

# Milchwissenschaft

## MILK SCIENCE INTERNATIONAL

ZEITSCHRIFT FÜR ERNÄHRUNGSFORSCHUNG UND LEBENSMITTELWISSENSCHAFTEN

Organ der Deutschen Gesellschaft für Milchwissenschaft

Herausgegeben unter Mitwirkung des Kollegiums der Bundesanstalt für Milchforschung, Kiel

Wissenschaftliche Redaktion: Prof. Dr. H. W. Kay, Prof. Dr. W. Heeschen, Prof. Dr. M. E. Schulz  
D-2300 Kiel, Hermann-Weigmann-Str. 1-27

Korrespondierende Mitglieder: Prof. Dr. H. von BAER, Chile; G. A. BASTIN, Deutschland; Prof. Dr. W. BINDER, Österreich; Prof. Dr. E. BRANDL, Österreich; Prof. E. CARBONE, Italien; Prof. J. CASALIS, Frankreich; Dr. J. G. DAVIS, Großbritannien; Dr. K. L. DEVRIENDT, Belgien; Prof. Dr. Z. DILANYAN, UdSSR; O. FRENZEL, Brasilien; Dr. N. C. GANGULI, Indien; Prof. Dr. A. GODED y MUR, Spanien; Prof. Dr. H. B. GRIGOROV, Bulgarien; Dr. R. HAMANN, Deutschland; Prof. Dr. H. HOSTETTLER, Schweiz; E. G. KASDORF, Argentinien; Prof. Dr. F. KIERMEIER, Deutschland; Prof. D. F. KOSIKOWSKI, USA; Prof. Dr. M. KROGER, USA; Prof. Dr. W. KRÜGER, DDR; Prof. Dr. W. KÜBLER, Deutschland; Prof. Dr. A. LEMBKE, Deutschland; Ing. H. LOLKEMA, Niederlande; Dr. H. MAIR-WALDBURG, Deutschland; Prof. J. M. de MAN, Kanada; Direktor E. J. MANN, Großbritannien; Prof. Dr. R. T. MARSHALL, USA; Prof. Dr. T. NAKANISHI, Japan; Ing. M. NAUDTS, Belgien; Dr. R. NIKI, Japan; Prof. Dr. Z. PUHAN, Schweiz; Dr. W. B. SANDERSON, Neuseeland; Prof. Dr. J. SINELL, Deutschland; Dr. J. STEINERT, Deutschland; Prof. Dr. G. TERPLAN, Deutschland; Dr. F. WINKELMANN, FAO, Rom.

Jahrgang 32 / Heft 4

Kempten (Allgäu) / April 1977

## Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Wasser-Sorptionsvermögen und Zusammensetzung von Käse

Von M. RÜEGG und B. BLANC

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, 3097 Liebefeld-Bern

### Einleitung

Das Wasser im Käse spielt für die Teigbeschaffenheit, für den bakteriellen Stoffwechsel und damit für die sich während der Käsereifung abspielenden Vorgänge eine wichtige Rolle [1-4]. Dabei ist nicht nur der absolute Wassergehalt sondern auch der Zustand und die Verfügbarkeit des Wassers von Bedeutung. Eine erste Näherung zur Charakterisierung der Wasserbindungsverhältnisse bestünde in einer Einteilung in gebundenes und freies Wasser. Diese Darstellung vermag jedoch die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse nicht richtig wiederzugeben. Messungen von gebundenen Wasseranteilen haben gezeigt, daß erstens Wasser in mehreren Zuständen existiert und zweitens die Menge an gebundenem Wasser je nach angewandter Untersuchungsmethode verschieden ist [5]. Kalorimetrische Untersuchungen über die Hydratation von Caseinen und anderen Proteinen haben zum Beispiel ergeben, daß aus der Wechselwirkung Wasser-Protein mindestens vier verschiedene Zustände des Wassers in der Umgebung der Proteinmoleküle resultierten [5-7]. Das Protein-Hydratwasser, das sich in seinen physikalischen Eigenschaften stark von normalem reinem Wasser unterscheidet, wurde verschiedentlich als 30-40% der Proteintrockenmasse angegeben

[8]. Die Menge stark gebundenen Hydratwassers kann durch verschiedene Parameter, wie zum Beispiel pH, Temperatur, Ionen, etc., verändert werden [1, 9].

In Käse befinden sich neben hochmolekularen Eiweißstoffen auch niedermolekulare Verbindungen, die teilweise während des Reifungsprozesses entstehen oder, wie im Falle von NaCl, während der Fabrikation zugegeben werden. Diese niedermolekularen, löslichen Komponenten haben, im Gegensatz zu den hochmolekularen Verbindungen, einen großen Einfluß auf die Wasseraktivität ( $a_w$ -Wert) im Käse [2, 10]. Die Erniedrigung der Wasseraktivität durch Anwesenheit gelöster Ionen oder Moleküle ist gleichbedeutend mit der Erniedrigung des Wasserdampfdruckes, der im Grenzfall stark verdünnter Lösungen mit dem Rault'schen Gesetz berechnet werden kann ( $p/p_0 = x$ ,  $p/p_0$ : relativer Wasserdampfdruck,  $x$ : Molenbruch des Gelösten).

Mit Hilfe von Wasser-Sorptionsmessungen können beide der oben erwähnten Phänomene, d. h. die Bindung von Wasser durch Käsebestandteile und die Wasseraktivität erfaßt werden. Aus einer Sorptionsisotherme erhält man einerseits zu jedem  $a_w$ -Wert die entsprechende Menge sorbiertes Wasser und andererseits läßt sich aus dem Schnittpunkt der Isotherme mit dem Wassergehalt des verwendeten Ausgangsproduktes der  $a_w$ -Wert desselben er-

mitteln. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die Menge sorbiertes Wasser nicht allgemein mit der Menge gebundenen Wassers gleichzusetzen ist. Im Falle einer vollständigen Löslichkeit einer Substanz würde ja die Menge sorbiertes Wasser unendlich groß, wenn  $a_w$  gegen 1 strebt. Eine Proportionalität zwischen Sorptionskapazität und gebundenem Wasser dürfte allerdings bestehen [8] und ungeachtet der eventuellen Diskrepanz zwischen Sorptionsvermögen und Menge gebundenem Wasser liefern Sorptionsmessungen wertvolle Informationen über die Hydratationsverhältnisse und erlauben eine zusätzliche physikalisch-chemische Charakterisierung eines Produktes.

Im Falle von Käse sind sehr wenige Wasser-Sorptionsdaten vorhanden [1] und es wurde unseres Wissens noch nie versucht, Korrelationen zwischen Sorptionskapazitäten oder Wasseraktivitäten und chemischer Zusammensetzung zu finden. Es war deshalb das Ziel dieser Arbeit, das Wasser-Sorptionsvermögen und die  $a_w$ -Werte von verschiedenen Käsetypen zu bestimmen und Beziehungen zwischen den gefundenen Wassermengen, den Wasseraktivitäten und der chemischen Zusammensetzung zu ermitteln.

## Experimentelles

### Käseproben

Bei der Auswahl der Käseproben wurde nicht nur Wert auf die Erfassung verschiedener Sorten gelegt, sondern auch auf die Berücksichtigung von Unterschieden bezüglich Wasser- und Fettgehalt, sowie Art und Ausmaß des Eiweißabbaues [11]. Die Emmentalerkäse, die zum Studium der Veränderung des Sorptionsvermögens im Verlaufe des Reifungsprozesses verwendet wurden, stammten aus Normalfabrikationen unserer Versuchskäserei in Uetzingen. Die übrigen Proben entnahmen wir konsumreifen, handelsüblichen Käsen.

### Chemische Analysen

Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Käse wurden folgende Analysen und Messungen durchgeführt: Wasser-, Fett-, Kochsalz- und Aschegehalt, pH-Wert, Total-Stickstoff (TN), wasserlöslicher Stickstoff und »Nicht-Protein-Stickstoff« (NPN) [11, 12].

