

Aus dem Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch
des Max Rubner-Instituts, Standort Kiel

**Einfluss natriumarmer Schmelzsalze und alternativer
Agenzien auf die technofunktionellen Eigenschaften von
Analogkäse**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
M.Sc. Kristina Lück
aus Kiel

Kiel, 2011

Dekanin:	Prof. Dr. Karin Schwarz
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Peter Chr. Lorenzen
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Karin Schwarz
Tag der mündlichen Prüfung:	14.07.2011

Gedruckt mit Genehmigung
der Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Danksagung

Ich bedanke mich an dieser Stelle bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Peter Chr. Lorenzen für die Betreuung und Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie seine Anregungen und Diskussionsfreudigkeit.

Frau Prof. Dr. K. Schwarz danke ich für die Übernahme der Berichterstattung.

Dr. Wolfgang Hoffmann gilt hier mein persönlicher Dank für die ausgezeichnete fachliche Betreuung während der gesamten Zeit. Durch sein Interesse, sein Vertrauen und seine Erfahrungen trug er maßgeblich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit und gemeinsamer Publikationen bei.

Gedankt sei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Herrn Dr. Hoffmann (Herrn N. Johannsen, Frau A. Thoß, Frau P. Horn, Frau M. Selk) für die Unterstützung, Kollegialität und entgegengebrachte Freundlichkeit.

Bei der Arbeitsgruppe um Frau Dr. Schrader (Frau A. Domanska) bedanke ich mich für die fachliche Unterstützung bei den rheologischen Untersuchungen und der Transmissionselektronenmikroskopie.

Mein Dank gilt auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch, Kiel, für die angenehme Arbeitsatmosphäre, freundlichen Gesprächen und wertvollen Tipps für alle Lebenslagen.

Ein ganz besonderer Dank geht an die Firma BK Giuliani GmbH, Ladenburg, für die finanzielle Unterstützung im Zuge des gemeinsamen Projektes. Hier gilt mein Dank insbesondere Frau Dr. A. Maurer, Herrn Chr. Bauer, Frau K. Fichtner und Herrn G. Scheurer, die durch ihre wertvollen Ratschläge, Anregungen und Hilfsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei allen Studenten, die am Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch einen Teil dieser Arbeit mitgetragen haben, möchte ich mich recht herzlich bedanken. Hervorzuheben sind dabei Frau J. Gärtner und Frau N. Strobl.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, Freunden und Bekannten bedanken, die mich mit ihrer Liebe, Geduld und Gesprächsbereitschaft während dieser Zeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Verlobten Florian Schatz und meiner engsten Familie, die mir während dieser Zeit liebevoll zur Seite gestanden haben. Mit ihrer Geduld, tatkräftigen Unterstützung und den vielen aufmunternden Gesten und Worten haben sie mir sehr geholfen.

Kristina Lück

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Zielsetzung	2
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Schmelzkäse und Analogkäse	5
2.1.1	Rechtliche Grundlagen	5
2.1.2	Schmelzkäseherstellung	7
2.1.3	Schmelzsalze	10
2.2	Einflussfaktoren auf technofunktionelle Eigenschaften	17
2.2.1	Chemische Einflüsse	18
2.2.2	Zusätze	22
2.2.3	Physikalische Einflüsse	22
2.2.4	Zusammenfassende Beurteilung der Einflussfaktoren	23
2.3	Casein	24
2.4	Caseinat	28
2.5	Cheddar	29
2.6	Milchsalze	29
2.7	Caseinophosphopeptide	30
2.8	Rheologie und Rheometrie	32
2.8.1	Messung im Oszillationsmodus	33
3	Material und Methoden	39
3.1	Herstellung von analogem Blockschmelzkäse und Schmelzkäse	39
3.1.1	Material	40

3.1.2	Herstellungsprozess	48
3.2	Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der Proben . .	50
3.2.1	Trockenmasse und pH-Wert	50
3.2.2	Wiederschmelzbarkeit	51
3.2.3	Fettlässigkeit	53
3.2.4	Rheologische Untersuchungen	55
3.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	59
3.2.6	Texturmessungen mit Hilfe der Texturprofilanalyse	61
3.2.7	Sensorische Untersuchungen	68
3.2.8	Versuchsplanung	71
3.2.9	Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse . .	73
4	Ergebnisse und Diskussion	75
4.1	Herstellung eines BSK mit einem Standard-ES als Basis der Un- tersuchungen	76
4.1.1	Technofunktionelle Eigenschaften nach der BSK-Herstellung	76
4.1.2	Technofunktionelle Eigenschaften des Standardschmelz- käses	78
4.2	Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration	86
4.2.1	Versuchsplanung	86
4.2.2	pH-Wert und Trockenmasse bei allen hergestellten Käsen	89
4.2.3	Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP1/Trinatriumcitrat SC (R1-11)	90
4.2.4	Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP2/Trinatriumcitrat (R12-24)	103
4.2.5	Wirkungsweise von Natriumpolyphosphaten SP1/SP2 und Trinatriumcitrat SC (R25-31)	113
4.2.6	Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP1 und Tri- kaliumcitrat (R32-42)	121

4.2.7	Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP2 und Trikaliumcitrat (R43-50)	131
4.2.8	Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP1/SP2 und Trikaliumcitrat (R51-55)	139
4.2.9	Wirkungsweise von Mono-, Di- und Trikaliumphosphat (R56-65)	148
4.2.10	Optimierte Rezepturen und zusammenfassende Beurteilung	150
4.3	BSK-Herstellung mit Caseinophosphopeptiden (R67-R82)	174
4.3.1	Versuchsplanung	174
4.3.2	Beobachtungen bei der Herstellung	176
4.3.3	Wiederschmelzbarkeit	176
4.3.4	Fettlässigkeit	177
4.3.5	Rheologische Untersuchungen	178
4.3.6	Zusammenfassende Beurteilung	181
4.4	BSK-Herstellung mit Milchsalzen (R91-R104)	182
4.4.1	Versuchsplanung	182
4.4.2	Beobachtungen bei der Herstellung	183
4.4.3	Wiederschmelzbarkeit	183
4.4.4	Fettlässigkeit	184
4.4.5	Zusammenfassende Beurteilung	184
4.5	BSK-Herstellung mit Kaliumcaseinat	185
4.5.1	Versuchsplanung	186
4.5.2	Ergebnisse	187
4.5.3	Zusammenfassende Beurteilung	191
4.6	Herstellung von Blockschmelzkäse mit Cheddar	194
4.6.1	Versuchsplanung	195
4.6.2	Schmelzsalzreduzierung (R153-162)	197
4.6.3	Reduktion des P ₂ O ₅ -Anteils und Erhöhung des Kaliumgehalts	199
4.6.4	Schmelzsalzreduzierung mittels Caseinophosphopeptid	200
4.6.5	Vergleich ausgewählter Rezepturen	202

4.6.6 Zusammenfassende Beurteilung	205
5 Schlussbetrachtung und Ausblick	207
6 Zusammenfassung	217
7 Summary	221
8 Literaturverzeichnis	223
A Anhang	241

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses für Schmelzkäse und Analoge (eigene Darstellung modifiziert nach Röck, 2010)	7
Abb. 2.2: Wirkungsweise ionenaustauschender Schmelzsalze. Die Bindung der Caseinmicellen über zweiwertige Ionen mit kolloidalen Phosphaten wird gelöst, es bilden sich Phosphate und wasserlösliche Caseinate einwertiger Kationen (Berger et al., 1998)	12
Abb. 2.3: Einflussfaktoren auf die Textur eines Blockschmelzkäses (eigene Darstellung nach Berger et al., 1998)	17
Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Caseinmicelle im Querschnitt (Walstra, 2006)	25
Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Caseinmicelle im Querschnitt. Nanocluster-Partikel (●) und Polypeptidketten bilden eine Micelle (DeKruif und Holt, 2003)	26
Abb. 2.6: Schematische Darstellung einer Caseinmicelle im Querschnitt (Dalgleish, 2010)	27
Abb. 2.7: Scherkraft, Auslenkung und Auslenkwinkel der Messprobe im Scherspalt h bei Oszillation. Die obere Platte ist beweglich, die untere Platte fixiert. Dazwischen befindet sich die Probe. (eigene Darstellung nach Mezger, 2006)	34

Abb. 2.8: Phasenverschiebung bei oszillierender Scherbelastung (oben); Phasenverschiebung zwischen Deformation (gestrichelte Kurve) und Schubspannung (durchgehende Kurve) (unten) (eigene Darstellung nach Mezger, 2006)	36
Abb. 3.1: Graphische Darstellung eines Schmelzkutters (Stephan Machinery GmbH, 2010)	46
Abb. 3.2: In Vorversuchen entwickeltes Fließschema zur Blockschmelzkäseherstellung	49
Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Methode zur Wiederschmelzbarkeitsbestimmung	52
Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Methode zur Fettlässigkeitsbestimmung	54
Abb. 3.5: Material für rheologische Untersuchungen (a Messer, b Drahtschneider, c Ausstechform, d Standrahmen, e Petrischalen, f Unterlegscheiben)	55
Abb. 3.6: Probenvorbereitung für die rheometrischen Untersuchungen . .	57
Abb. 3.7: Übersichtsdiagramm der Parameter zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften (x-Achse: Temperatur in °C, y1-Achse: Elastizität und Viskosität in Pascal, y2-Achse Verlustwinkel in °)	58
Abb. 3.8: Kurvenverlauf bei der zweifachen Kompression	63
Abb. 3.9: Kreuzförmiges Stempelmodul (a) und Durchführung des Ziehtests (b)	65
Abb. 3.10: Kurvenverlauf eines Ziehtests	67
Abb. 3.11: Anpassung der Intervalle zur Desirabilityberechnung. Werte des Standards sind als Maxima abgetragen, ● zeigt eine Alternative.	72
Abb. 4.1: Portionierung des heißen Standard-BSK	77
Abb. 4.2: Speicher-, Verlustmodul und Verlustwinkel in Abhängigkeit der Temperatur nach den drei Lagerperioden am Beispiel des Standards	82

