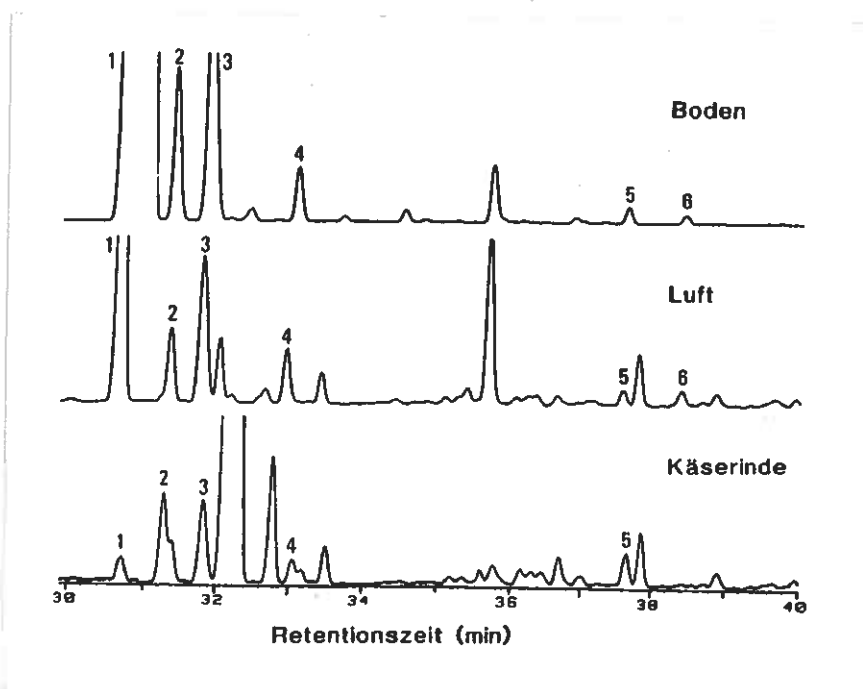




Aromafehler in der Rinde von Emmentalerkäsen, verursacht durch die Emission flüchtiger Substanzen des Epoxiharzbodens eines Reifungskellers

J. O. Bosset (1), R. Biedermann (2),
R. Gauch (1), H. Pfeiffer (2)

- 1) Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld-Bern
- 2) Kantonales Laboratorium
CH-8204 Schaffhausen



Dynamische Dampfraum-GC-MS-Chromatogramme der flüchtigen Substanzen der untersuchten Kellerboden-, Luft- und beanstandeten Emmentaler Käserindeproben

Aromafehler in der Rinde von Emmentalerkäsen, verursacht durch die Emission flüchtiger Substanzen des Epoxiharzbodens eines Reifungskellers

J.O. BOSSET¹, R. BIEDERMANN², R. GAUCH¹, H. PFEFFERLI²

¹Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, 3097 Liebefeld-Bern

²Kantonales Laboratorium, 8204 Schaffhausen

Eingereicht am 12. Januar 1993

In dieser Arbeit wird die Kontamination der Rinde und des Teiges von Emmentalerlaiben mit flüchtigen Substanzen untersucht, die aus dem Epoxiharzboden eines Reifungskellers mit Bodenheizung stammten. Bei der sensorischen Prüfung ergab sich bei den im Winter gereiften Käsen, vor allem in der Rinde, eindeutig ein Geschmacksfehler („chemisch“). In den Rindeproben dieser Käse sowie in den Luft- und Bodenproben des Kellers wurden mehrere Harzbestandteile ((1-Methoxy-2-propyl)-acetat und verschiedene Benzolderivate) mit GC-MS identifiziert. Das in allen Proben nachgewiesene (1-Methoxy-2-propyl)-acetat ist kein natürlicher Aromastoff von Käse. Deswegen muss dieses Ereignis als chemische Kontamination angesehen werden.

1. Einleitung

Bei der Sanierung von Käseerzeugungskellern werden manchmal Epoxiharzböden verlegt. Solche Böden haben eine glatte Oberfläche, was einen guten Unterhalt gewährleistet (Reinigung, Desinfektion). Sie sind genügend dicht, um die Infiltration von Wasser und Fett zu verhindern, und rutschfest auch im nassen Zustand. Zudem ermöglichen sie den optimalen Einsatz von modernen schweren Käserobotern.