### Sorptionsmessungen

Wasser-Sorptionsmessungen wurden gravimetrisch, mit Hilfe einer isopiestic Methode bei  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Sorptionsapparatur und Arbeitstechnik wurden von HUNZIKER und GAL beschrieben [13, 14]. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Exsikkator, einem thermostatisierbaren Metallblock mit Vertiefungen zur Aufnahme der vergoldeten, verschließbaren Wägebehälter sowie einer Schale für gesättigte Schwefelsäure- oder Salzlösungen und einem eingebauten Ventilator zur Luftumwälzung. Ein von außen bedienbarer Mechanismus erlaubt das Öffnen und Verschließen der Wägebehälter in der Versuchsatmosphäre. Die Wägungen wurden mit einer Sartorius Mikrowaage Modell 2405 durchgeführt. Die ermittelten Wassergehalte basieren auf einem Trockengewicht, das über  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhalten wurde. Konstante Trockengewichte wurden nach 7–10 Tagen und Sorptionsgleichgewichte innerhalb von 2–5 Tagen erreicht. Sorptionsmessungen wurden hauptsächlich bei  $a_w = 0,9019$  (gesättigte  $\text{BaCl}_2$ -Lösung) und  $a_w = 0,9248$  (gesättigte  $\text{KNO}_3$ -Lösung) durchgeführt [15, 16]. Bei zwei Emmentalerkäsen wurden im Laufe der Fabrikation und Lagerung periodisch Proben entnommen und Sorptionsisothermen im Bereich von  $a_w = 0,10$  bis 0,98 gemessen. Bei einigen Käsetypen mußte zur Vermeidung des Schimmelwachstums während der Sorptionsmessungen ein Fungizid-Zusatz gemacht werden (Kombiniertes Fungizid GESAL, Ciba-Geigy AG, Basel). Ein Vergleich von Messungen mit und ohne 1% Fungizid-Zusatz ergab keine signifikanten Unterschiede in den

Gleichgewichtsfeuchtigkeiten. Die Eigensorption der Fungizidbestandteile wurde deshalb vernachlässigt. Die gemessenen Gleichgewichtsfeuchtigkeiten sind mit einem Fehler von  $\pm 1\%$  bis  $\pm 2\%$  behaftet.

### Messung der $a_w$ -Werte

Wasseraktivitäten wurden mit einem elektronischen SINA-Feuchtemeßgerät bestimmt (Nova-Sina AG, Zürich). Die Eichung der Geber (Typ eZFBA-4) erfolgte mittels verdünnter Schwefelsäure- und gesättigter Salzlösungen [13, 14]. Wegen der hohen Temperaturempfindlichkeit der  $a_w$ -Wert-Messungen wurden spezielle, thermostatisierbare Halterungen für die Meßschalen und die Geber entwickelt. Fig. 1 zeigt die Apparatur, mit der 6 Proben gleichzeitig gemessen werden können. Die  $a_w$ -Messungen, deren Dauer je nach Käsesorte zwischen 2 und 6 Stunden schwankte, wurden bei  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Temperatur wurde gewählt, weil zahlreiche zuverlässige Eichdaten dafür bekannt sind [15, 16] und weil die Wasseraktivitäten in Käse bei tieferen Temperaturen in einen ungünstigen Meßbereich fallen. (Die  $a_w$ -Werte in Käse weisen einen negativen Temperaturkoeffizienten auf. Bei einem Sbrinz-Käse, zum Beispiel, erhöhte sich im Temperaturbereich von  $32^\circ\text{--}5^\circ\text{C}$  die Wasseraktivität nahezu linear von 0,85 auf 0,92.) Die Meßgenauigkeit war nicht für alle Käsetypen gleich. Im Mittel betrug der Meßfehler  $\pm 0,3\%$ .

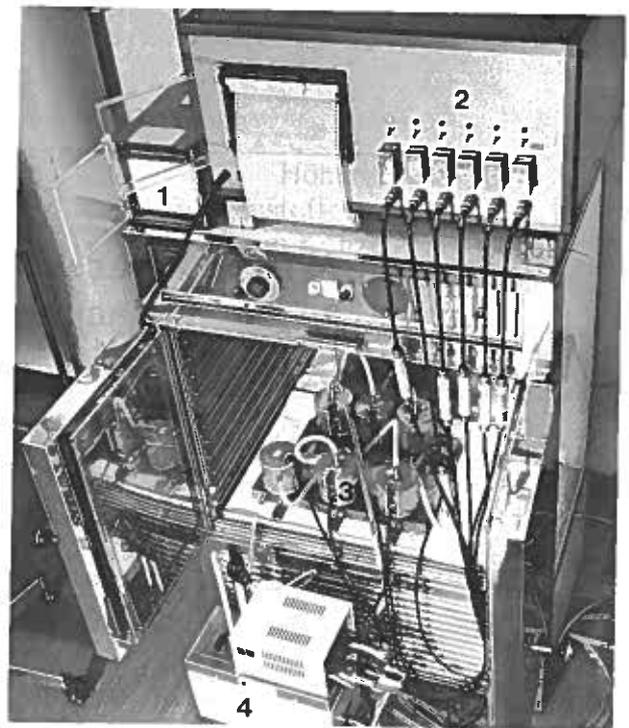


Fig. 1 Meßeinrichtung zur Bestimmung von Wasseraktivitäten 1) SINA-SCOPE Servoinstrument (Modell SMT) – 2) Steuereinheit mit 6-Punkt-Drucker, Meßstellenumschalter und Abgleichseinheiten für Geber – 3) Thermostatisierte Zylinderdosen-Geber und Meßschalen – 4) Umwälzthermostat

### Statistische Auswertung

Größere Berechnungen wurden mit Hilfe des CDC-6000 Computers des Rechenzentrums der ETH-Zürich (Eidgenössische Technische Hochschule) durchgeführt. Unter anderem wurden Subroutinen für stufenweise, multiple Regression aus dem IBM Scientific Subroutine Package [17] verwendet.

## Resultate und Diskussion

### Wassersorption und Wasseraktivität von Emmentalerkäsen im Verlaufe der Fabrikation und Reifung.

Um erste Anhaltspunkte über die Beziehungen zwischen Wasserbindung und chemischer Zusammensetzung von Käse zu erhalten, wurden einzelne Emmentalerkäse im Verlaufe eines Jahres periodisch untersucht. Da sich bei ein und demselben Käse die absoluten Gehalte mehrerer Bestandteile (Fett, anorganische Substanzen, Totalstickstoff, etc.) im Verlaufe der Lagerung nur unwesentlich verändern, hoffte man von dieser Art Untersuchung vor allem Informationen über den Einfluß des Eiweißabbaues auf die Wasseraktivität und das Sorptionsverhalten zu erhalten. Da sich die aus den Sorptionsmessungen ermittelten Wassergehalte auf die Käsetrockenmasse beziehen und man die durch den Wasserverlust während der Lagerung bedingten relativen Veränderungen der prozentualen Zusammensetzung ausschalten wollte, wurden die Analysendaten auf % in Trockenmasse (% i. Tr.) umgerechnet. Um den Eiweißabbau qualitativ zu beschreiben, wurden folgende Stickstoff-Fractionen als Variablen betrachtet:

- der Gehalt an Total-Stickstoff als Maß für den Hauptanteil an hydratisierbarem Material,
- die Differenz (TN - wasserlöslicher N) als Maß für den Anteil an nicht oder nur schwach hydrolysiertem Casein,
- die Differenz (wasserlöslicher N-NPN) als Maß für die Menge an höhermolekularen Casein-Abbauprodukten («Abbau in die Breite») und
- der NPN-Gehalt als Maß für die Menge an niedermolekularen Abbauprodukten («Abbau in die Tiefe»).

### Die Wasserdampf-Sorptionsisothermen von Emmentalerkäsen verschiedenen Alters

In Fig. 2 ist ein typisches Beispiel einer bei 25°C ermittelten Sorptionsisotherme von Emmentalerkäse wiedergegeben. Die abgebildete Isotherme weist wie alle übrigen an 1-360 Tage alten Emmentalerkäsen beobachteten Sorptionsisothermen erwartungsgemäß eine sigmoide Form auf. Dieser sigmoidartige Kurvenverlauf ist charakteristisch für quellbare Stoffe mit hohem Eiweißgehalt [18]. Im  $a_w$ -Bereich von 0,1 bis etwa 0,6 nahm das Sorptionsvermögen eines Emmentalerkäses mit zunehmendem Alter ab, aber nur geringfügig. Signifikante Unterschiede traten bei hohen Wasseraktivitäten auf. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, nahm mit zunehmendem Alter und steigender Wasseraktivität das Wassersorptionsvermögen stark zu. Vergleicht man zum Beispiel die bei  $a_w = 0,98$  sorbierte Wassermenge des Käses im Alter von einem Tag mit derjenigen nach 250 Tagen, so stellt man eine Erhöhung des Sorptionsvermögens um nahezu das 3,3fache fest.