Abb. 4.3: Vergleichende Darstellung der Mittelwertkurven zur Kompressionsuntersuchung nach 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten . . .	84
Abb. 4.4: Vergleichende Darstellung der Mittelwertkurven beim Ziehtest nach 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten	85
Abb. 4.5: Wiederschmelzbarkeit der Rezepturen R1-R11 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	92
Abb. 4.6: Fettlässigkeit der Rezepturen R1-R11 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	93
Abb. 4.7: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP1 und SC nach 2d	97
Abb. 4.8: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP1 und SC nach 4w	98
Abb. 4.9: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP1 und SC nach 3m	100
Abb. 4.10: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und SC (x-Achse: Zugabe von SC in g)	102
Abb. 4.11: Wiederschmelzbarkeit der Rezepturen R12-R24 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	105
Abb. 4.12: Fettlässigkeit der Rezepturen R12-R24 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	106
Abb. 4.13: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP2 und SC nach 2 Tagen	107
Abb. 4.14: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP2 und SC nach 2 Tagen und 4 Wochen	109
Abb. 4.15: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP2 und SC nach drei Monaten	110
Abb. 4.16: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP2 und SC (x-Achse: Zugabe von SC in g)	111
Abb. 4.17: Wiederschmelzbarkeit in cm ² bei BSK mit SP1, SP2 und SC .	114
Abb. 4.18: Wiederschmelzbarkeit in cm ² bei BSK mit SP1, SP2 und SC .	115

Abb. 4.19: Mittelwert der rheologischen Untersuchungen nach zwei Tagen bei BSK mit SP1, SP2 und SC	117
Abb. 4.20: Mittelwert der rheologischen Untersuchungen nach vier Wochen bei BSK mit SP1, SP2 und SC	118
Abb. 4.21: Mittelwert der rheologischen Untersuchungen nach drei Monaten bei BSK mit SP1, SP2 und SC	119
Abb. 4.22: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 der BSK mit SP1 und PC	123
Abb. 4.23: Fettlässigkeit in cm^2 der BSK mit SP1 und PC	124
Abb. 4.24: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1 und PC nach zwei Tagen	126
Abb. 4.25: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1 und PC nach vier Wochen	127
Abb. 4.26: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1 und PC nach drei Monaten	128
Abb. 4.27: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und PC (x-Achse: Zugabe PC in g)	130
Abb. 4.28: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 der BSK mit SP2 und PC	133
Abb. 4.29: Fettlässigkeit in cm^2 der BSK mit SP2 und PC	133
Abb. 4.30: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP2 und PC nach zwei Tagen	136
Abb. 4.31: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP2 und PC nach vier Wochen	137
Abb. 4.32: Beispiel für die nicht ausreichende Emulgierung des Fettes bei der Verwendung von SP1, SP2 und PC	140
Abb. 4.33: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 der BSK mit SP1, SP2 und PC	141
Abb. 4.34: Fettlässigkeit in cm^2 der BSK mit SP1, SP2 und PC	142
Abb. 4.35: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1, SP2 und PC nach zwei Tagen	144
Abb. 4.36: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1, SP2 und PC vier Wochen	145

Abb. 4.37: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1, SP2 und PC drei Monaten	146
Abb. 4.38: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1, SP2 und PC (x-Achse: Zugabe von PC in g)	147
Abb. 4.39: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und SC (oben) bzw. mit SP2 und SC (unten); x-Achse: Zugabe von SC in g/Charge. Jeweils höchste Desirability: 10,20 g SP1 / 12,74 g SC 10,39 g SP2 / 11,96 g SC	151
Abb. 4.40: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und PC (oben) bzw. mit SP1, SP2 und PC (unten); x-Achse: Zugabe von PC in g/Charge. Jeweils höchste Desirability: 10,20 g SP1 / 11,45 g PC 7,76 g SP1 / 11,96 g PC / 2,59 g SP2	152
Abb. 4.41: Abfüllung des optimalen BSK mit glatter und glänzender Oberfläche, sowie langen Ziehfäden (oben). Abfüllung des BSK mit R66. Sichtbar ist die höhere Festigkeit und die stückige, rauhe Oberfläche (unten)	155
Abb. 4.42: Mittelwerte der Wiederschmelzbarkeit im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	156
Abb. 4.43: Mittelwerte der Fettlässigkeit im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	157
Abb. 4.44: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln bei drei Rezepturen nach zwei Tagen	159
Abb. 4.45: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln bei drei Rezepturen nach vier Wochen	160
Abb. 4.46: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln bei drei Rezepturen nach drei Monaten	161
Abb. 4.47: Darstellung der <i>Hofmeisterschen</i> Reihe (Deuritz, 1993, Baldwin, 1996, Zhang und Cremer, 2006, und Belitz et al., 2008)	165
Abb. 4.48: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines Modellschmelzkäse im Herstellungsverlauf. Maßstab = 0,2 μm (Lee et al., 2003)	169

Abb. 4.49: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Standard-BSK nach zwei Tagen (oben) und drei Monaten (unten) Kaltlagerung	171
Abb. 4.50: Caseinumwandlung bei Analogkäseherstellung und -lagerung (eigene Darstellung modifiziert nach Kawasaki, 2008a)	173
Abb. 4.51: Wiederschmelzbarkeit der Rezepturen R67-R82 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	176
Abb. 4.52: Fettlässigkeit der Rezepturen R67-R82 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m	178
Abb. 4.53: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln vom Standard-BSK und R73 nach 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten	180
Abb. 4.54: Wiederschmelzbarkeit bei BSK mit Kaliumcaseinat	189
Abb. 4.55: Ergebnisse des Ziehtests in Korrelation mit der Temperatur des Schmelzpunkts der Blockschmelzkäse (T bei 45°) bei abnehmender Gesamtschmelzsalzmenge	198
Abb. 4.56: Homogener Schmelzkäseteig kurz vor der Abfüllung. Die Oberfläche ist glatt und glänzend	201
Abb. 4.57: Schmelzkäseteig kurz vor der Abfüllung. Auf der Oberfläche ist ungebundenes Wasser zu sehen. Die Oberfläche wirkt rau und stückig.	201
Abb. 4.58: Auswertung des Triangeltests (Gärtner, 2010)	203
Abb. 4.59: Profilspinne des ausgewählten Blockschmelzkäses	205
Abb. A.1: Prüfbogen der Dreiecksprüfung	242
Abb. A.2: Sensorische Geschmacks- und Texturprüfung des Blokschmelzkäses Nr.4	243

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Phosphate und ihre Funktionen bei Schmelzkäse (eigene Darstellung nach Berger et al., 1998)	15
Tab. 2.2: Citrate und ihre Funktionen beim Schmelzkäse (eigene Darstellung nach Berger et al., 1998)	16
Tab. 2.3: Literaturüberblick über den Einsatz natriumhaltiger Schmelzsalze bei der Schmelzkäseherstellung	20
Tab. 2.4: Überblick über die unterschiedlichen Fließ- bzw. Deformationsverhalten (Mezger, 2006)	33
Tab. 2.5: Zusammenfassende Übersicht über das viskose und elastische Verhalten	38
Tab. 3.1: Zusammensetzung des Labcaseins (Fonterra, 2007)	40
Tab. 3.2: Zusammensetzung des Kaliumcaseinats (Bayerische Milchindustrie, 2009)	41
Tab. 3.3: Zusammensetzung des Chesters (Milchwerke Hawangen, 2009)	41
Tab. 3.4: Übersicht über die verwendeten Schmelzsalze (n = Anzahl der Phosphatgruppen)	43
Tab. 3.5: Zusammensetzung der Natriumpolyphosphate aus verschiedenen P-Kettenlängen	43
Tab. 3.6: Zusammensetzung des Lacprodan DI-2021® (Arla, 2010)	44
Tab. 3.7: Zusammensetzung der calciumreduzierten, synthetischen Milchsatzlösung	45
Tab. 3.8: Überblick über die Messeinheiten einer Texturuntersuchung mittels Textureprofilanalyse (nach Rohm, 1990 und Gunasekaran et al., 2003)	64

