Sie driftet, d.h. zwei Messungen der gleichen Probe innert kurzer Zeit geben unterschiedliche Ablesungen. Ausgetrocknete Elektroden müssen regeneriert werden indem sie länger Zeit (z.B. über Nacht) in Daueraufbewahrungslösung eingetaucht werden.

Die Kalibrierung des pH-Meters

Die Kalibrierung sollte vor jeder Messserie vorgenommen werden - in der Käserei mind. 1X täglich. Modernen pH-Meter verfügen über Programme zur automatischen Kalibrierung, welche in der Lage sind, die verschiedenen Pufferlösungen selbst zu erkennen. Gleichwohl gilt es einige Punkte zu beachten, damit die Kalibrierung korrekt ist:

- pH-Meter mit automatischer Kalibrierung: Vor der Kalibrierung muss im Puffer-Menü unbedingt der tatsächlich verwendete Puffertyp eingestellt werden (z.B. Puffer von

Metrohm, Merck, Fluka oder Mettler, DIN/NIST-Puffer etc.) andernfalls funktioniert die automatische Puffererkennung nicht korrekt!

- Pufferlösungen sollten bei der Kalibrierung Umgebungstemperatur aufweisen.
- Elektrode immer gründlich mit demineralisiertem Wasser spülen.
- Elektrode erst in die Pufferlösung 1 eintauchen (normalerweise pH 7 bei 25°C)
- Dann die Elektrode mit Wasser spülen und in die Pufferlösung 2 tauchen (normalerweise pH 4 bei 25°C)

Die Messung des pH-Wertes im Käse

Der pH-Wert wird von der Temperatur des Milieus beeinflusst. Im Käse auf der Presse verändert sich die Temperatur laufend. Daher ist zweckmässig eine pH-Messeinheit zu verwenden, welche mit einer Temperatursonde und einer automatischen Temperaturkompensation ausgestattet ist.

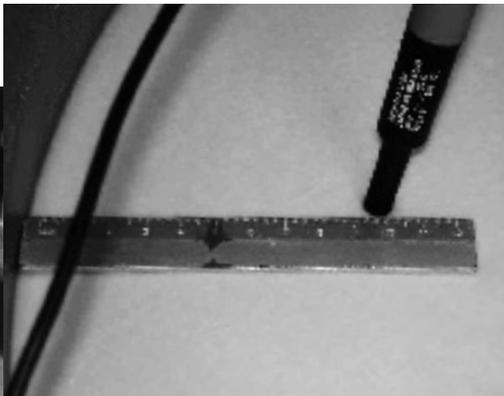
Die pH-Messung auf der Presse erfordert Manipulationen bei denen eine Glaselektrode Schaden nehmen kann. Darum hat es sich bewährt, mit einem Kunststoffschicht verstärkte Elektroden zu verwenden.

Beim Gruyère ist es sehr wichtig, die pH-Messstelle sehr präzise zu definieren. Dies, weil die Temperatur innerhalb des Laibs von einer Zone zur Anderen beträchtlich variiert. Die am häufigsten gewählte Messstelle befindet sich 10.0cm vom Rand und in 2.0cm Tiefe.



Links:
Öffnen der Form

Rechts:
Bestimmen der Messstelle



Einfluss der Säuerungsgeschwindigkeit auf die Qualität des Gruyère AOC

Ist altbekannt, dass Teigstruktur und -konsistenz beim Gruyère von der Geschwindigkeit der Säuerung auf der Presse abhängig ist. Eine schnelle Anfangssäuerung führt im Allgemeinen zu einem festen, kurzen Teig da die Säuerung die Entsirtung (Synärese) und das Herauslösen von Calcium verstärkt.

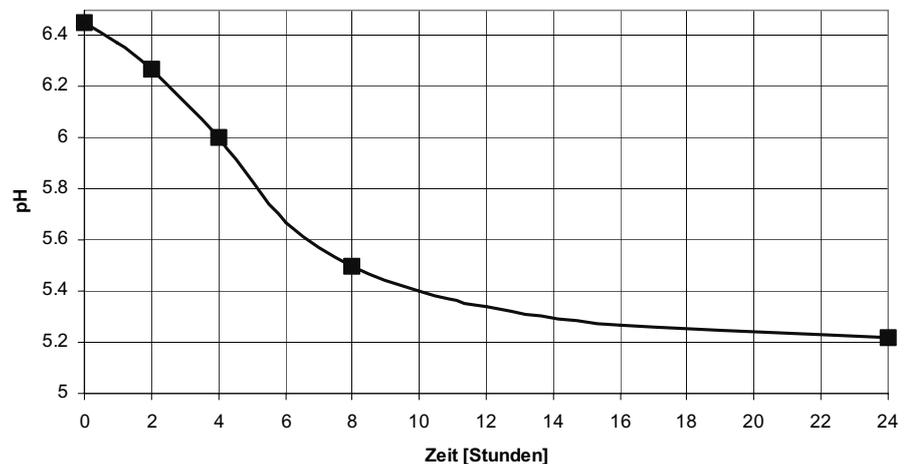
Tatsächlich fördert eine schnelle Säuerung in den ersten vier Stunden nach dem Abfüllen die Entsirtung der Käsemasse. Das Resultat davon ist ein Käse mit einem zu tiefen Wassergehalt. Ausserdem bewirkt die schnelle Säuerung einen übermässigen Calciumverlust des Käseteigs, so dass dieser kurz und brüchig wird.