Es wurde schon verschiedentlich versucht, die Wasserdampf-Sorptionsisothermen von Proteinen oder anderen quellbaren Stoffen mit Hilfe mathematischer Gleichungen zu beschreiben [8, 19]. Unseres Wissens wurde aber noch kein mathematischer Ansatz gefunden, der zugleich auf einer plausiblen Modellvorstellung beruht und die beobachtete Isotherme vollständig zu beschreiben vermag. Immerhin gibt es einige Isothermengleichungen mit nur ein bis zwei Parametern, die Teilbereiche der Isothermen mit nur geringfügigen Abweichungen zu beschreiben vermögen [8]. Die von Hailwood und Horrobin vorgeschlagene Gleichung beschreibt das Sorptionsverhalten verschiedener quellbarer Stoffe im Wasseraktivitätsbereich von  $a_w = 0,1$  bis 0,95 relativ gut [20]. Die der Gleichung zugrundeliegende Modellvorstellung ist aber umstritten, und es ist nicht erwiesen, inwieweit die relativ gute Übereinstimmung nur zufällig ist. Dem Modell von Hailwood und Horrobin liegen die Annahmen zugrunde, daß ein Gleichgewicht besteht zwischen den in der festen Phase gelösten, mobilen Wassermolekülen und dem Wasserdampf, sowie zwischen dem gelösten Wasser und den nicht hydratisierten und hydratisierten Polymermolekülen. Die abgeleitete Beziehung zwischen Wasseraktivität ( $a_w$ ) und sorbierter Wassermenge (WG) lautet in vereinfachter Form:  $a_w/WG = A + B \cdot a_w - C \cdot a_w^2$ . Wenn man sich der beschränkten Gültigkeit der dem Modell zugrundeliegenden Voraussetzungen bewußt ist, dürfte die Anwendung der Hailwood-Horrobin-Gleichung für vergleichende Untersuchungen des Sorptionsverhaltens sowie für Interpolationszwecke trotzdem gute Dienste leisten. Es wurde in diesem Sinne versucht, die Parameter der Hailwood-Horrobin-Gleichung für die Sorptionsisothermen von Käse zu ermitteln.

Fig. 4 zeigt ein Beispiel einer Anpassung der Hailwood-Horrobin-Gleichung an die experimentell ermittelten Punkte der Sorptionsisotherme eines 90 Tage alten Emmentalerkäses. Die gleiche Isotherme ist in Fig. 2 in der üblichen Darstellung (Wassergehalt als Funktion des  $a_w$ -Wertes) abgebildet. Es zeigte sich, daß die Isothermen der Käse mit Hilfe der erwähnten Gleichung im  $a_w$ -Bereich 0,2 bis 0,98 relativ gut zu beschreiben sind. Wie aus Ta-

Fig. 2 zeigt ein Beispiel einer Anpassung der Hailwood-Horrobin-Gleichung an die experimentell ermittelten Punkte der Sorptionsisotherme eines 90 Tage alten Emmentalerkäses. Die gleiche Isotherme ist in Fig. 2 in der üblichen Darstellung (Wassergehalt als Funktion des  $a_w$ -Wertes) abgebildet. Es zeigte sich, daß die Isothermen der Käse mit Hilfe der erwähnten Gleichung im  $a_w$ -Bereich 0,2 bis 0,98 relativ gut zu beschreiben sind. Wie aus Ta-

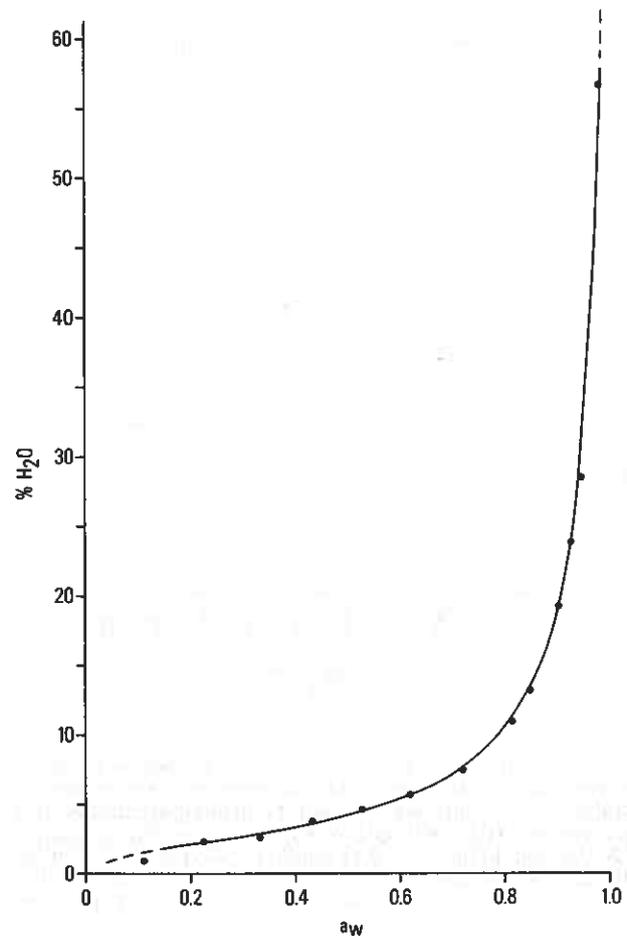


Fig. 2 Wasserdampf-Sorptionsisotherme eines 90 Tage alten Emmentalerkäses. Die ausgezogene Kurve entspricht der berechneten Isotherme von Fig. 4 (Hailwood-Horrobin-Isothermengleichung [20])

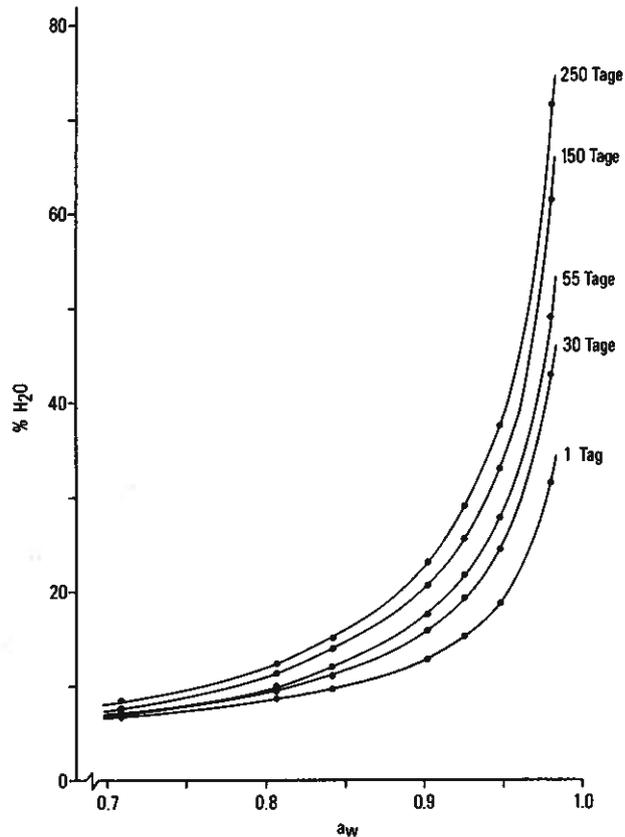


Fig. 3 Veränderung des Sorptionsverhaltens eines Emmentalerkäses im Verlaufe der Reifung. Wasser-dampf-Sorptionsisothermen bei 25°C im Bereich von  $a_w = 0,7$  bis  $0,98$