Tab. 3.9: Probenkombinationen für den Triangeltest	70
Tab. 4.1: Technofunktionelle Eigenschaften von Blockschmelzkäse mit dem Standardschmelzsalz nach Lagerzeiten von 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten	78
Tab. 4.2: Versuchsplanung zum Einsatz von kaliumhaltiger Schmelzsalze	88
Tab. 4.3: Trockenmasse und pH-Werte der BSK	89
Tab. 4.4: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 1-11	90
Tab. 4.5: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP1 und SC	96
Tab. 4.6: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 12-24	104
Tab. 4.7: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP2 und SC	108
Tab. 4.8: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 25-31	113
Tab. 4.9: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP1, SP2 und SC	116
Tab. 4.10: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 32-42	121
Tab. 4.11: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP1 und PC	125
Tab. 4.12: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 43-50	131
Tab. 4.13: Mittelwerte der rheologische Ergebnisse der BSK mit SP2 und PC	135
Tab. 4.14: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 51-55	139
Tab. 4.15: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse der BSK mit SP1, SP2 und PC	142

Tab. 4.16: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalt- ein den hergestellten BSK je 1700 g Käsemasse	153
Tab. 4.17: Zusammenhänge zwischen untersuchten, technofunktionellen Eigenschaften und Citrat- und Polyphosphatgehalt	163
Tab. 4.18: Versuchsplanung beim Einsatz von CPP bei der Herstellung analoger Blockschmelzkäse und deren resultierende Natrium- Citrat und Phosphatgehalte pro Charge (1700 g)	175
Tab. 4.19: Mittelwerte der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP2 und SC	179
Tab. 4.20: Versuchsplanung zum Einsatz von synthetischer Milchsalzlö- sung	183
Tab. 4.21: Versuchsplanung zum Einsatz von Kaliumcaseinat	186
Tab. 4.22: Mittelwerte der rheologischen Untersuchungen nach zwei Tagen	190
Tab. 4.23: Versuchsplanung zur Herstellung von Schmelzsalz- und Natrium- reduzierten Blockschmelzkäse	196

Abkürzungsverzeichnis

BSK	analoger Blockschmelzkäse	tan	Tangens
ES	Schmelzsalze	Tr.	Trockenmasse
Na	Natrium	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
K	Kalium	MMP	Magermilchpulver
P	organisches Phosphate	CPP	Caseinophosphopeptid
Ca	Calcium	MZL	Milchsatzlösung
PO ₄	Phosphat	B/H/T	Breite/Höhe/Tiefe
PP	Polyphosphat	max	maximal
SC	Trinatriumcitrat	R	Rezeptur
PC	Trikaliumcitrat	r	Korrelation
MK	Monokaliumphosphat	KC	Kaliumcaseinat
DK	Dikaliumphosphat	d	Tage
TK	Trikaliumphosphat	w	Wochen
rel.	relativ	m	Monat
v	Geschwindigkeit [ms^{-1}]	T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
r	Radius [cm]	F	Kraft
nm	Nanometer	G'	Speichermodul
μm	Mikrometer	G''	Verlustmodul
Min	Minuten	δ	Verlustwinkel
s	Sekunden	η	Viskosität
Upm	Umdrehungen pro Minute	τ	Schubspannung
NaCl	Natriumchlorid		
N	Newton		
Pa	Pascal		

1. Einleitung und Zielsetzung

„Schmelzkäse ist das Milchprodukt mit dem höchsten Veredelungsgrad, da es kein anderes Erzeugnis aus Milch gibt, das so viele Verarbeitungsstufen durchläuft, bevor es den Konsumenten erreicht“ (Kirchmeier et al., 1978). Er ist als Pseudoplast mit strukturviskosem Fließverhalten benannt und wird im einfachsten Fall aus Käse unter Zusatz von Schmelzsalzen durch Erhitzung und Rühren hergestellt (Caric und Kalab, 1993; Guinee, 2002). Weitere Zutaten sind: Butter zur Regulierung des Fettgehaltes, Wasser zur Trockenmasseeinstellung und Vorschmelzware zur Konsistenzbeeinflussung. Werden weitere Zutaten wie z.B. Milch- oder Molkenpulver, Caseine oder Caseinate, Laktose und/oder Lebensmittel wie Fleischwaren, Meerestiere, Pilze oder Hydrokolloide usw. eingesetzt, so werden die Fertigprodukte als Schmelzkäsezubereitung bezeichnet.

Zur Zeit wird den analogen Schmelzkäsen, auch Imitationskäse genannt, immer mehr Bedeutung zugesprochen, da sie vor allem in Convenience-Produkten wie z.B. als Pizza-Topping ihre Anwendung finden. Gleichzeitig beschäftigen sich die Verbraucher aber zunehmend mit den Fragen, inwieweit Lebensmittel die Gesundheit beeinflussen können bzw. welche ernährungsphysiologischen Vorteile einzelne Produkte bringen können. Nicht nur die verwendete Proteinquelle oder die Auswahl des Fettes sondern auch der relativ hohe Natriumanteil, der aus der Zugabe von Kochsalz als Würzmittel und aus den Schmelzsalzen resultiert, rücken das Produkt in ein schlechtes Licht. Schmelzsalze sind aber von großer Bedeutung bei der Herstellung von Schmelzkäse, da sie die homogene Strukturbildung nach dem Schmelzprozess unterstützen (Caric, et al., 1993; Berger et al., 1998; Guinee et al., 2002; Guinee, 2009; Johnson et al., 2009).

Oft enthalten die Analogkäse einen Gehalt von fast 1 g Natrium pro 100 g Käse (Reps et al., 1998). Es ist wissenschaftlich erwiesen, dass eine jahrelange hohe Natriumzufuhr (> 200 mmol/Tag = 12 g NaCl/Tag) zusammen mit einer erblichen Störung der Natriumrückresorption zu Hypertonie und weiteren Herz-Kreislaufkrankungen führen können. Als wirksames Diätprinzip wird daher eine natriumarme Ernährung vorgeschlagen, die mit erhöhter Kaliumzufuhr einhergeht, wobei dies im Verhältnis 0,5 bei Kindern und 0,6 bei Erwachsenen zu Natrium stehen soll (Naismith und Braschi, 2003; Kluthe und Brüngel, 2004, Kuhn, 2010). Doch gibt es Schwierigkeiten entsprechende Produkte herzustellen, da eine Verringerung von Natriumschmelzsalz und Kochsalz zu einer Verschlechterung der gewünschten Textureigenschaften und sensorischer Qualität führt, und auch ihr Austausch, der durch Kaliumsalze möglich wäre, einen bitteren Geschmack hinterlassen kann (Iwanczak et al., 2001; Naismith und Braschi, 2003). Versuche zur Natriumreduktion durch Zugabe von Kaliumchlorid, diätetischem Salz (Gupta et al. 1984; Karahadian und Lindsay, 1984; Reps et al., 1998; Kapoor et al., 2007; Reps et al., 2009 und Katz und Williams, 2010) oder kaliumhaltigen Schmelzsalze waren bisher in Schmelzkäseerzeugnissen wenig erfolgreich. In der Praxis war die Verwendung von natriumarmen oder -freien Schmelzsalzen bisher eher selten und beschränkte sich auf einen Nischenmarkt. Mit einer zukünftig erwarteten Deklarationspflicht des Natriumgehalts auf der Verpackung des Lebensmittels wird die Forderung nach zumindest natriumreduzierten Schmelzsalzen lauter. Bis heute ist noch kein Produkt auf dem Markt, was diesen Ansprüchen genügt (Johnson et al., 2009).

1.1. Zielsetzung

Es scheint daher sinnvoll die techno- und trophofunktionellen Eigenschaften analoger Schmelzkäse in Abhängigkeit der Ionenart und -konzentration sowie weiterer Inhaltsstoffe zu untersuchen, um aus ernährungsphysiologischer und auch wirtschaftlicher Sicht Aussagen treffen zu können, ob eine Natriumredu-

zierung bei Schmelzkäse überhaupt zu Produkten mit gleichbleibender Textur und Geschmack führen kann.

Vor dem Hintergrund der oben dargestellten Problematik sollten in der eingereichten Arbeit folgende vier Aspekte untersucht werden:

1. Auswirkungen der Substitution Natrium-haltiger durch Kalium-haltige Schmelzsalze und der Reduzierung der Gesamtschmelzsalzmenge auf die technofunktionellen Eigenschaften analoger Blockschmelzkäse
2. Verwendung von Inhaltsstoffen aus Milch (Caseinophosphopeptide und Milchsäure) anstelle von Schmelzsalzen zur Verbesserung der trophofunktionellen Eigenschaften von analogen Blockschmelzkäsen
3. Verringerung des Calcium-Gehalts im Produkt (Einsatz von Kaliumcaseinat als Proteinquelle) zur Einsparung von Schmelzsalzen
4. Übertragung der Ergebnisse von Analog- auf Schmelzkäse

1. Einleitung und Zielsetzung

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Schmelzkäse und Analogkäse

Die Entwicklung von Schmelzkäse beruhte auf der Idee, unverkäufliche Käse-
reste effektiv weiterzuverarbeiten und stark reifende Käse haltbar zu machen.
Im Jahre 1911 gelang es den Schweizern W. Gerber und F. Stettler, lange Halt-
barkeit bei Käsen zu erzeugen und sich dadurch Vorteile bei Transport und La-
gerung zu verschaffen. Sie verwendeten Natriumcitrat als Schmelzsalz und er-
zeugten damit die erste weiche, homogene Käsemasse (Kapoor und Metzger,
2008). In Großbritannien entwickelte fünf Jahre später J.L. Kraft einen Chester-
Schmelzkäse, den er mit Hilfe von phosphathaltigen Schmelzsalzen herstellen
ließ und in Konservendosen vermarktete. (Berger et al., 1998)