Je nach der chemischen Zusammensetzung solcher Harze können unerwünschte flüchtige Substanzen entweichen und die Kellerluft kontaminieren. Auch wenn sie nur in geringen Konzentrationen in der Luft vorhanden sind, werden sie mit der Nase wahrgenommen. Meistens ordnet der Bauleiter an, dass die Keller während einiger Tage oder Wochen gründlich gelüftet werden, in der Annahme, dass der schlechte Geruch damit aus dem Reifungskeller vor der Inbetriebnahme endgültig vertrieben wird. Die geruchsaktiven Stoffe sind im Käsefett leicht löslich, was umso gravierender ist, als Käse viel Fett enthält (bei den Hartkäsen etwa einen Drittel der Käsemasse). So kann es geschehen, dass die unerwünschten flüchtigen Substanzen langsam, aber stetig vom Boden in die Luft, von der Luft in die

Rinde und dann ins Käseinnere diffundieren. Die Käsequalität (Geruch und Geschmack) kann nachteilig verändert werden. Dieser Einfluss verstärkt sich mit zunehmender Boden- und Laiboberfläche, Reifungsdauer, sowie Boden- und Lufttemperatur.

Mit dem Ziel, in Zukunft solche Fehler und ihre Folgen (überflüssige Arbeit, Warenverluste usw.) zu vermeiden, wurde ein konkreter Fall analysiert. Allgemein gilt es, im Sinne der Vorsorge solche Kontaminationen in Zukunft zu verhüten.

2. Material und Methoden

Reifungskeller

Die Untersuchungen betrafen einen Reifungskeller für Emmentalerkäse mittlerer Grösse (Fassungsvermögen total 147 Laibe, Tagesproduktion 3 Laibe, Reifungsdauer im warmen Keller 8 Wochen). Der Keller wurde im Februar 1991 renoviert, wobei unter anderem eine Bodenheizung unter einem Epoxi-Fliessmörtelbelag (später als „Boden“ abgekürzt) installiert worden ist. In den nachfolgenden Sommermonaten wurde gründlich gelüftet, um den starken, vom frischgelegten Boden abgegebenen Geruch zu eliminieren. Im Winter wurde die Lüftung auf ein Minimum reduziert, um den Wärmeverlust und das Austrocknen der Käselaiibe zu verringern. Seit dieser Massnahme werden die im Winter gereiften Käse als mit einem deutlich wahrnehmbaren Aromafehler behaftet taxiert.

Zusammensetzung und Unterhalt des Kellerbodens

Epoxiharz, Glasgewebe und Quarzsand. Zur Reinigung des Käseerzeugungskellers wurden Natronlauge (ca. 20 g/L) und das chlorfreie Zinkovit (ca. 20 g/L) gebraucht.

Probenahmedispositiv

Aufgrund der Problemstellung galt es, ein Probenahmedispositiv aufzustellen. Vor allem war der genaue Verlauf der Kontamination aufzuzeigen. Einerseits galt es,

Boden- und Luftproben zu analysieren, weiter Rindenproben von Käse guter und schlechter Qualität. Die Käse guter Qualität wurden in der besagten Käseerei hergestellt, aber an einem anderen Ort gereift. Andererseits mussten die zu analysierenden Substanzen eingegrenzt werden. Der Lieferant des Kunststoffanteils im Boden hat die technisch reinen Einzelkomponenten zur Verfügung gestellt. Die entsprechende Rezeptur enthält insgesamt 9 Komponenten.

Aufarbeitung des Bodenmaterials

Die Bodenstücke wurden tiefgekühlt und in diesem Zustand mittels einer Schlagkreuzmühle (Typ SK1 der Firma Retsch) fein gemahlen.

Behandlung der Proben

Bodenproben

Für die statische Dampfdruckanalyse wurden 3,0 g der gemahlten Bodenproben in ein 20-ml-Headspace-Glas abgewogen, gut verschlossen und für mindestens 30 Minuten in das Headspace-Sampler-Bad (50°C) gestellt. Bei der dynamischen Dampfdruckanalyse hat man 2 g fein zerriebenen Boden trocken eingesetzt.