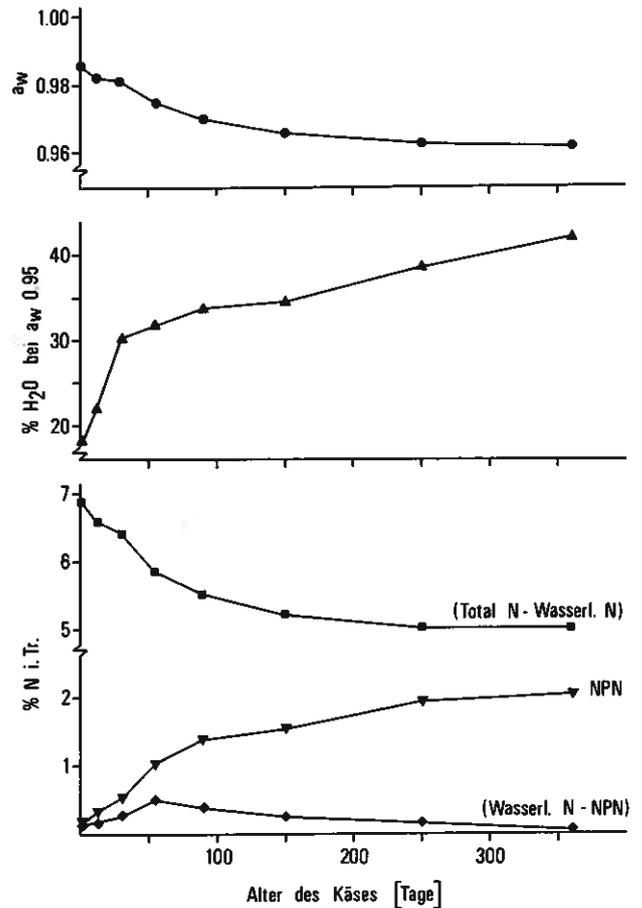


Fig. 5 Wasseraktivität ( $a_w$ ), bei  $a_w = 0,95$  sorbierte Wassermenge (%  $H_2O$ ) und Stickstoff-Fractionen (% N i. Tr.) im reifenden Emmentalerkäse

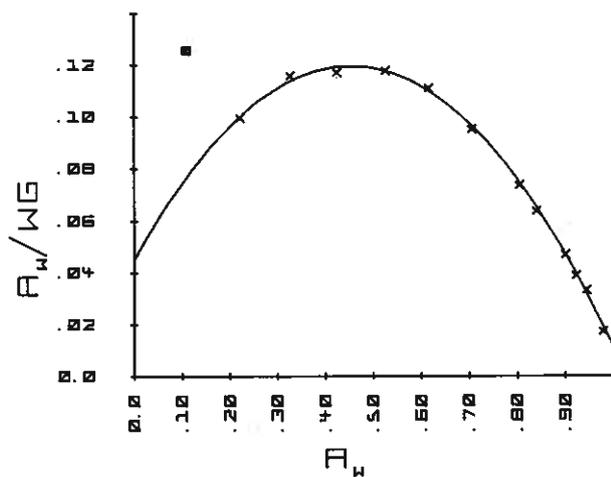


Fig. 4 Computer Plot der transformierten Isotherme eines 90 Tage alten Emmentalerkäses. Die ausgezogene Kurve entspricht der auf Basis der Hailwood-Horrobin-Gleichung ermittelten Regressionskurve. (WG: sorbierte Wassermenge,  $a_w$ : Wasseraktivität. Der Meßpunkt bei  $a_w = 0,11$  wurde für die Regressionsrechnung nicht berücksichtigt)

mit Ausnahme derjenigen für A der 1 Tag alten Probe ( $P = 96,8\%$ ) – wesentlich größer als  $99,9\%$  waren.

*Beziehungen zwischen sorbierter Wassermenge und Eiweißabbau*

Es ist naheliegend, die mit dem Alter zunehmende Sorptionskapazität der Käse mit dem Eiweißabbau in Verbindung zu bringen. Beim Eiweißabbau entstehen wasserlösliche Hydrolyseprodukte, womit die Zahl der hydrophilen Gruppen, die Wasser absorbieren, erhöht wird. Die in Fig. 5 als Funktion des Alters des Käses aufgezeichneten Sorptionskapazitäten (%  $H_2O$  bei  $a_w = 0,95$ ) und NPN-Gehalte verdeutlichen diesen Zusammenhang. Die aus der Differenz zwischen wasserlöslichem Stickstoff und NPN errechnete N-Fraktion scheint in keiner einfachen Beziehung zur Sorptionskapazität zu stehen. Der prozentuale Anteil dieser Fraktion nimmt bis zu einem Alter von etwa 50 Tagen zu und sinkt anschließend mit zunehmender Reifung des Käses.

Der in Fig. 5 angedeutete Zusammenhang zwischen Eiweißabbau und Sorptionsverhalten wird verdeutlicht, wenn man die den Eiweißabbau charakterisierenden Analysendaten als Funktion des entsprechenden Gleichgewichtswassergehaltes betrachtet. Aus den Angaben und graphischen Darstellungen in Fig. 6 geht hervor, daß signifikante Korrelationen zwischen sorbierter Wassermenge und Prozentgehalten an (TN – wasserl. N), NPN, wasser-

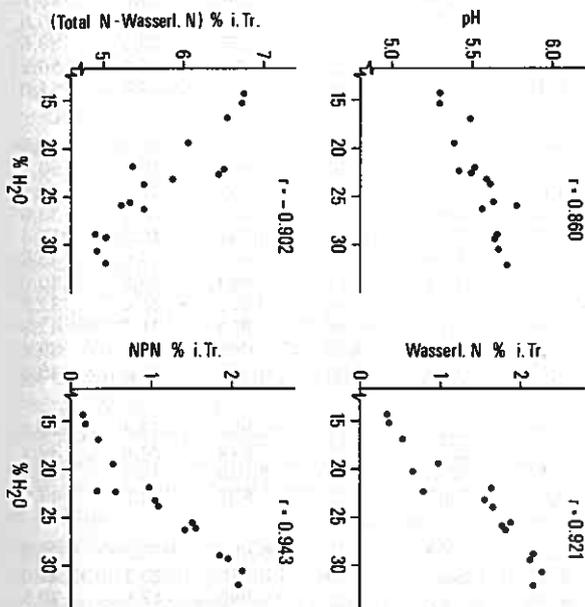
belle 1 ersichtlich ist, sind die Bestimmtheitsmaße ( $r^2$ ) mit einer Ausnahme größer als 0,99. Ein t-Test für die Koeffizienten der Gleichung ergab ferner Signifikanzen, die –

**Tabelle 1** Koeffizienten der Hallwood-Horrobin-Isothermengleichung für Emmentalerkäse verschiedenen Alters  
( $a/WG = A + B \cdot a_w - C \cdot a_w^2$ , Bereich:  $0,2 < a_w < 0,98$ )

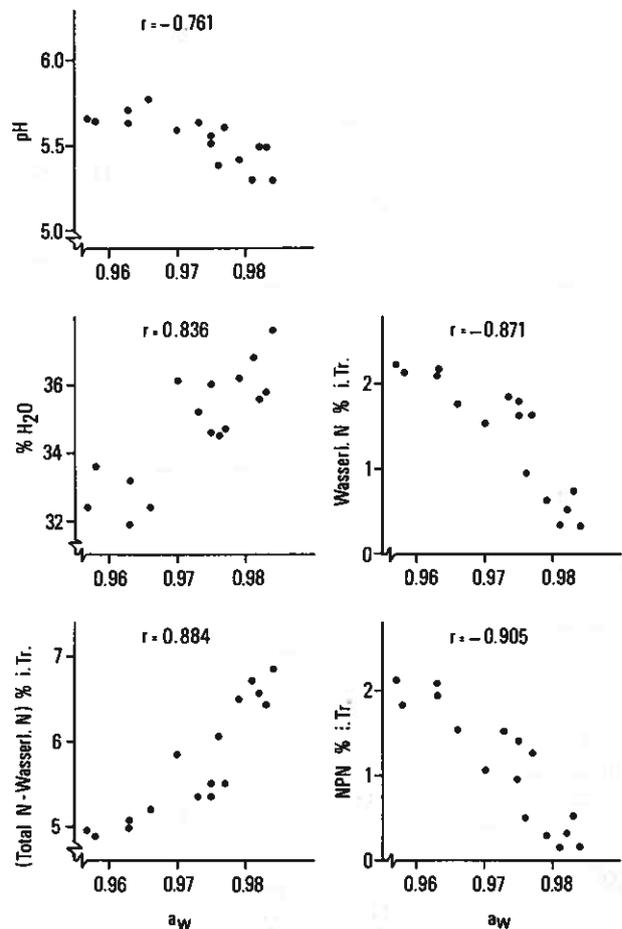
| Alter des Käses (Tage) | A      | s <sub>A</sub> | B     | s <sub>B</sub> | C     | s <sub>C</sub> | Bestimmtheitsmaß r <sup>2</sup> |
|------------------------|--------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|---------------------------------|
| 1                      | 0,0395 | 0,0156         | 0,303 | 0,056          | 0,306 | 0,044          | 0,9340                          |
| 12                     | 0,0391 | 0,0073         | 0,321 | 0,026          | 0,344 | 0,021          | 0,9907                          |
| 30                     | 0,0379 | 0,0075         | 0,348 | 0,027          | 0,365 | 0,021          | 0,9907                          |
| 55                     | 0,0781 | 0,0049         | 0,290 | 0,017          | 0,356 | 0,014          | 0,9977                          |
| 90                     | 0,0447 | 0,0031         | 0,330 | 0,011          | 0,363 | 0,009          | 0,9987                          |
| 150                    | 0,0806 | 0,0048         | 0,256 | 0,017          | 0,329 | 0,014          | 0,9977                          |
| 250                    | 0,0776 | 0,0042         | 0,222 | 0,015          | 0,293 | 0,012          | 0,9980                          |
| 360                    | 0,0766 | 0,0055         | 0,212 | 0,020          | 0,284 | 0,016          | 0,9964                          |