2.1.1. Rechtliche Grundlagen

Nach §1 Absatz 4 der deutschen Käseverordnung gehören *Schmelzkäse* rein
rechtlich zu den Erzeugnissen aus Käse, die mit Hilfe von Schmelzsalzen durch
einen wärmeinduzierten Schmelzprozess hergestellt werden und deren Trocken-
masse zu mindestens 50 % aus Käse bestehen muss. Dazu können auch weite-
re Milcherzeugnisse eingesetzt werden. Zu den Erzeugnissen aus Käse gehö-
ren des Weiteren die *Käsezubereitungen*, die *Schmelzkäsezubereitungen* und die
Käsekompositionen. *Käsezubereitungen* sind Erzeugnisse, die aus Käse unter

2. Theoretischer Hintergrund

Zusatz anderer Milcherzeugnisse, ausgenommen von Schmelzkäse, Schmelzkäsezubereitungen, Casein und Caseinat, oder beigegebener Lebensmittel ohne Schmelzen hergestellt wurden. Unter dem Begriff *Schmelzkäsezubereitung* werden Erzeugnisse zusammengefasst, die unter Zusatz anderer Milcherzeugnisse oder beigegebener Lebensmittel aus Käse, aus Schmelzkäse oder aus Käse und Schmelzkäse durch Schmelzen unter Anwendung von Wärme, auch unter Verwendung von Schmelzsalzen, und Emulgieren hergestellt sind. Als *Käsekompositionen* werden Erzeugnisse bezeichnet, die aus zwei oder mehr Sorten von Käse, Schmelzkäse, Käsezubereitungen oder Schmelzkäsezubereitungen zusammengesetzt sind. (www.gesetze-im-internet.de/k_sev/index.html, Abruf: 03.02.2010)

Auf Grund seiner langen Lagerfähigkeit und kleinen Portionsgrößen ist der Schmelzkäse ein beliebtes Produkt auf dem Lebensmittelmarkt und wird auch industriell zur Herstellung von anderen Lebensmitteln, z.B. als Pizza-Topping, in großen Mengen verwendet.

Die in der Arbeit vorwiegend untersuchten so genannten *Analogkäse* haben in den letzten Jahren polarisiert und eine emotional geführte Diskussion entfacht. Ein Grund dafür ist, dass ihre Definition bisher nicht rechtlich erfasst wurde. Das *Käseimitat* kann Speiseöl bzw. -fette, Proteine, weitere Zutaten wie Stabilisatoren oder Säuerungsmittel, außerdem Wasser enthalten. Seine glatte und homogene Masse wird wie bei Schmelzkäse durch Erhitzung und Scherkräfte unter Verwendung von Schmelzsalzen hergestellt. Analogschmelzkäse können nach Herkunft der Zutaten in *dairy analogues*, *partial-dairy analogues* und *non-dairy analogues* unterschieden werden. Bei den milchproduktthaltigen Erzeugnissen kommt als Proteinquelle insbesondere Labcasein zum Einsatz, das als junger, fettfreier Käse mit hohem Gehalt an intaktem Casein anzusehen ist. Als Fettquelle kann Butter eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurden nur „dairy-analogues“ hergestellt und untersucht (Taschan und Dorau, 2009).

2.1.2. Schmelzkäseherstellung

Schmelzkäse und Analogprodukte können als Gel¹ betrachtet werden, bei dem die kolloidalen Anteile, hier die Caseine, eine Struktur bilden, die mit dem Dispersionsmittel befüllt sind. Auch werden sie als Öl-in-Wasser-Emulsion gesehen, bei der das Fett die innere Phase und das Wasser zusammen mit den Proteinen die äußere, kontinuierliche Phase bildet (Guinee, 2002). Bei der Herstellung werden die Rohstoffe beim Schmelzen vom Gel in einen Solzustand² gebracht, der beim Abkühlen wieder in ein Gel übergeht (Klostermeyer, 1990).

Verschiedene Autoren (Berger et al., 1998; Zehren et al., 2000, Kammerlehner, 2003, und Guinee, 2009) haben die verschiedenen Schritte der Schmelzkäseherstellung und deren benötigte technische Ausstattung beschrieben. Das Blockschema 2.1 stellt die Herstellungsschritte vereinfacht dar:

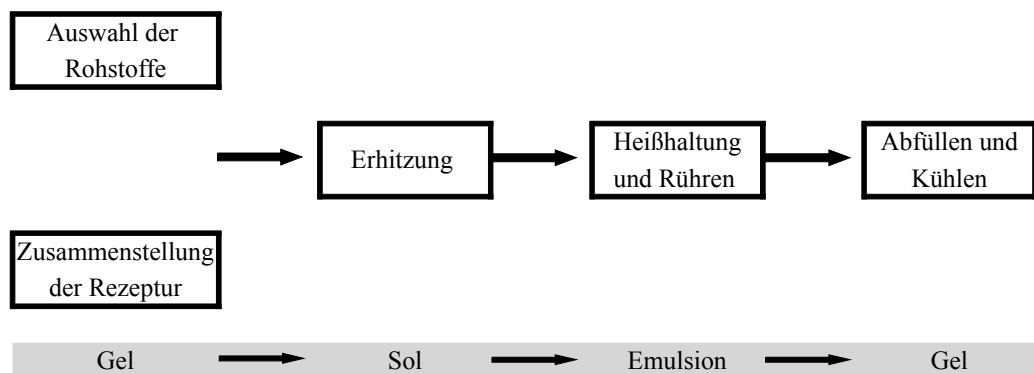


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses für Schmelzkäse und Analoge (eigene Darstellung modifiziert nach Röck, 2010)

¹Ein Gel wird als ein feindisperses System aus mindestens einer festen und einer flüssigen Phase definiert. Die feste Phase bildet dabei ein dreidimensionales Netzwerk, dessen Poren durch eine Flüssigkeit (Lyogel) bzw. auch ein Gas (Xerogel) ausgefüllt sind (Klostermeyer, 1990)

²Als Sol werden Dispersionen kleinster fester Teilchen in einer Flüssigkeit bezeichnet (Töpel, 2004)

2. Theoretischer Hintergrund

Zuerst werden die ausgewählten Zutaten zusammengestellt und zerkleinert. Danach miteinander vermischt und anschließend erhitzt. Auf Grund der Wärmezufuhr wird das Fett bei der Verwendung von Naturkäse flüssig und die Verbindung zwischen Fett und Protein zerstört (Zehren und Nussbaum, 1992). Bei Analogkäse verflüssigt sich nur das Fett und verbindet sich unter dem intensiven Mischen der zu schmelzenden Rezepturbestandteile mit den Schmelzsalzen und dem Wasser zu einer stabilen Emulsion. Vor dem Abfüllen wird die Käsemasse unter ständigem Rühren noch für einige Minuten im Kessel belassen, da hier die Strukturbildungsprozesse ablaufen, die dem Käse seine Textur verleihen. Dies wird allgemein unter dem Begriff „Cremieren“³ beschrieben, doch besteht nach aktuellem Wissenstand bisher keine genaue Definition. Dann wird das noch heiße Produkt abgefüllt, gekühlt und gelagert (Berger et al., 1998).

Der Prozess der Schmelzkäseherstellung ist abhängig vom gewünschten Endprodukt. Für Blockschmelzkäse oder toastfähige Scheiben werden überwiegend nur junge Käse vom Typ Cheddar, Edamer oder Gouda verwendet, da sie einen hohen relativen Caseingehalt von ca. 70-90 % und darum eine lange Struktur aufweisen.⁴ Mit 1,5-3,5 % Schmelzsalz und 10-15 % Wasser versehen wird die Masse unter langsamen Rühren auf 70-80 °C erhitzt, damit ein schnittfester Schmelzkäse entstehen kann. Häufig werden als Schmelzsalze nur Phosphate oder eine Mischung aus Citraten und Phosphaten beigelegt (Klostermeyer, 1990).

Blockschmelzkäse sollen eine hohe Trockenmasse in Relation zum Fettgehalt besitzen, damit die Käse ausreichend Elastizität aufweisen und einfach in Scheiben oder Stifte geschnitten werden können (Eisenbrand et al., 2006) Daher werden je nach Bedarf Wasser, Butter zur Erhöhung des Fettanteils, Magermilch-

³Die Cremierung beschreibt einen Quellungsprozess, der durch Hydratation der Proteine, Ionenaustausch und pH-Wert-Anpassung hervorgerufen wird. Die Struktur des Schmelzkäses wird dadurch verkürzt (Berger et al., 1998, Röck, 2010).

⁴Während der Reifung vollzieht sich im Käse ein enzymatischer Eiweißabbau. Der Anteil des intakten Caseins am Gesamteiweiß, der rel. Caseingehalt, nimmt ab. Dadurch steht nicht mehr so viel gerüstbildendes, intaktes Casein zu Verfügung und der Käseteig wird kürzer (Berger et al., 1998).

pulver zur Einstellung der Trockenmasse sowie Gewürze, Aromen, Farbstoffe oder Lebensmittelzusätze dem Käse beigefügt. Anschließend wird die heiße, geschmolzene Käsemasse abgefüllt und gekühlt.