Luftproben

Mittels einer bereits beschriebenen Methode (1) wurde insgesamt eine 4-Liter-Luftprobe im Keller mit Hilfe einer speziellen Ausrüstung („Air Sampling Desorber Accessory Kits“ von Tekmar Company, Cincinnati, Ohio) und einer modifizierten Titrationsbürette Metrohm (Leistung ca. 90 ml/min.) erhoben. Die in der Kellerluft enthaltenen flüchtigen Substanzen wurden in einer speziellen Adsorptionspatrone (Rohr Nr. 14-1677-002 von Tekmar mit 0,2 g Tenax 35/60 mesh, selbst gefüllt) aufgefangen. Diese Patrone befand sich während der Probenahme in einer speziellen Hülle (Typ 14-1562-000 von Tekmar) und wurde beim Transport durch ein dicht geschlossenes Reagenzglas geschützt. Bei der GC-MS-Analyse im Laboratorium erfolgte die Desorption der Adsorptionspatrone mit einem Heizmantel (Zubehör, Typ 14-3552-00 von Tekmar) während 30 Minuten bei 200°C.

Käserindeproben

Die fein geriebenen kontaminierten Käserindeproben wurden zuerst trocken mit der dynamischen Dampfraumanalyse-methode analysiert (8 g), um einen möglichen konzentrierten „Aromaextrakt“ zu erhalten. Zusätzlich wurden diese mit den guten (= Referenz) Käserindeproben ebenfalls mit der in der FAM üblichen dynamischen Dampfraumanalyse-methode untersucht, um die vorliegenden Resultate mit den früher erhaltenen Ergebnissen von gutem Emmentalerkäse (2, 3) vergleichen zu können. Die Proben-vorbereitung geschah dabei wie folgt: 25 g geriebene Rinde wurden in 50 g ausgekochtem Milli-Q-Wasser mit einem Ultraturax während 1 min. fein dispergiert. Der pH-Wert wurde mit 0,6 mL 5 mol/L Natronlauge-lösung auf ca. 7,5 eingestellt. 8 g Brei wurden in einen 25 mL-Probegefäß („Sparger“, siehe unten), versehen mit Glasperlen (Durchmesser: 5 mm; Betthöhe: 5 cm) gegeben.

Einzelkomponenten des Bodens

Für die statische Dampfraumanalyse wurde je 1,0 g der Stoffe in ein 20 mL Headspace-Glas abgewogen. Die Einzelkomponenten wurden bei der dynamischen Dampfraumanalyse als wässrige Lösungen (5 mg/L) analysiert: 5 mL dieser Lösungen wurden in den „Sparger“ gegeben.

Statische GC-MS-Dampf-raumanalyse

Folgende Ausrüstung und Geräteeinstellung wurden verwendet:

- Headspace-Sampler: HP 19395A (Hewlett-Packard). Trägergas: Helium; Bad: 50°C; Loop: 60°C.

- Gaschromatograph: HP 5790 (Hewlett-Packard Company (Avondale, PA)). Trennsäule: OV-1, 25 m x 0,25 mm i.d. x 0,55 µm; Trägergas: Helium; Druck: 100

kPa; Split 1:10; Injector: 210°C; Aux: 220°C; Temperaturprogramm: 0 min bei 40°C, Aufheizrate: 10°C/min bis 280°C, anschliessend noch 5 min bei 280°C.

- Detektor: Hewlett-Packard massenempfindlicher Detektor (MSD 5970), Scan modus (Total Ion Chromatogram = TIC) von 10 bis 400 amu bei 2 scan/s; El-lonisation bei 70 eV; Kalibrierung mit „autotuning“.

Dynamische GC-MS-Dampf-raumanalyse

Folgende Ausrüstung und Geräteeinstellung wurden verwendet:

- Purge and Trap system: LSC 2000 (Tekmar Company, Cincinnati, Ohio), ausgerüstet mit einem 25-mL-Probegefäß ohne Fritte („Sparger“, Art. no.14-2333-4SL) mit einem Dampfraumvolumen von 25 mL, einer Adsorptionspatrone und mit einer „Cryofocusing“-Einheit. Das „moisture control module“ (MCM) wurde nicht angewandt. Folgende Standard-Arbeitsbedingungen wurden gewählt: Purge gas: Stickstoff; Purge flow (vent): 30 mL/min; Sample: 45°C (mit Hilfe eines externen Wasserbades); Mount: 60°C; Cap cool-down: -125°C; Inject: während 1,5 min von -125°C bis 200°C; Transferlinie (von P&T bis GC): 150°C. Die probenspezifischen Arbeitsbedingungen (variable Geräteeinstellung) sind in Tabelle 1 angegeben.

- Gaschromatograph: Hewlett-Packard 5890. Trennsäule: SPB-1, 30 m x 0,32 mm i.d.x 4 µm (Supelco Inc., Supelco Park, Bellefonte, PA); Trägergas: Helium; Druck: 50 kPa; Fluss: 1,20 mL/min bei 80°C; Injektor-Temperatur: 200°C; MS-Interface: 250°C; Interface: open split; Temperaturprogramm: 13 min bei 45°C, Aufheizrate: 5°C/min bis 240°C, anschliessend noch 5 min bei 240°C.