a<sub>w</sub>: Wasseraktivität  
 WG: Sorbierte Wassermenge (% H<sub>2</sub>O)  
 s<sub>A</sub>, s<sub>B</sub>, s<sub>C</sub>: Standardabweichungen der Koeffizienten A, B und C

löslichem N und pH-Wert bestehen. Die den Darstellungen und Berechnungen in Fig. 6 zugrundeliegenden Wassergehalte wurden bei a<sub>w</sub> = 0,9248 ermittelt. Es ergeben sich analoge Zusammenhänge, wenn Gleichgewichtswassergehalte bei anderen hohen Wasseraktivitäten betrachtet werden. Im Falle der Beziehung zwischen wasserlöslichem N und Wassergehalt dürfte vor allem der in der wasserlöslichen N-Fraktion enthaltene NPN für die positive Korrelation verantwortlich sein. Bildet man nämlich die Differenz zwischen wasserlöslichem N und NPN, so stellt man keinen signifikanten Zusammenhang mehr fest. Die positive Korrelation zwischen pH-Wert und sorbierter Wassermenge im pH-Bereich von etwa 5,3–5,8 steht im Widerspruch zu der früher an reinem micellarem Casein im gleichen Bereich beobachteten negativen Korrelation [9]. Es gilt allerdings zu bedenken, daß der pH-Wert seinerseits hoch signifikant mit dem NPN-Gehalt korreliert (r = 0,882). Ob dies durch das Vorhandensein von basischen Hydrolyseprodukten in der NPN-Fraktion gedeutet werden muß, ist nicht sicher. Die Frage, inwieweit der Pro-



**Fig. 6** Beziehungen zwischen Sorptionskapazität von Emmentalerkäse bei a<sub>w</sub> = 0,9248 und Eiweißabbau (r = Korrelationskoeffizient; kritischer r-Wert auf dem 0,1%-Niveau: 0,742)



**Fig. 7** Beziehungen zwischen Wasseraktivität von Emmentalerkäse, Eiweißabbau, pH-Wert und Wassergehalt (r = Korrelationskoeffizient; kritischer r-Wert auf dem 0,1%-Niveau: 0,742)

tonierungsgrad der Proteine und Peptide im Käse dessen Sorptionsverhalten beeinflusst, kann hier aufgrund der Abhängigkeit der beiden Variablen (pH und NPN) nicht eindeutig beantwortet werden.

**Beziehungen zwischen Wasseraktivität und Käsereifung**

Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Wasseraktivität im Emmentalerkäse mit zunehmender Reifung sinkt. Ähnlich wie im Falle der Sorptionskapazitäten, läßt sich ein Ver-

gleich der  $a_w$ -Kurve mit derjenigen für den NPN- oder (TN - wasserl. N) Gehalt vermuten, daß eine enge Beziehung zwischen der Abnahme der Wasseraktivität und dem Eiweißabbau besteht. In Fig. 7 wurden die aufgrund einer Korrelationsrechnung als signifikant erscheinenden Beziehungen zwischen  $a_w$ -Werten und Analysendaten graphisch dargestellt. Für die Korrelationen zwischen  $a_w$ -Wert und Gehalt an wasserlöslichem Stickstoff sowie pH-Wert gelten die gleichen Überlegungen, die bezüglich des Gleichgewichtswassergehaltes gemacht wurden. Die negative Korrelation zwischen dem  $a_w$ -Wert und dem Gehalt an Eiweißabbauprodukten ist verständlich, da letztere als niedermolekulare Substanzen den Dampfdruck der wässrigen Phase, und somit auch die Wasseraktivität erniedrigen.

Obschon der  $a_w$ -Wert mit dem Wassergehalt signifikant korreliert ( $r = 0,836$ ), darf der Einfluß des Wassergehaltes des Käses auf dessen Wasseraktivität nicht überschätzt werden. Vergleicht man nämlich die im Wassergehaltsbereich von ungefähr 37–32% beobachtete Veränderung der Wasseraktivität (0,984 – ca. 0,958) mit der aufgrund von Sorptionsisothermen zu erwartenden Erniedrigung, so stellt man fest, daß der Wasserverlust nur zu einem kleinen Teil zur Erniedrigung des  $a_w$ -Wertes beitragen kann. Aus den Sorptionsthermen der Käse läßt sich abschätzen, daß eine Erniedrigung der Wasseraktivität von 0,984 auf etwa 0,958 einem Wasserverlust von durchschnittlich 10% entsprechen würde. Dies entspricht dem Doppelten des beobachteten Wasserverlustes.

#### Das Sorptionsverhalten und die Wasseraktivität verschiedener konsumreifer Käsetypen

Die bisher besprochenen Untersuchungen an einzelnen Emmentalerkäsen haben gezeigt, daß die Wasseraktivität und das Sorptionsvermögen signifikant mit den Gehalten an niedermolekularen Casein-Abbauprodukten korrelieren. Da bei diesen Untersuchungen der Gehalt mehrerer Käsebestandteile, die die Käsehydratation ebenfalls stark beeinflussen dürften, nicht variiert wurde, war es von Interesse, die Versuche auszudehnen und Käse mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung mit einzubeziehen. In Tabelle 2 sind die untersuchten Käsesorten, zusammen mit einigen analytischen Daten, aufgeführt. Aus den früher erörterten Gründen sind mit Ausnahme des Wassergehaltes die Analysendaten in Prozenten der Trocknmasse angegeben.

Um ein Bild über die für Wasseraktivität und Wassersorption der Käse wesentlichen Faktoren zu erhalten, wurden multiple lineare Regressionsanalysen durchgeführt. Die Annahme von linearen Zusammenhängen zwischen  $a_w$ -Wert und chemischer Zusammensetzung dürfte im Sinne einer ersten Näherung vertretbar sein, da entsprechende experimentelle Befunde vorliegen (siehe z. B. Fig. 7) und sich die Analyse über einen relativ kleinen  $a_w$ -Bereich erstreckt. Auch im Falle der Gleichgewichtswassergehalte wird die der Regressionsanalyse zugrundeliegende Annahme linearer Beziehungen durch die experimentellen Befunde gestützt und scheint auch deshalb vertretbar, weil bei anderen Milchprodukten additives Ver-

**Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung, Wasseraktivität und Gleichgewichtswassergehalte verschiedener konsumreifer Käse**

| Käse                           | Wasser % | Fett % i. Tr. | Differenz Total-N – wasserl. N % i. Tr. | Differenz wasserl. N-NPN % i. Tr. | NPN % i. Tr. | NaCl % i. Tr. | NaCl-freie Asche % i. Tr. | pH   | Wasseraktivität $a_w$ | Sorbierte Wassermenge $a_w=0,902$ % | $a_w=0,925$ % |
|--------------------------------|----------|---------------|---|-----------------------------------|--------------|---------------|---------------------------|------|-----------------------|-------------------------------------|---------------|
| <b>Hartkäse</b>                |          |               |   |                                   |              |               |                           |      |                       |                                     |               |
| Bergkäse                       | 23,5     | 48,8          | 4,67                                    | 0,54                              | 1,28         | 3,10          | 3,74                      | 5,59 | 0,886                 | 36,6                                | 48,7          |
| Emmentaler                     | 35,2     | 48,5          | 5,34                                    | 0,35                              | 1,53         | 1,05          | 3,89                      | 5,63 | 0,973                 | 20,4                                | 25,6          |
| Greyerzer                      | 36,3     | 50,4          | 4,27                                    | 0,47                              | 1,74         | 2,26          | 3,80                      | 5,62 | 0,957                 | 30,5                                | 39,6          |
| Parmesan                       | 28,9     | 41,1          | 5,29                                    | 0,42                              | 1,91         | 3,46          | 3,84                      | 5,25 | 0,892                 | 45,1                                | 56,2          |
| Sbrinz                         | 28,8     | 49,2          | 4,42                                    | 0,56                              | 1,50         | 2,91          | 4,27                      | 5,54 | 0,900                 | 39,7                                | 51,0          |
| <b>Halbhartkäse</b>            |          |               |   |                                   |              |               |                           |      |                       |                                     |               |
| Appenzeller                    | 40,6     | 50,3          | 3,94                                    | 1,52                              | 1,31         | 3,08          | 3,06                      | 6,27 | 0,972                 | 28,7                                | 36,8          |
| Appenzeller $\frac{1}{4}$ fett | 47,6     | 22,9          | 5,71                                    | 1,76                              | 2,58         | 4,27          | 4,79                      | 6,11 | 0,973                 | 48,4                                | 60,9          |
| Bel Paese                      | 46,1     | 46,4          | 4,03                                    | 1,89                              | 0,41         | 4,89          | 2,47                      | 5,11 | 0,957                 | 31,5                                | 39,1          |
| Cheddar                        | 34,5     | 50,4          | 5,67                                    | 0,61                              | 1,19         | 3,08          | 2,43                      | 5,17 | 0,959                 | 26,1                                | 33,6          |
| Edamer                         | 45,1     | 40,4          | 5,48                                    | 1,17                              | 0,84         | 5,90          | 3,51                      | 5,34 | 0,947                 | 46,2                                | 57,4          |
| Fontal                         | 42,0     | 49,8          | 4,24                                    | 1,36                              | 1,14         | 4,07          | 1,79                      | 5,26 | 0,961                 | 29,8                                | 35,6          |
| Gouda                          | 39,6     | 50,5          | 4,79                                    | 0,88                              | 0,76         | 3,84          | 3,54                      | 5,11 | 0,953                 | 30,6                                | 40,0          |
| St. Paulin                     | 45,8     | 45,2          | 5,48                                    | 1,14                              | 0,63         | 3,41          | 3,86                      | 5,34 | 0,971                 | 26,6                                | 32,9          |
| Tête de Moine                  | 39,0     | 52,5          | 4,07                                    | 1,08                              | 1,08         | 3,54          | 2,48                      | 5,46 | 0,964                 | 31,6                                | 41,9          |
| Tilsiter                       | 38,5     | 48,9          | 4,41                                    | 1,17                              | 1,14         | 3,30          | 2,88                      | 5,65 | 0,961                 | 31,0                                | 39,4          |
| Walliser Raclettekäse          | 39,3     | 49,6          | 4,45                                    | 1,15                              | 1,19         | 4,15          | 2,37                      | 5,64 | 0,955                 | 35,3                                | 45,8          |
| <b>Weiß-Schimmelkäse</b>       |          |               |   |                                   |              |               |                           |      |                       |                                     |               |
| Belle des Champs               | 50,7     | 51,5          | 0,65                                    | 5,11                              | 0,87         | 3,85          | 2,24                      | 5,66 | 0,987                 | 32,4                                | 42,2          |
| Brie suisse                    | 48,7     | 54,8          | 1,28                                    | 4,25                              | 0,45         | 3,66          | 2,09                      | 5,55 | 0,974                 | 24,8                                | 32,1          |
| Camembert suisse               | 50,4     | 55,4          | 0,32                                    | 4,96                              | 1,05         | 5,42          | 0,55                      | 7,39 | 0,990                 | 49,4                                | 62,6          |
| Tomme vaudoise                 | 52,1     | 50,1          | 1,82                                    | 3,63                              | 1,82         | 3,42          | 0,53                      | 6,52 | 0,987                 | 32,8                                | 43,6          |
| <b>Rotschmierkäse</b>          |          |               |   |                                   |              |               |                           |      |                       |                                     |               |
| Limburger                      | 54,9     | 47,5          | 0,58                                    | 5,50                              | 1,15         | 6,54          | 1,09                      | 6,77 | 0,982                 | 50,5                                | 62,8          |
| Münster                        | 46,2     | 52,0          | 4,46                                    | 1,56                              | 0,46         | 2,32          | 3,27                      | 5,29 | 0,970                 | 23,1                                | 29,0          |
| Vacherin Mont d'Or             | 53,4     | 52,8          | 2,55                                    | 3,39                              | 0,60         | 1,76          | 2,77                      | 5,08 | 0,990                 | 17,9                                | 23,5          |
| <b>Frischkäse</b>              |          |               |   |                                   |              |               |                           |      |                       |                                     |               |
| Cottage Cheese                 | 80,6     | 19,6          | 8,76                                    | 0,41                              | 0,62         | 4,54          | 1,50                      | 4,88 | 0,984                 | 26,9                                | 49,5          |
| Rahmquark                      | 81,7     | 2,0           | 11,70                                   | 0,11                              | 0,49         | 1,04          | 3,00                      | 4,30 | 0,995                 | 35,8                                | 46,8          |
| Speisequark                    | 70,5     | 51,5          | 4,17                                    | 0,03                              | 0,41         | 0,78          | 2,03                      | 4,68 | 0,990                 | 19,6                                | 24,5          |

**Tabelle 3** Beziehungen zwischen sorbierter Wassermenge und Zusammensetzung von Käse. Regressionsanalysen mit Prozentgehalten (% i. Tr.) an Kochsalz und Stickstoff-Fractionen sowie pH-Wert als unabhängige und den Gleichgewichtswassergehalten bei  $a_w = 0,9019$  und  $0,9248$  als abhängige Variablen

| Variable                           | Wassergehalt bei $a_w = 0,9019$ |                    |                    | Wassergehalt bei $a_w = 0,9248$ |                    |                    |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|
|                                    | Regressionskoeffizient          | Standardabweichung | Berechneter t-Wert | Regressionskoeffizient          | Standardabweichung | Berechneter t-Wert |
| NaCl                               | 5,11                            | 0,42               | 12,06***           | 6,40                            | 0,52               | 12,18***           |
| NPN                                | 6,99                            | 1,11               | 6,28***            | 9,79                            | 1,38               | 7,09***            |
| Total N                            | 1,82                            | 0,51               | 3,57***            | 2,21                            | 0,63               | 3,50**             |
| pH                                 | -2,34                           | 1,42               | -1,65              | -3,69                           | 1,76               | -2,10*             |
| Achsenabschnitt <sup>1)</sup>      | 8,15                            |                    |                    | 14,28                           |                    |                    |
| Bestimmtheitsmaß                   | 0,845                           |                    |                    | 0,850                           |                    |                    |
| Standardabweichung der Schätzwerte | 3,92 <sup>2)</sup>              |                    |                    | 4,87 <sup>3)</sup>              |                    |                    |

\*/\*\*/\*\*: signifikant auf dem 95%, 99% bzw. 99,9% Niveau (42 Freiheitsgrade)

<sup>1)</sup> Entspricht dem aus der Regression berechneten Gleichgewichtswassergehalt für den Fall, daß alle unabhängigen Variablen Null sind

<sup>2)</sup> Entspricht 12,7% des Mittelwertes der Gleichgewichtswassergehalte der untersuchten Käse

<sup>3)</sup> Entspricht 12,4% des Mittelwertes der Gleichgewichtswassergehalte der untersuchten Käse

halten der sorbierten Wassermengen beobachtet wurde [21]. Im übrigen lieferten die nach der statistischen Analyse angefertigten Residuen-Plots (Darstellung der Differenzen zwischen beobachteten und geschätzten abhängigen Variablen als Funktion der unabhängigen Variablen) keine Hinweise für nicht-lineare Zusammenhänge. Da die in der Regressionsanalyse verwendeten unabhängigen Variablen mit einem Fehler behaftet sind (Analysegenauigkeit), dürften die im folgenden angegebenen Regressionskoeffizienten geringfügig unterschätzt sein.