Die Herstellung von Analogkäse erfolgt nach dem selben Schema, nur wird bei der Auswahl der Rohstoffe auf alternative Proteinquellen wie Labcasein oder pflanzliche Proteine zurückgegriffen. Auch ist das Fett meist pflanzlicher Herkunft (Guinee, 2009). Der Anreiz für die Verwendung von Analogkäse liegt primär im erheblich geringeren Herstellungspreis, der unterhalb des Preises der konkurrierenden Milcherzeugnisse liegt als auch beim besser einstellbarem Materialverhalten. Da keine Reifungszeit der verwendeten Käse notwendig ist, ist die Produktionszeit deutlich reduziert (Senge et al., 2010). Als weitere Vorteile gelten die durch die Zusammensetzung der Zutaten einstellbaren trophofunktionellen Eigenschaften wie Laktose- und Cholesteringehalt oder die technofunktionellen Eigenschaften Wiederschmelzbarkeit und Hitzebeständigkeit. Den positiven Charakteristika stehen auch negative wie verminderte Mineralstoff- oder Vitaminkonzentration und biologische Verfügbarkeit der Proteine gegenüber. Auch das allergene Potential bei der Verwendung von Sojaprotein gilt als Problem (Taschan und Dorau, 2009).

Analogkäse wird aber in Deutschland nicht für Endverbraucher zum Kauf direkt angeboten, sondern vorwiegend als „Gastro-Block“, „Bäckermischung“ oder „Pizza-Mix“ an Gastronomie, Bäckereien oder an die Lebensmittelindustrie verkauft. (Taschan und Dorau, 2009)

2.1.3. Schmelzsalze

Allgemeine Funktionen und Anforderungen

Wie schon erwähnt, werden zur Herstellung von Schmelzkäse vorwiegend junge Käse bzw. hier in der Arbeit Labcasein mit Hilfe von Schmelzsalzen geschmolzen. Diese sind notwendig, um eine Phasentrennung von Fett und Proteinen beim wärmeinduzierten Schmelzvorgang zu vermeiden.

Salze, die als Schmelzsalze verwendet werden, bestehen jeweils aus einem monovalenten Kation (z.B. Natrium) und einem polyvalenten Anion (z.B. Phosphat, Citrat). Der Zusatz wird in der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung geregelt ([www.gesetze – im – internet.de/zzulv_1998/index.html](http://www.gesetze-im-internet.de/zzulv_1998/index.html), Abruf : 10.03.2010). Die zwei Hauptaufgaben von Schmelzsalzen im Einsatz bei der Schmelzkäseherstellung sind die Calciumbindung und die pH-Wert Einstellung (Kapoor et al., 2008). Weil diese Salze per se keine Emulgatoren sind, formen sie das unlösliche Casein in ein hydratisiertes, lösliches Natriumparacaseinat um, das freies Wasser binden und das freie Fett emulgieren kann, damit ein homogenes Produkt entsteht (Caric et al., 1985, Guinee et al., 2002, Mizuno und Lucey, 2005, Eisenbrand et al., 2006). Chemisch gesehen verändert sich der Gelzustand des Rohkäses zum Solzustand. Erst beim Abkühlen verfestigt sich der entstandene Schmelzkäse wieder (Strahm, 2006).

Schmelzsalze fördern die Hydratation und Dispersion des Caseins durch eine Vielzahl von gleichzeitig ablaufenden physikalisch-chemischen Veränderungen:

- Anpassung und –Stabilisierung des pH-Wertes (Pufferungsvermögen)
- Peptisierung
- Demineralisierung (Calciumbindung) und Hydratation von Casein
- Emulgierung von freiem Fett

Anforderungen an die zu verwendenden Schmelzsalze für die industrielle Produktion sind geringe Kosten, hohe Wasserlöslichkeit, ein schnelles Reaktionsvermögen und Neutralität im Geschmack und Geruch. Bezüglich des Ionenaustausches können deutliche Unterschiede in der Effizienz festgestellt werden: So ist die Wirkung von Polyphosphaten größer als die der Orthophosphate. Danach folgen die Citrate, an die sich die Tartrate anschließen (Cavalier-Salou und Cheftel, 1991, Guinee et al., 2002, Muzino und Lucey, 2005).

Eine weitere Funktion der Schmelzsalze ist die pH-Wert-Stabilisierung. Dies ist eine sehr wichtige Aufgabe, weil bei der Schmelzkäseerzeugnisherstellung in einem engen pH-Bereich von pH 5,3 bis pH 6,2 gearbeitet werden muss, damit sich die Struktur des Schmelzkäses optimal ausbilden kann. Das Pufferungsvermögen ist aber ebenfalls unterschiedlich ausgeprägt. So besitzen Citrate und Orthophosphate eine starke Ausprägung, den pH-Wert zu verschieben und demnach auch starke Puffer-Eigenschaften. Dem gegenüber beeinflussen Polyphosphate den pH-Wert nicht so stark (Kammerlehner, 2003, Guinee et al., 2002, Mulsow et al., 2007).

Natrium fungiert in allen Bereichen als effizienter Ionenaustauscher (Berger et al., 1989). In Abbildung 2.2 ist die Wirkungsweise von Ionenaustauschern am Beispiel von Dinatriumhydrogenphosphat dargestellt. Es wird vermutet, dass durch den Ionenaustausch nicht nur die para-Caseinatstruktur aufgelöst wird, sondern auch die Caseinmicellenstruktur teilweise aufgelöst wird. Dieses Schema des Schmelzprozesses entspricht dem Stand der Wissenschaft (Berger et al., 1998, Bachmann, 2001, Guinee et al., 2002, Kapoor und Metzger, 2008).

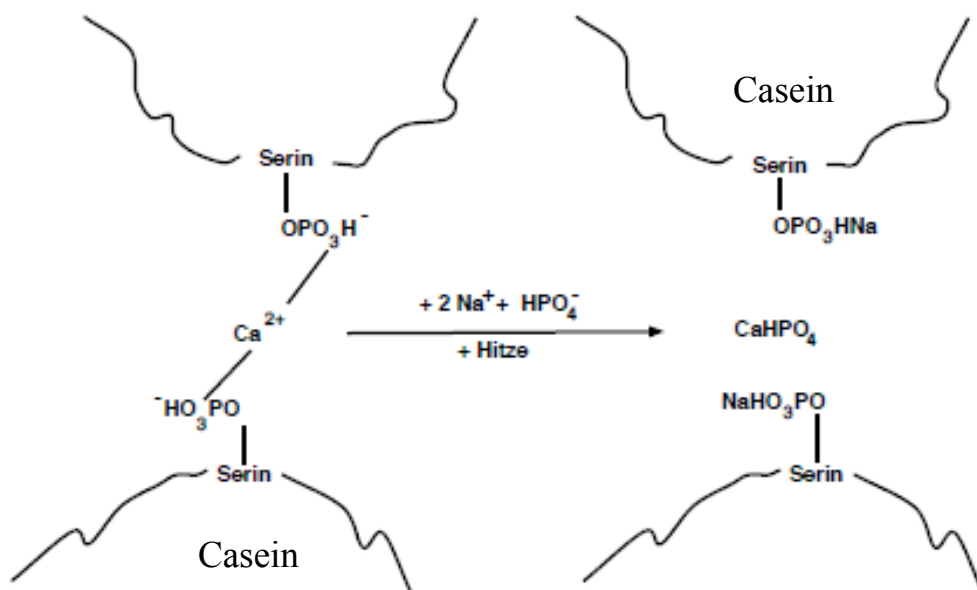


Abb. 2.2.: Wirkungsweise ionenaustauschender Schmelzsalze. Die Bindung der Caseinsubmicellen über zweiwertige Ionen mit kolloidalen Phosphaten wird gelöst, es bilden sich Phosphate und wasserlösliche Caseinate einwertiger Kationen (Berger et al., 1998)

Das Schmelzsalz bindet unter Zugabe von Wasser (Hydratisierung) die beim Schmelzen freigewordenen Ca^{2+} -Ionen und neutralisiert die negativen Ladungen der Caseinate durch einwertiges Natrium. Der Austausch ist dabei reversibel. Durch die stärkere Bindung von Calcium an das Schmelzanion stellt sich zu Gunsten der Natriumsalze ein Lösungsgleichgewicht ein, das durch sehr hohe Natriumionen-Konzentrationen wieder rückgängig gemacht werden kann (Rudy, 1960). Das Calciumbindevermögen steigt mit der Wertigkeit des Ionenaustauschanions an (Fox et al., 2000b).

Nach diesem Prinzip wirken alle Schmelzsalze und nur so kann die Struktur des polydispersen Systems während der Schmelzkäseherstellung und bei der Lagerung erhalten bleiben. Zusätzlich wird durch das Puffervermögen einiger Schmelzsalze der pH-Wert der Schmelzkäse während der Lagerung konstant gehalten. Auf Grund ihrer besonderen Bedeutung für den Schmelzprozess werden die verschiedenen Schmelzsalze gesondert vorgestellt.