- Detektor: Hewlett-Packard massenempfindlicher Detektor (MSD Model 5970), Scan modus (TIC) von 19 bis 400

amu (ausser für die FAM Standardmethode: bis 250 amu) bei 1,12 scan/s, El-lonisation bei 70eV; Kalibrierung mit „autotuning“.

3. Resultate und Diskussion

Die organoleptische Prüfung der Käserinde von beanstandeten Laiben, die in oben erwähntem Lagerraum während der Winterperiode gereift wurden, ergab einen eindeutigen Fremdgeschmack (Brennen auf Zunge und Gaumen).

Abbildung 1 und Tabelle 2 zeigen die flüchtigen Substanzen, welche in sämtlichen untersuchten Proben (Boden, Luft und fehlerhafte Käserinde) sowie in mindestens einer der zwei analysierten technisch reinen Komponenten des Epoxidharzbodenbelages mit Hilfe der dynamischen Dampfraumanalyse identifiziert worden sind. Diese Substanzen sind mit einem „d“ markiert. Die Bestimmungen sind rein qualitativ, da in den allermeisten Fällen die Ausbeute der verschiedenen Extraktionen schwer zu bestimmen ist. Einerseits handelt es sich um ein organisches Lösungsmittel (Arcosolv PMA = (1-Methoxy-2-propyl)-acetat, Trivialname: Propylenglycol-monomethyläther-acetat), das auch in der technisch reinen Komponente Nr. 6 des Epoxidfließmörtelbelages identifiziert wurde. Nach eigener Erfahrung wurde diese Substanz bis jetzt nie im Aroma von Käseproben gefunden.

Andererseits handelt es sich bei den übrigen Substanzen um Benzolderivate, die auch schon in Käse gefunden worden sind, aber nie in so hohen Konzentrationen. Die in Tabelle 2 mit einem „s“ markierten Substanzen wurden ebenfalls mit der statischen GC-MS-Dampf-raumanalyse bestätigt.

Die aus den Bodenproben durch statische Dampf-raumtechnik analysierten

Tabelle 1: Probenspezifische Geräteeinstellung (P & T LSC 2000)

Geräteeinstellung	Neu entwickelte probenspezifische Methode			FAM-Methode
	Bodenprobe	Luftprobe a)	Rinde vom beanstandeten Käse (trocken, gerieben)	Rinde vom beanstandeten Käse (als Brei)
Adsorptionspatrone	Tenax b)	Tenax b)	Tenax b)	Nr. 8 c)
Prepurge	0 min	0 min	0 min	1 min
Purge	1 min	-	20 min	20 min
Drypurge	1 min	0 min	5 min	20 min
Desorb preheat	190°C	190°C	190°C	210°C
Desorption	30 min bei 200°C	30 min bei 200°C	30 min bei 200°C	4 min bei 220°C
Bake	7 min bei 225°C	7 min bei 225°C	7 min bei 225°C	5 min bei 260°C

a) spezielle Ausrüstung von Tekmar

b) 0.2 g Tenax 35/60 mesh

c) Typ 14-3928-003 von Tekmar

Verbindungen sind bereits in der Komponente 5 und 6 des Epoxidharzbodens vorhanden. Bei der Komponente 6 handelt es sich um Arcosolv PMA, praktisch reines (1-Methoxy-2-propyl)-acetat. Die Komponente 5 ist ein niedrigviskoses Kohlenwasserstoffharz mit ca. 8% flüchtigen Anteilen mit vorherrschend aromatischem Charakter. Es wird als Epoxid-Modifizierungsmittel eingesetzt.

4. Schlussfolgerung

Im untersuchten Reifungskeller (ausgerüstet mit Bodenheizung und einer Vorlauf-temperatur von ca. 40°C) traten aus dem Epoxidharz-Fließmörtelbelag dauernd flüchtige organische Verbindungen aus. Im Winter machte sich diese Emission besonders durch einen unangenehmen „Chemie“-Geruch bemerkbar. Dies, weil die Lüftung auf ein Minimum redu-

ziert worden ist, um Wärmeverluste und das Austrocknen der Käse zu verringern. Diese Stoffe kontaminierten die Käserinde und führten zu einem eindeutigen Fehlgeschmack. Verschiedene Substanzen [u.a. (1-Methoxy-2-propyl)-acetat und Benzolderivate] konnten mit Hilfe einer GC-MS-Analyse in den Boden-, Luft- und beanstandeten Käserindeproben sowie in den entsprechenden technisch reinen Komponenten des Epoxidharzes iden-