Umgekehrt führt eine zu langsame Säuerung im Allgemeinen zu einem zu weichen Teig. Dies als Folge einer ungenügenden Entsirtung bzw. eines zu hohen Wassergehaltes

im Käse. Ausserdem besteht bei ungenügender Säuerung ein erhöhtes Risiko, dass sich unerwünschte Bakterien vermehren. Deshalb werden in solchen Fällen gehäuft schlecht ausreifbare Käse mit Nachgärung - namentlich durch Propionsäurebakterien und Buttersäurebakterien - beobachtet.

Die Lenkung der Säuerung auf der Presse ist somit besonders wichtig und bestimmt die Qualität des Gruyère ganz wesentlich.

Säuerungskurve des Gruyère AOC



Welches ist die optimale Säuerungskurve für Gruyère AOC von sehr guter Qualität?

Praxisversuche und frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Verlauf der Säuerung von folgenden Faktoren abhängig ist:

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

Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren ist es kaum möglich, eine einzige und für alle Gruyère-Käsereien gültige optimale Säuerungskurve zu zeichnen. Es liegt an jedem Käser, durch tägliche Messungen und durch vergleichen der Messwerte mit der Teigqualität **seine ideale Säuerungskurve** zu finden.

Gleichwohl seien nachfolgend einige Richtwerte für den pH-Wert von Gruyèrekäse während des Pressens genannt:

- pH 2 Stunden nach dem Abfüllen : 6.30
- pH 4 Stunden nach dem Abfüllen : 6.00
- pH 8 Stunden nach dem Abfüllen : 5.50
- pH beim Auspacken : 5.15 ± 0.05 und Abwesenheit von Restgalaktose.

Wie kann man Restgalaktose im eintägigen Käse feststellen?

Einfacher Test zum Nachweis von Galaktose im eintägigen Käse (Maillard-Reaktion)

Vorgehen:

- * Ein Stück Alufolie falten und wieder öffnen. Circa 3 g der Käseprobe auf eine Hälfte der Alufolie geben.
- * Die Käse mit der anderen Hälfte der Alufolie zu decken und die Folie auf den drei offenen 3 Seiten durch Falten verschliessen.
- * Die verschlossene Käseprobe mit einem Teigroller platt rollen
- * Folie wieder auffalten und die geöffnete Folie mit dem Käse im vorgewärmten Backofen bei 130°C während 30 min erhitzen.

Auswertung des Tests:

- **Probe bleibt weiss** = keine Galaktose mehr vorhanden
- **Bräunung der Probe** = Galaktose vorhanden

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	- Hemmstoffe - Vorbebr. Reduktase - Luzernerprobe	- Kontaminationen mit hemmstoffhaltiger Milch ausschliessen - 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
Verhältnis junge/alte Kultur	- Mengenverhältnis	- Aufgrund der Säuerungskurve des Vortags anpassen
Arbeit im Kessi	- Brenntemperatur - Ausrührzeit	- Aufgrund der Säuerungskurve des Vortags anpassen
Pressen / Entsirtung	- Abkühlung auf der Presse	- Temperaturverlauf im Käse messen und ggf. geeignete Massnahmen treffen

Schlussfolgerungen und Konsequenzen für die Praxis

- Die Lenkung der Säuerung auf der Presse ist wichtiger Punkt in der Fabrikation von qualitativ hoch stehendem Gruyère AOC.
- Die Messung des pH-Wertes stellt die Methode der Wahl zur zuverlässigen Ermittlung der Säuerungskurve dar.
- Die pH-Messung erlaubt es, die Säuerungsgeschwindigkeit im Käse auf der Presse ohne wesentlichen Mehraufwand zu überwachen.
- Um einwandfrei zu funktionieren, bedarf die pH-Messeinheit einer sorgfältigen Behandlung und regelmässigen Wartung.
- Die einwandfreie Funktion von pH-Meter und Elektrode ist täglich anhand der Kalibrierung zu überprüfen.
- Es obliegt jedem Käser, die für seinen Betrieb optimale Säuerungskurve zu finden.

Aufgrund von früheren Untersuchungen und Erfahrungen in der Praxis können die folgenden Richtwerte für die Säuerung von Gruyère während des Pressens gegeben werden:

- pH 2 Stunden nach dem Abfüllen : 6.30
- pH 4 Stunden nach dem Abfüllen : 6.00
- pH beim Auspacken : 5.15 ± 0.05 und Abwesenheit von Restgalaktose.