Phosphate

Phosphate sind die Salze der Phosphorsäure und unterscheiden sich in Mono- bzw. Orthophosphate und in Polymer- oder Polyphosphate, wobei Polyphosphate aus sauren Monophosphaten durch thermische Behandlung und Abspaltung von Kondensationswasser hergestellt werden. Sie werden in drei Gruppen unterteilt:

1. kettenförmige Polyphosphate:
 - kurzkettig: Di- oder Pyrophosphate und Tri- oder Tripolyphosphate
 - langkettig: Schmelzphosphate (Gemisch aus Phosphaten verschiedener Länge)
2. ringförmige Metaphosphate
3. vernetzte Ultraphosphate

2. Theoretischer Hintergrund

Reines Monophosphat wird, da es keine Cremiereigenschaft aufweist, nur zur pH-Wert-Korrektur als Schmelzsatz eingesetzt. Von anwendungstechnischer Bedeutung sind in der Gruppe der kurzkettigen Polyphosphate die Di- und Triphosphate, deren Bezeichnung je nach Anzahl der Phosphor-Atome (P-Atome) in der Kette erfolgt. Bei den langkettigen Polyphosphaten handelt es sich um Gemische unterschiedlicher Kettenlänge, sogenannte Schmelzphosphate, die nicht-kristalline und glasige Verbindungen sind. Echte Metaphosphate werden allerdings nicht als Schmelzsätze eingesetzt, da sie lebensmittelrechtlich nur in Ausnahmen, wie z.B. bei der Herstellung von Phosphatstärken, zugelassen sind (Deuritz, 1993, Berger et al., 1998, Maurer-Rothmann und Scheurer, 2004). Hydratisierte Phosphate sind technisch als Schmelzsätze gebräuchlich, weil sie nicht nur ein hohes Ionenaustauschervermögen aufweisen, sondern auch gleichzeitig kolloidchemische Effekte bewirken. Dazu zählt das Peptisieren von Eiweißstoffen, das Vermögen zu dispergieren, hydratisieren und Emulsionen zu bilden und zu stabilisieren.

Polyphosphate unterscheiden sich dagegen in der Anzahl der vorhandenen Phosphoratome (Berger et al., 1998). Je höher der Polymerisationsgrad der Phosphate ist, umso größer ist das Potential, Ionen beim Schmelzvorgang auszutauschen und umso besser verläuft das Cremieren des Schmelzkäses. Jedoch verringert sich mit wachsender Kettenlänge der Einfluss auf den pH-Wert (Eisenbrand et al., 2006). Anwendungstechnisch gebräuchliche Schmelzsätze sind Phosphate mit einem Kondensationsgrad zwischen 4 und 25, d.h. mit einer Phosphoratom-Anzahl von 4 bis 25 im Gesamtmolekül. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der Phosphattypen nach ihrer Ausprägung dargestellt.

Tab. 2.1.: Phosphate und ihre Funktionen bei Schmelzkäse (eigene Darstellung nach Berger et al., 1998)

Schmelzsalz	Ionenaustausch/ Ca-Bindung	Cremierung	Pufferkapazität (Ziel-pH 5,3-6,2)	Einfluss auf Geschmack
Monophosphate (E 339)	O - X	O	XXX	XX
Diphosphate (E 450)	O - XX	XXX	XXX	X
Triphosphate (E 451)	O - XX	XX	XX	X
Polyphosphate (E 452)	XXX	X - O	X - O	O

O = kein Einfluss, X = schwacher Einfluss, XX = starker Einfluss,
XXX = sehr starker Einfluss

Citrate

Die Salze der Citronensäure liegen je nach Dissoziationsstufe als Citrate, Hydrogen- oder Dihydrogencitrate vor, die alle gut wasserlöslich sind, aber unterschiedliche pH-Werte aufweisen. Das am häufigsten eingesetzte Schmelzsalz ist das Trinatriumcitrat-Dihydrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2 \text{H}_2\text{O}$), weil es einfach herzustellen ist und qualitativ gute Schmelzkäse produziert. Es ist leicht alkalisch und eignet sich besonders gut zur Herstellung von Blockschmelzkäse durch seine puffernden, calciumbindenden und eiweißlösenden Eigenschaften, die einen langen Teigfluss bewirken. Außerdem verleiht es dem Käse seinen typischen frischen Geschmack (Berger et al, 1998). Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tab. 2.2.: Citrate und ihre Funktionen beim Schmelzkäse (eigene Darstellung nach Berger et al., 1998)

Schmelzsalz	Ionenaustausch/ Ca-Bindung	Cremierung	Pufferkapazität (Ziel-pH 5,3-6,2)	Einfluss auf Geschmack
Citrate	O – X	O	XX	XXX

O = kein Einfluss, X = schwacher Einfluss, XX = starker Einfluss,
XXX = sehr starker Einfluss

Tartrate und Lactate

Schließlich können als Schmelzsalze noch die Tartrate, die Salze der Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure), und die Lactate, die Salze der Milchsäure, verwendet werden. Beide Salze werden heutzutage aber nicht mehr eingesetzt, da sie keine qualitativ akzeptablen Schmelzkäseerzeugnisse liefern. (Deuritz, 1993, Berger et al., 1998, Maurer-Rothmann und Scheurer, 2004)

Da die unterschiedlichen Schmelzsalze je nach Kettenlänge und Kation auch verschiedene Eigenschaften besitzen, wird produktionstechnisch meist ein Gemisch aus mehreren Schmelzsalzen verwendet (siehe Tabelle 2.1 (S.15) und 2.2 (S.16)).

2.2. Einflussfaktoren auf technofunktionelle Eigenschaften von Schmelz- und Analogkäse

Wichtige Eigenschaften, die ein Schmelzkäse aufweisen muss, sind Stabilität, Härte, Elastizität und Klebrigkeit, sowie Wiederschmelzbarkeit, Ziehfähigkeit und Schneidbarkeit (Fox et al., 2000b). Die Konsistenz bzw. die Struktur und die tropho- und technofunktionellen Eigenschaften von Schmelzkäse sind aber von einer Reihe beeinflussender Faktoren abhängig. Dabei spielen nicht nur die Inhaltsstoffe, sondern auch die Herstellungsbedingungen eine Rolle (Berger, 1998, Guinee, 2002). Einen kurzen Überblick über die Einflussfaktoren zeigt Abbildung 2.3. Im Weiteren werden die unterschiedlichen Rahmenbedingungen genauer beschrieben.

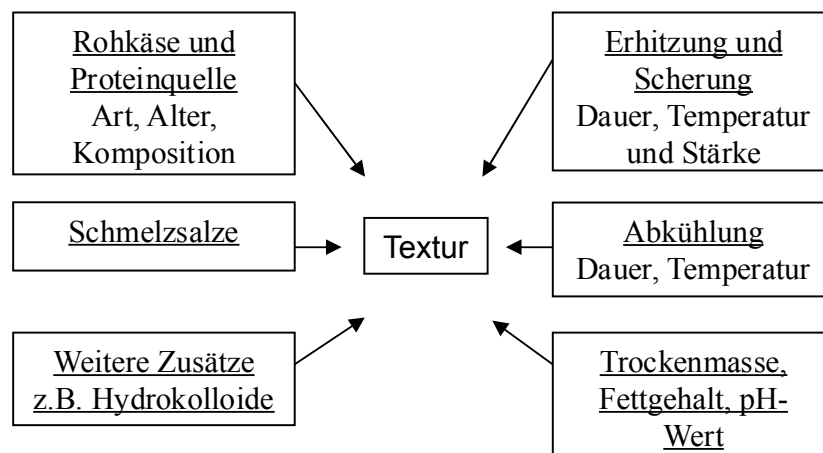


Abb. 2.3.: Einflussfaktoren auf die Textur eines Blockschmelzkäses (eigene Darstellung nach Berger et al., 1998)

2.2.1. Chemische Einflüsse

Der erste Schritt zur Herstellung von Schmelzkäse ist die Zusammenstellung der Inhaltsstoffe. Von großer Bedeutung sind insbesondere die Schmelzsalze (Caric et al., 1985, Cavalier-Salou und Cheftel, 1991, Awad et al., 2002, Guinee et al., 2002, Dimitreli et al., 2005, Mizuno und Lucey, 2005, Shirashoji et al., 2010), der Gehalt an intaktem Casein (Piska und Stetina, 2003, Garimella und Purna et al., 2006), der Calcium-Gehalt (Cavalier-Salou und Cheftel, 1991), der pH-Wert (Marchesseau et al., 1997; Lee und Klostermeyer, 2001) und die weiteren Inhaltsstoffe wie Laktose (Berger et al., 1998) und Fett (Hong, 1990) sowie der Wassergehalt (Lee et al., 2004).

Schmelzsalz

Schmelzsalze haben in Schmelzkäse wichtige Funktionen. Vor allem Calciumbindung und pH-Einstellung sind von großer Bedeutung für die Herstellung, damit aus der Rohstoffmischung, je nach Schmelzsalzeinsatz, Produkte mit unterschiedlichen funktionellen Eigenschaften resultieren (Guinee, 2002).

Kirchmeier et al., 1978, untersuchten die Wirkung verschiedener Phosphate (P1 Monophosphat bis P4 Tetraphosphat) auf das Fließverhalten von Schmelzkäse. Mit zunehmender Kettenlänge der Phosphate und damit der höheren Dispergierwirkung, nahm die Viskosität der Proben zu.