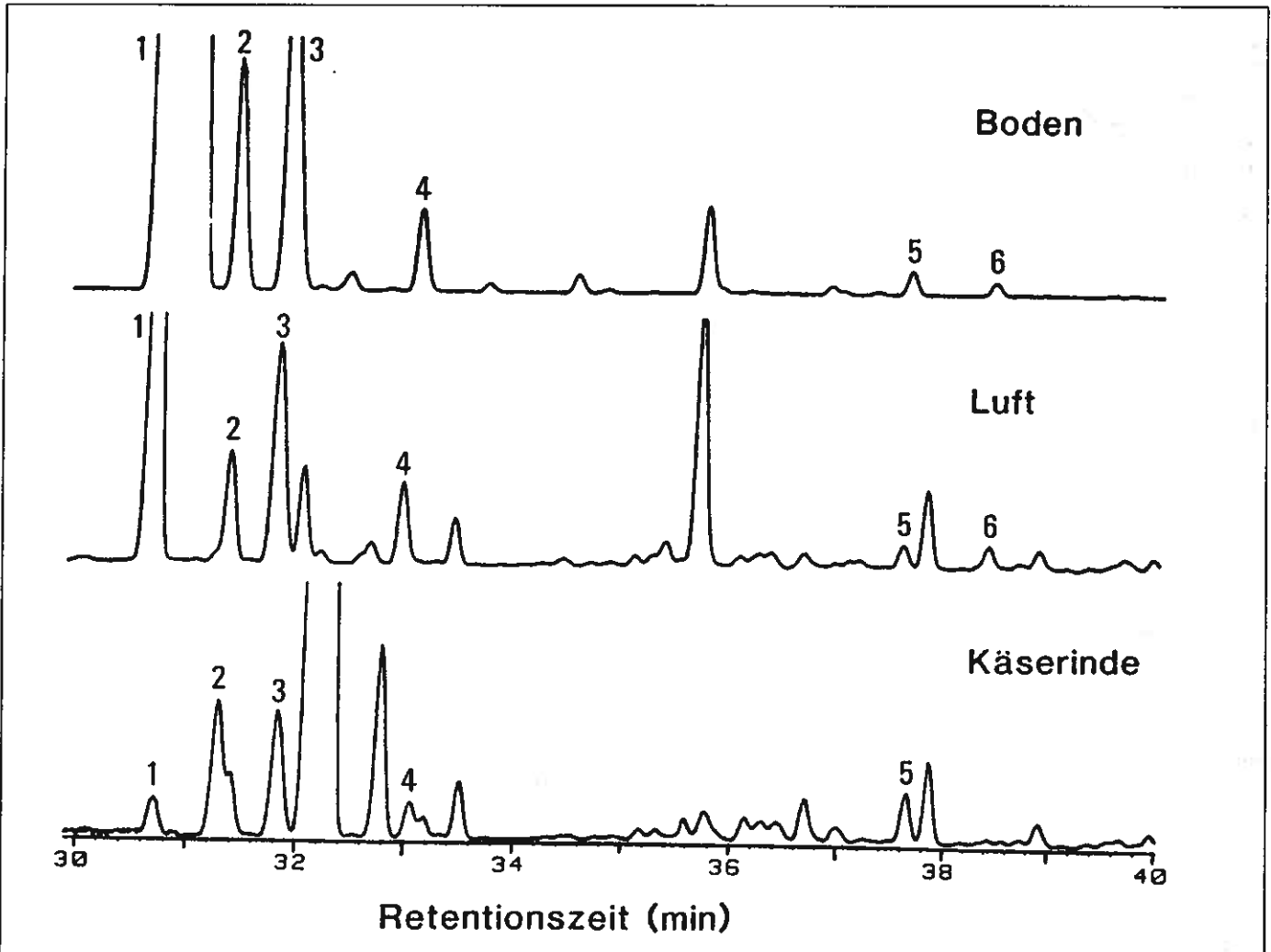


Abbildung 1: Dynamische Dampfraum-GC-MS-Chromatogramm der flüchtigen Substanzen der untersuchten Kellerboden-, Luft- und beanstandeten Emmentaler Käserindeproben (Für die Namen der Substanzen, siehe Tabelle 2)