#### Beziehungen zwischen sorbierter Wassermenge und chemischer Zusammensetzung

Eine stufenweise, multiple lineare Regression mit den sorbierten Wassermengen als abhängige und den übrigen Analysendaten als unabhängige Variablen zeigte, daß die Streuung der Gleichgewichtswassergehalte schon zum größten Teil durch die unterschiedlichen Asche- oder Kochsalzgehalte sowie NPN-Anteile gedeutet werden kann. Da ein großer Prozentsatz der Käseasche aus NaCl besteht und man auch den Einfluß der kochsalzfreien Asche prüfen wollte, wurde in den Regressionsrechnungen der Aschegehalt nicht weiter berücksichtigt.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Regressionsrechnungen aufgeführt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Regressionsanalysen für die bei  $a_w = 0,9248$  ermittelten Gleichgewichtswassergehalte analoge Befunde und mit einer Ausnahme vergleichbare Signifikanzen lieferten. Die Ausnahme betrifft den Regressionskoeffizienten für den pH-Wert, der nur bei der höheren Wasseraktivität signifikant von Null verschieden war. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß, aufgrund der zunehmenden Steilheit der Sorptionsisothermen im hohen  $a_w$ -Bereich (siehe z. B. Fig. 3), bei  $a_w = 0,9248$  kleinere Unterschiede im Sorptionsvermögen erfaßt wurden: Die Ergebnisse der Berechnungen deuten an, daß in erster Linie die niedermolekularen Substanzen NaCl und NPN für die Unterschiede der Wassersorptionskapazitäten bei hohen  $a_w$ -Werten verantwortlich sind. In zweiter Linie folgen dann der Totalstickstoffgehalt als Maß für den Hauptanteil an hydratisierbarem Material mit einem positiven und der pH-Wert

mit einem negativen Koeffizienten. Die Abhängigkeit des Sorptionsvermögens der Käse vom pH-Wert ist vergleichbar mit der an reinem micellarem Casein gefundenen Beziehung [9]. Im untersuchten pH-Bereich von etwa 4,5 bis 6,5 nimmt auch der Gleichgewichtswassergehalt von micellarem Casein mit steigendem pH-Wert ab.

Der Gehalt an kochsalzfreier Asche zeigte weder im direkten Vergleich noch in der multiplen linearen Regression signifikante Beziehungen zum Gleichgewichtswassergehalt. Dieser Befund darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich in der kochsalzfreien Asche hydratisierbares Material befindet, das zweifelsohne Einfluß auf das Sorptionsverhalten von Käse hat. Es ist anzunehmen, daß das Ausbleiben einer signifikanten Beziehung auf zu geringe Variation der entsprechenden Gehalte in den untersuchten Käsen zurückzuführen ist und daß durch eine Erhöhung der Zahl der untersuchten Käse oder bei einer Berücksichtigung weiterer Käsetypen mit extremen Gehalten an kochsalzfreier Asche ein Zusammenhang aufgedeckt würde.

Den in Tabelle 3 angegebenen Achsenabschnitten kommt keine direkte physikalische Bedeutung zu. Sie entsprechen den berechneten Wassergehalten für den Fall, daß alle Variablen Null sind. Sie treten aber in Erscheinung, wenn man mit Hilfe der ermittelten Koeffizienten den Gleichgewichtswassergehalt eines Käses schätzen will.

Setzt man im Regressionsansatz die Variablen NaCl und NPN gleich Null, so sollte mit Hilfe der verbleibenden Koeffizienten das Sorptionsvermögen von Casein geschätzt werden können, da der Totalstickstoff in diesem Fall zur Hauptsache dem Caseingehalt entspricht. Berechnet man auf diese Weise für  $\text{pH} = 6,7$  und einen Stickstoffgehalt von 15,7 (entspricht dem mittleren N-Gehalt von Casein [22]) die sorbierten Wassermengen, so erhält man Werte von 21% für  $a_w = 0,9019$  und 24% für  $a_w = 0,9248$ . Diese berechneten Werte sind mit den an reinem Labcasein gefundenen vergleichbar (23,8% und 25,3% [6]). Dies darf als weiterer Hinweis dafür betrachtet werden, daß die den Berechnungen zugrundeliegende Modellvorstellung annehmbar ist und daß das Sorptions-

verhalten von Käse mit den wenigen in Tabelle 3 aufgeführten Variablen innerhalb der aufgezeigten Grenzen charakterisiert werden kann.

#### Beziehungen zwischen Wasseraktivität und chemischer Zusammensetzung

In Tabelle 4 sind die Resultate einer Regressionsanalyse der  $a_w$ -Werte bezüglich der Zusammensetzung von Käse aufgeführt. Wie in Tabelle 3 sind auch hier die Variablen in derjenigen Reihenfolge wiedergegeben, in der sie aus der stufenweisen linearen Regression hervorgingen, d. h. in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit bezüglich der Reduktion der Abweichungsquadrate. Neben dem Wassergehalt treten erwartungsgemäß in dieser Liste der Kochsalz- und NPN-Gehalt als Variablen mit signifikanten negativen Regressionskoeffizienten auf. Zusätzlich erscheint noch der pH-Wert mit einem positiven Regressionskoeffizienten. Das bedeutet, daß Käse mit höheren pH-Werten auch einen vergleichsweise höheren  $a_w$ -Wert aufweisen. Dies scheint im Widerspruch zu der an einzelnen Emmentalerkäsen beobachteten negativen Korrelation zwischen  $a_w$ - und pH-Wert zu stehen (Fig. 7), doch muß auch die erwähnte, eventuelle Beziehung zwischen pH-Wert und NPN-Gehalt berücksichtigt werden.

**Tabelle 4** Beziehungen zwischen Wasseraktivität und Zusammensetzung von Käse. Regressionsanalyse unter Berücksichtigung des Wassergehaltes (% Feuchtegewicht), der NPN- und NaCl-Gehalte (% i. Tr.) sowie des pH-Wertes als unabhängige Variablen

| Variable                                  | Regressionskoeffizient | Standardabweichung | Berechneter t-Wert |
|---|------------------------|--------------------|--------------------|
| Wasser                                    | 0,0014                 | 0,0003             | 5,42***            |
| NPN                                       | -0,0231                | 0,0058             | -3,99***           |
| pH  | 0,0262                 | 0,0068             | 3,87***            |
| NaCl                                      | -0,0081                | 0,0022             | -3,74***           |
| Achsenabschnitt                           | 0,8004                 |                    |                    |
| Bestimmtheitsmaß                          | 0,633                  |                    |                    |
| Standardabweichung der $a_w$ -Schätzwerte | 0,019 <sup>1)</sup>    |                    |                    |

\*\*\*: signifikant auf dem 99,9%-Niveau (42 Freiheitsgrade)

<sup>1)</sup> entspricht 2% des Mittelwertes der Wasseraktivitäten der untersuchten Käse

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die durchgeführten Regressionsanalysen die Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Sorptionsverhalten und Zusammensetzung von Käse nur in beschränktem Maße zu charakterisieren vermögen. Einerseits mußten ja vereinfachende Annahmen getroffen werden und andererseits wurde nur eine relativ kleine Zahl an Variablen berücksichtigt, welche die Zusammensetzung charakterisieren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand aber nicht darin, exakte mathematische Beziehungen abzuleiten. Es wurde vielmehr versucht, unter Verwendung mathematischer Hilfsmittel einige für die Wasseraktivität und Wasserverbindung in Käse relevante Faktoren zu finden und die Bedeutung der einzelnen Faktoren abzuschätzen.