Taneya et al., 1980, und Zhong et al., 2004, konnten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie deutliche Unterschiede im Proteingefüge von weichem und hartem Schmelzkäse erkennen. Die Proteinmatrix des weichen Käses bestand aus Einzelteilen mit einem Durchmesser von 10 bis 25 nm, die des harten Schmelzkäses dagegen aus netzartigen Strukturen langer Proteinfasern. Die Unterschiede konnten auf die verwendeten Schmelzsalze zurückgeführt werden. Während Natriumpolyphosphate das Casein weitgehend aufschlossen und zu einer homogenen Struktur führten, tauschten Natriumcitrate die Ca^{2+} -Ionen nur

teilweise gegen Na^+ -Ionen, so dass nicht genügend Natriumparacaseinat gebildet werden konnte.

In Tabelle 2.3 auf Seite 20 sind weitere Publikationen aufgelistet, in denen sich die jeweiligen Arbeitsgruppen mit den Auswirkungen von verschiedenen Schmelzsalzen auf die funktionellen Schmelzkäseeigenschaften beschäftigen. Leider werden häufig auf Grund von Angst vor Patentverletzungen die genauen Rezepturen der Schmelzsalze nicht angegeben. Des Weiteren fällt auf, dass bisher nur der Einfluss von Natriumschmelzsalzen untersucht wurde.

Proteine

Naturkäse differiert auf Grund von Reifegrad und Art in seinem Gehalt an intaktem Casein. Während der Reifung erfährt der Käse infolge von Eiweißabbau eine variable Spaltung in mittelgroße, kleine und kleinste Bruchstücke. Der Käseteig wird kürzer, Calcium geht in Lösung und der Gehalt an intaktem Casein nimmt ab. Je höher der Gehalt an intaktem Casein bei der Herstellung von Schmelzkäse ist, desto mehr Calcium muss durch die Zugabe von Schmelzsalze aus dem Caseingerüst ausgetauscht werden und ein härteres Endprodukt entsteht (Berger et al., 1998).

Eine Zunahme der Viskosität beobachtete Kirchmeier, 1978, bei erhöhter Zugabe von Casein. Er führt diese Beobachtungen auf die Reduzierung des freien Wassers zurück. Die Theorie, dass die Viskosität folglich eine Funktion des molekularen Zustandes und der damit zusammenhängenden Wasserbindungsfähigkeit von Casein ist, wurde bestätigt.

Savello und Ernstrom, 1989, untersuchten den Einfluss von Molkenproteinen auf die Mikrostruktur und die Schmelzeigenschaften von Schmelzkäse. 4,5 % Molkenproteinzugabe zu Labcasein führte zu einer faserigen Struktur. Dadurch verschlechterte sich auch die Wiederschmelzbarkeit.

Irvine, 1982, versuchte mit Süßmolkenpulver in Verbindung mit Butter einen

Tab. 2.3.: Literaturüberblick über den Einsatz natriumhaltiger Schmelzsalze bei der Schmelzkäseherstellung

Autor	Jahr	eingesetzte ES	Zugabe	Ergebnisse
Kirchmeier et al.	1978	4 definierte Phosphate mit verschiedener Kettenlänge	3,00 %	Dispergierwirkung P1 <<< P4
Awad et al.	2002	Na ₂ HPO ₄ , Na ₅ P ₃ O ₁₀ , (NaPO ₃) _n und (NaPO ₃) _n , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O, NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄	2,5 % zwei Mischungen in unterschiedl. Verhältnissen	Mix 1 mit 30:40:30 und Mix 2 mit 40:10:20:30 beste Textur
Mizuno und Lucey	2005	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O, Na ₄ P ₂ O ₇	1;3;5 %	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O ↑: unlösliches Ca und P ↓, Festigkeit ↓, Wiederschmelzbarkeit ↑, Na ₄ P ₂ O ₇ ↑, unlösliches Ca und P ↑, Festigkeit ↑, Wiederschmelzbarkeit ↓
Dimitreli et al.	2005	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O, Na ₂ HPO ₄ x 2 H ₂ O, Na ₄ P ₂ O ₇ , Na ₅ P ₃ O ₁₀ , Na ₆ P ₄ O ₁₃	2,50 %	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O und Na ₂ HPO ₄ x 2 H ₂ O sind am effizientesten, Na ₆ P ₄ O ₁₃ höchste Peptisierung
Shirashoji et al.	2010	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O	0,25 bis 2,75 %	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O ↑, Festigkeit ↑, Fettlässigkeit ↓, unlösliches Ca ↓
Cunha und Viotto	2009	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O, (NaPO ₃) _n , Na ₅ P ₃ O ₁₀ , Na ₄ P ₂ O ₇	2,30 %	BSK mit (NaPO ₃) _n schmelzten schlecht, waren weißer und härter
Sadlikova et al.	2010	Na ₃ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₄ P ₂ O ₇ , Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ , Na ₅ P ₃ O ₁₀ , (NaPO ₃) _n	3,00 %	Festigkeit ist abhängig von ES-Art: Na ₃ PO ₄ < Na ₂ HPO ₄ < Na ₄ P ₂ O ₇ < Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ < Na ₅ P ₃ O ₁₀ < (NaPO ₃) _n

↑: erhöhen, ↓: reduzieren

Schmelzkäse herzustellen. Dieser hatte aber einen schmelzkäseuntypische Mikrostruktur und einen unzureichenden Geschmack.

Brickley, 2008, ersetzte den Naturkäse bis zu einem Anteil von 75 % durch Säurecasein. Die daraus resultierenden Konsistenzwerte ergaben teilweise eine Festigkeitszunahme aber dadurch auch ein schlechtes Wiederschmelzen.

Den Einsatz von Magermilchpulver (MMP) als Schmelzkäserohware und deren Auswirkungen untersuchten Tamime 1999. Es wurde von einer Festigkeitszunahme und der Verdichtung der Mikrostruktur ab einer Zugabe von 8 % gesprochen (Austausch von 2-15 % der Rohware durch MMP).

Sojaproteinzusatz bis zu 20 % setzte die Festigkeit von Schmelzkäse durch Bilden einer porösen, groben Struktur herab (Lee, 1985).

Weitere chemische Einflüsse

Lee und Klostermeyer, 2001, fanden heraus, dass die Konsistenz des Schmelzkäses auch vom pH-Wert abhängig ist. Der pH-Wert der Modellschmelzkäse variierte bei ihrer Untersuchung zwischen 5,0 und 6,0. Mit Hilfe der Oszillationsrheometrie wurde beobachtet, dass mit sinkendem pH-Wert der Käse härter wurde.

Nach Brickley, 2008, ist die Menge an Fett ausschlaggebend für die Textur des Schmelzkäses. So ist ein fettreduzierter Käse oft eher klebrig, zäh und schlecht wieder schmelzbar. Ein blasses Aussehen und die Entstehung von trockenen Stellen an der Oberfläche wurden ebenfalls beobachtet.

Brezina, 1991, fand mittels rheologischer Untersuchung heraus, dass die Schubspannung τ in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit v bei Schmelzkäse vom Verhältnis Wasser, Fett und Protein bedingt wird. Der Autor folgert daraus, dass ein hoher Fettgehalt die Schubspannung herabsetzt und somit die Streichfähigkeit des Produktes beeinflusst. Einen weiteren Einfluss auf die Konsistenz des Käses hat die Trockenmasse. Die Stabilität, Festigkeit und Kaubarkeit sinkt mit steigendem Wassergehalt (Fox et al., 2000b, Zhong, 2004).

2.2.2. Zusätze

Hydrokolloide

Hauptaufgabe von Hydrokolloiden in Schmelzkäsen ist die Wasserbindung, die zu einer entsprechenden Viskosität und Verdickung führt und das Mundgefühl verbessert. Nach Zehren und Nussbaum, 2000, werden unterschiedliche Hydrokolloide eingesetzt, deren Einsatz von den Faktoren Dispergierbarkeit, Löslichkeit, Hydratationsverhalten und Kochstabilität abhängt.

Die Arbeitsgruppe um Cernikova, 2010, beschäftigte sich mit dem möglichen Austausch von Schmelzsälen mittels verschiedener Hydrokolloide. Sie fanden heraus, dass eine Zugabe von 1 % κ -Carragen bei Schmelzkäse mit 40 % Tr. das Schmelzsälen vollständig ersetzen kann. Der Einsatz scheint besonders bei analogem Blockschmelzkäse möglich, doch wird in dieser Arbeit nicht genauer darauf eingegangen.

2.2.3. Physikalische Einflüsse

Ebenso wie chemische Veränderungen auf die Schmelzkäsematrix einwirken, haben physikalische und mechanische Behandlungen einen Einfluss auf die Konsistenz, die sorgfältig aufeinander abgestimmt werden müssen.

Vor allem die Schmelztemperatur ist von großer Bedeutung. Der physikalisch-chemische Vorgang, d.h. die Erzielung einer homogenen Schmelze, vollzieht sich erst vollständig unter Wärmezufuhr.