Tabelle 2: Flüchtige Substanzen, welche in Kellerboden-, Luft- und Emmentalerkäseproben mit Hilfe einer dynamischen (d), resp. einer statischen (s) Dampfraumanalyse identifiziert wurden

Peak Nr.	Name der Substanzen	Bodenprobe	Luftprobe	Beanstandete Rindeprobe (trocken)	Beanstandete Rindeprobe *) (als Brei)	Komponente 6 = Arcosolv PMA	Komponente 5
1	(1-Methoxy-2-propyl)-acetat	d, s	d	d	d	d, s	-
2	Ethylbenzol	d	d	d	-	-	d
3	p-Xylol	d, s	d	d	-	-	d, s
4	o-Xylol	d, s	d	d	-	-	d, s
5	tert.-Butylbenzol	d	d	d	d	-	d
6	Isobutylbenzol	d	d	-	-	-	d

*) Unter Berücksichtigung der Referenzprobe (= Rinde guter Qualität)

tifiziert werden (Tabelle 2). (1-Methoxy-2-propyl)-acetat wurde bis jetzt nie als natürlich vorhandener Aromastoff in Käse gefunden. Deswegen muss dieses Ereignis als chemische Kontamination angesehen werden.

5. Literatur

- 1 BOSSET, J.O., GAUCH, R.: Einfache Probenvorbereitung zur quantitativen „Multiple Headspace“-Bestimmung flüchtiger Komponenten mit Hilfe von Adsorptionspatronen. *J. Chromatogr.* 456, 417-420 (1988)
- 2 KLEIN, B., BOSSET, J.O., GAUCH, R.: Comparison of four Extraction, Concentration and Injection Techniques for Volatile Compounds Analysis by GC-MS: An application to the Study of Swiss Emmentaler Cheese. In: Bessière, Y. and Thomas, A.F. (ed.). *Flavour Science and Technology*, p. 205-208. J. Wiley & Sons Limited, Chichester 1990
- 3 BOSSET, J.O., GAUCH, R., KLEIN, B.: The volatile Flavour of Swiss Emmentaler Cheese: Comparison of four Extraction, Concentration and Injection Techniques for Volatile Compounds Analysis by GC-MS. *Lebensm.-Wiss. und -Technol.* (in Vorbereitung)

Summary

Off-flavour in the rind of Swiss Emmental cheese due to volatile compounds from the epoxy resin coated surface in a cheese ripening cellar

J. O. BOSSET, R. BIEDERMANN, R. GAUCH and H. PFEFFERLI
Schweiz. Milchw. Forschung 22 (1) 8-11 (1993)

This paper deals with a study of contamination of Emmental cheese with volatile compounds from the epoxy resin coated floor of a cheese ripening cellar equipped with floor heating. The sensory analysis clearly showed that the cheese loaves ripened in winter had a „chemical“ off-flavour, particularly in the rind. Several resin components, (1-Methoxy-2-propyl)-acetate and different benzene derivatives, were identified by GC-MS in samples taken from the floor and the air of the cellar as well as from the rind of the tainted cheese loaves. (1-Methoxy-2-propyl)-acetate was found in all samples, and, however, it has never been found until now as a natural flavour compound of cheese. Therefore it must be considered as a chemical contaminant.

Résumé

Défaut de la flaveur de la croûte de meules d'emmental dû à l'émanation de composés volatils du revêtement époxy d'un sol de cave d'affinage

J. O. BOSSET, R. BIEDERMANN, R. GAUCH and H. PFEFFERLI
Schweiz. Milchw. Forschung 22, 8-11 (1993)

Le présent travail présente l'étude d'un cas de contamination de la croûte de meules d'emmental par des substances volatiles provenant d'un revêtement synthétique (résine de type époxy à deux composants) recouvrant le sol d'une cave d'affinage avec chauffage au sol. Un examen organoleptique a clairement démontré l'apparition d'un défaut de goût dans les meules affinées pendant l'hiver, tout particulièrement dans leur croûte. Un certain nombre de substances entrant dans la composition de cette résine, le (1-Methoxy-2-propyl)-acetate et divers dérivés du benzène, ont pu être identifiées par GC-MS dans les échantillons provenant du sol et de l'air de ladite cave ainsi que de la croûte des meules contestées. Le (1-Methoxy-2-propyl)-acetate trouvé dans tous les échantillons analysés apparaît comme totalement étranger à la liste des composés déjà identifiés dans des fromages. Il doit donc être considéré comme un contaminant du fromage.