#### Verdankungen

Frl. U. MOOR und Frau E. PIERI danken wir herzlich für ihre initiative Mitarbeit. Unser Dank geht ebenfalls an die Sektion Chemie unserer Forschungsanstalt für die sorgfältige Ausführung der chemischen Analysen, an Herrn R. KNECHT und Herrn B. GRABER für die Arbeiten im Zusammenhang mit dem Ausbau der Feuchtemeßeinrichtung.

#### Literaturverzeichnis

- (1) GEURTS, T. J., WALSTRA, P., MULDER, H.: Neth. Milk Dairy J. 23. 46-72 (1974).
- (2) BONE, D. P.: Food Product Development 3. 81-94 (1969).
- (3) CHRISTIAN, J. H. B.: Recent Adv. Food Sci. 3. 248-255 (1963).
- (4) CREAMER, L. K.: New Zealand J. Dairy Sci. and Technol. 6. 91 (1971).
- (5) COOKE, R., KUNTZ, I. D.: Ann. Rev. Biophys. Bioengineer 3. 95-126 (1974).
- (6) RÜEGG, M., LÜSCHER, M., BLANC, B.: J. Dairy Sci. 57. 387-393 (1974).
- (7) RÜEGG, M., MOOR, U., BLANC, B.: Biochim. Biophys. Acta 400. 334-342 (1975).
- (8) KUNTZ, I. D., KAUFMANN, W.: Adv. Protein Chem. 28. 239-345 (1974).
- (9) RÜEGG, M., BLANC, B.: J. Dairy Sci. 59. 1019-1024 (1976).
- (10) KARMAS, E., CHEN, C. C.: J. Food Sci. 40. 800-801 (1975).
- (11) FLÜCKIGER, E., SCHILT, P., LOWE, A.: Schw. Landw. Forsch. 11. 13-26 (1972).
- (12) Schweiz. Lebensmittelbuch, Bd. II; Kapitel 1 (1969), Methoden Nr. 21 (Gesamteiweiß) und Nr. 23 (Nicht-Protein-Stickstoff); Kapitel 5 (1970), Methoden Nr. 2 (Wasser), Nr. 3 (Fett), Nr. 7 (Asche), Nr. 9 (Chlorid) und Nr. 13 (pH-Wert). Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- (13) HUNZIKER, M.: Inbetriebnahme einer neuartigen isopietschen Sorptionsapparatur und Bestimmung der Isopsychren von Casein-Natriumchlorid-Gemischen bei hohen Wasseraktivitäten. Lizentiatsarbeit, Organisch-chemisches Institut der Universität Bern (1973).
- (14) GAL, S.: Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms. Water relations of foods. Academic Press Inc., New York 139-153 (1975).
- (15) ROBINSON, R. A., STOKES, R. H.: Electrolyte solutions. Butterworth Sci. Publ., London, S. 510 (1959).
- (16) GAL, S.: Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Springer-Verlag, Berlin, S. 33-39 (1967).
- (17) IBM Application Program GH20-0205-4. System/360 Scientific Subroutine Package, Version III. Prog. Nr. 360A-CM-03X, 40-43 (1970).
- (18) GAL, S.: Alimenta 6. 213-217 (1972).
- (19) IGLESIAS, H. A., CHIRIFE, J.: J. Agric. Food Chem. 24. 77-79 (1976).
- (20) HAILWOOD, A. J., HORROBIN, S.: Trans. Faraday Soc. 42 B, 84-102 (1946).
- (21) BERLIN, E., ANDERSON, B. A., PALLANSCH, M. J.: J. Dairy Sci. 51. 1912-1915 (1968).
- (22) ALAIS, CH.: Science du lait. Principes des techniques laitières. S. E. P., Paris (Société d'édition et de publicité agricoles, industrielles et commerciales) S. 182 (1975).

#### Zusammenfassung

RÜEGG, M., BLANC, B.: Beziehungen zwischen Wasser-Sorptionsvermögen, Wasseraktivität und Zusammensetzung von Käse. Milchwissenschaft 32. (4) 193-201 (1977).

#### 54 Käse-Hydratation.

Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, die Wasseraktivität ( $a_w$ -Wert) und das Wasser-Sorptionsverhalten von Käse in Abhängigkeit des Reifegrades und der Zusammensetzung zu bestimmen und einige für die Wasserbindung in Käse relevante Faktoren zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden die chemischen Hauptbestandteile, die Wasseraktivität und das Wasser-Sorptionsvermögen bei  $a_w = 0,9019$  und  $0,9248$  von etwa 50 verschiedenen Käsen ermittelt und mit dem gewonnenen Datensatz multiple lineare Regressionen durchgeführt. Die erhaltenen Resultate deuten an, daß die Unterschiede im Wassersorptionsverhalten bei hohen  $a_w$ -Werten mit den unterschiedlichen NaCl-, NPN- und Total-N-Gehalten sowie dem pH-Wert weitgehend erklärt werden können. In ähnlicher Weise wurde gefunden, daß der  $H_2O$ -, NaCl- und NPN-Gehalt zusammen mit dem pH-Wert für die Wasseraktivität weitgehend bestimmend sind. Diese Befunde lassen vermuten, daß sowohl die Wasseraktivität wie auch das Sorptionsverhalten von Käse in großem Maße von den vorhandenen nie-

dermolekularen Bestandteilen beeinflusst wird. Während der Käse- reifung dürfte es deshalb vor allem der Abbau der Caseine in kleine Peptide und Aminosäuren sein, der die erwähnten Wasser- beziehungen beeinflusst. Dok.-Ref.

RÜEGG, M., BLANC, B.: Relationships between water activity, water sorption capacity and cheese composition. *Milchwissenschaft* 32. (4) 193-201 (1977).

#### 54 Cheese hydration.

The aim of the present study was to measure water activities ( $a_w$ ) and water sorption capacities of various cheeses as a function of age and chemical composition and to resolve some factors which are relevant to the water binding of cheese. About 50 cheeses were analyzed for their major constituents and their water activities as well as the equilibrium water contents at  $a_w = 0,9019$  and  $0,9248$ . Multiple linear regression analysis was carried out on this set of data. The results obtained indicate that NaCl, NPN, total N and pH are among the major factors influencing water sorption of cheese at high  $a_w$ -values. Similarly, water activity of cheese seems to be determined to a great extent by  $H_2O$ , NaCl, NPN, and pH. This suggests that both water activity and water sorption capacity of cheese is mainly dependent on low molecular constituents. Thus, during cheese fermentation the hydrolysis of caseins into small peptides and amino acids should be one of the major factors with regard to water-cheese relationships.

RÜEGG, M., BLANC, B.: Relaciones entre actividad de l'eau, capacidad de sorción de l'eau et composition du fromage. *Milchwissenschaft* 32. (4) 193-201 (1977).

#### 54 Hydratation du fromage.

Le but du présent travail est de mesurer l'activité de l'eau ( $a_w$ ) et la capacité de sorption de l'eau de divers fromages en fonction de leur degré de maturation et de leur composition chimique, en vue de déterminer quelques facteurs importants pour la fixation de l'eau dans le fromage. Dans ce but, une cinquantaine de fromages ont fait l'objet des déterminations parallèles suivantes: dosage des composants principaux, mesure de l'activité de l'eau et mesure de la teneur en eau en équilibre avec une tension de vapeur donnée ( $a_w = 0,9019$  et  $a_w = 0,9248$ ). Les valeurs numériques ainsi obtenues ont été analysées au moyen de régressions linéaires multiples. Il en ressort que ce sont essentiellement les teneurs en NaCl, en NPN (azote non protéique), en TN (azote total) et le pH qui influencent la sorption de l'eau dans le fromage aux valeurs de  $a_w$  élevées. Similairement, l'activité de l'eau du fromage semble être déterminée surtout par sa teneur en  $H_2O$ , en NaCl, en NPN et par son pH. Ceci suggère qu'aussi bien l'activité de l'eau que la capacité de sorption de l'eau du fromage dépendent principalement de la teneur de ce dernier en constituants à faibles poids moléculaires. L'hydrolyse des caséines en petits peptides et en acides aminés, qui se produit pendant la maturation du fromage, devrait donc être l'un des facteurs principaux qui conditionnent les relations eau-fromage.

RÜEGG, M., BLANC, B.: Relaciones entre la actividad del agua, la capacidad de sorción del agua y la composición del queso. *Milchwissenschaft* 32. (4) 193-201 (1977).

#### 54 Hidratación del queso.