Desweiteren kann mit steigender Temperatur eine Viskositätsveränderung festgestellt werden, durch die ein streichfähiger Schmelzkäse erst seine gewünschte Struktur erreicht (Berger et. al, 1998). So kann bei einer Herstellungstemperatur von $>75\text{ °C}$ eine Viskositätsverminderung beobachtet werden, bei der der Käse eine niedrigere Wiederschmelzbarkeit aufzeigt (Lee et al., 2003).

Auch werden diese hohen Temperaturen bei der Herstellung angewendet, um eine möglichst lange Haltbarkeit des Schmelzkäses zu erreichen (Berger et. al.,

1998).

Auch die Schmelzdauer (Shirashoji et al., 2010) ist von Bedeutung, die wiederum von der Beschaffenheit der Rohwaren, sonstigen Zusätzen, Schmelzkäsesorte, Größe und Konstruktion der Anlage, Schmelztemperatur, Schmelzsatz und gewünschter Haltbarkeit abhängt.

Verweilzeitverlängerungen im Kessel (Harvey, 1982) führten z.B. zu einer Verbesserung der Wiederschmelzbarkeit.

Langsames Abkühlen führte bei Zhong et al., 2003, zu festeren und gummiartigen Endprodukten.

Eine intensive Mischung der Rohstoffe ist zur Erhaltung einer stabilen Emulsion wichtig. Je mehr mechanische Energie eingesetzt wird, desto intensiver werden die Zutaten geschert und die Cremierung beim Schmelzen gefördert (Guinee, 2009).

2.2.4. Zusammenfassende Beurteilung der Einflussfaktoren

Zusammenfassend wird deutlich, dass im Verlauf des Schmelzprozesses sehr viele Faktoren auf das Casein-Gel einwirken.

Unter verschiedenen Gesichtspunkten haben mehrere Autoren sich mit der Konsistenz der Schmelzkäse beschäftigt und fanden heraus, dass der Einfluss der zugesetzten Salze am größten ist (Savello und Ernstrom, 1989, Awad et al., 2002, Fawzia et al, 2005, Dimitreli und Thomareis, 2007). Doch wurden nur einzelne Komponenten, aber kaum Schmelzsatz-Mischungen, getestet. Bis heute gibt es noch keine Veröffentlichung, die sich im Speziellen mit der Schmelzsatzreduktion bzw. der damit verbundenen Natrium- bzw. Phosphatreduktion beschäftigt. Die Verwendung von Trikaliumcitrat oder Kaliumorthophosphaten wurde bisher nicht diskutiert. Der mögliche Einsatz von Caseinophosphopeptiden oder Milchsäuren ist bisher noch nicht in Betracht gezogen worden und auch über die Verwendung von Kaliumcaseinat (Cavalier-Salou und Cheftel, 1991) gibt es bisher nur eine Untersuchung.

2.3. Casein

Die Caseine sind die Hauptbestandteile der Milchproteine und machen einen Gehalt von ca. 2,7 % in Kuhmilch aus (Schlimme und Buchheim, 1995). Ihre Fraktion setzt sich aus α_{S1} -, α_{S2} -, β - und κ -Casein im Verhältnis 3:0,8:3:1 zusammen (Walstra, 2006). Die einzelnen Gruppen können weiterhin in verschiedene genetische Variationen unterteilt werden. Es sind amphiphile Substanzen mit ungeordneter, offenkettiger Molekülstruktur. In wässrigen Lösungen liegen Caseine weitgehend in micellarer Form vor. In Kuhmilch haben sie einen Durchmesser von 30-400 nm und werden von durchschnittlich 104 Caseinmolekülen sowie anorganischen Bestandteilen, Wasser und geringen Mengen anderer Proteine aufgebaut (Walstra, 2006). Ihre einzelnen Bausteine werden zum einen durch intermolekulare Calcium-Phosphat-Brückenbindungen, durch hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten (Belitz et. al., 2008). Zum anderen befinden sich an der Oberfläche κ -Casein-Moleküle, die mit ihrem C-terminalen, hydrophilen Ende, der mit einem Saccharidrest verknüpft ist, aus der Micelle ragen und eine „haarige“ Struktur bilden. Das N-terminale Ende liegt dabei in der Micelle. Über Calcium- und Calciumphosphatbrückenbindungen, sowie Magnesiumcitrat wird die Micelle zusammengehalten. (Dalglish, 1992, Walstra et al., 1999, Walstra, 2006)

Allerdings ist der Aufbau der Micellen noch nicht vollständig geklärt. Je nach Autor wird von einem Aufbau aus Submicellen gesprochen, die über Calciumphosphatbrücken und hydrophobe Wechselwirkungen verbunden sind. Dieses Modell wird von verschiedenen Autoren propagiert (Walstra et al., 2006) und kritisiert (DeKruif und Holt, 2003). Doch unterstützen elektronenmikroskopische Aufnahmen die Theorie der Submicellen (Dalglish et al., 2007). Auch der sofortige Zerfall der Micellen nach Entfernen des Calciums durch Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) spricht dafür (Fox, 2000a).

Walstra, 1999 und 2006, verteidigt diese Ansicht und stellt fest, dass Caseinmicellen keine starren Strukturen besitzen, sondern auf Änderung von z.B. Tem-

peratur oder pH-Wert mit Veränderung der Partikelverteilung und Größe einhergehen. Dies könne nur über die Theorie der Submicellen erklärt werden. Durch die Verschiebung des im Serum gelösten und des kolloidalen Calciumphosphats ändert sich die Struktur und Stabilität der Caseinmicellen. Wird z.B. bei gleichbleibendem pH-Wert Calcium komplexiert oder Calcium durch Dialyse entfernt, zerfallen die Micellen bis in ihre Submicellen (Schlimme und Buchheim, 1995). Der Durchmesser einer Caseinmicelle liegt im Bereich zwischen 10 bis 15 nm. Ihre Zusammensetzung kann variieren. Submicellen bestehen hauptsächlich aus α_S - und β -Casein oder aus α_S - und κ -Casein. An den Phosphoserinresten der Caseine können sie über Calciumphosphatbindungen miteinander verbunden werden. Damit aggregieren Submicellen und bilden Micellen. Es konnte ein Nachweis erbracht werden, dass vorwiegend κ -Casein an der Caseinmicellenoberfläche sitzt, und als Glycoprotein mit seinem hydrophilen Teil aus der Caseinmicelle herausragt, während α - und β -Casein in der inneren Micelle vorkommen. Mit Hilfe von sterischen und elektrostatischen Abstoßungen wird eine weitere Aggregation der Submicellen und eine Ausflockung der Proteine verhindert. (Schmidt und Both, 1982, Walstra, 1990, 1999 und 2006). Abbildung 2.4 zeigt das Modell nach Walstra, 2006.

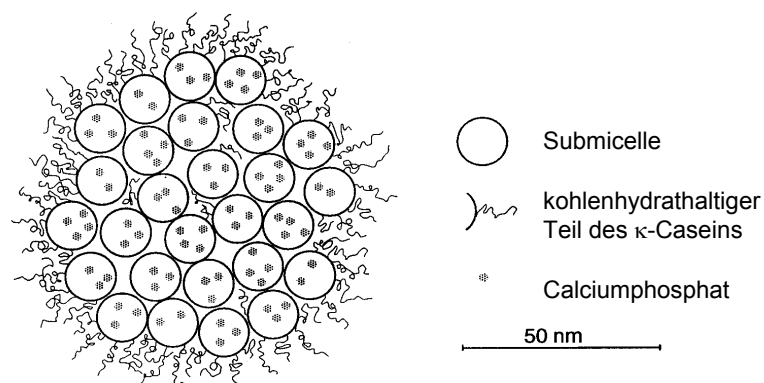


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung einer Caseinmicelle im Querschnitt (Walstra, 2006)

2. Theoretischer Hintergrund

Die Arbeitsgruppe um Holt, 1992, beschreibt, dass die Micellen als ungeordnete Matrix aus flexiblen Caseinnetzwerken als eine gelähnliche Struktur gesehen werden können, die nur durch Interaktionen zwischen den einzelnen Caseinmolekülen und Calciumphosphat zusammengehalten werden. Das Calciumphosphat liegt in Form von Nanoclustern vor und die Phosphoserreste sind die Interaktionspunkte der Calcium-sensitiven Caseinmoleküle. Dreidimensionale Netzwerke können gebildet werden, da die α_{S1} - und α_{S2} -Caseinmoleküle mehr als zwei Bindungsstellen haben. Dieses Modell griffen DeKruif und Holt, 2003, noch einmal auf und gehen dabei von einer mehr oder weniger homogenen Proteinmasse aus, die Phosphat-Nanocluster enthält. (Abbildung 2.5). McMahon, 2008, unterstützt diese These der Caseinmicellenstruktur.

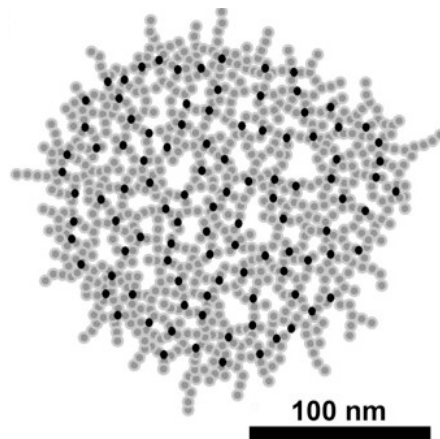


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung einer Caseinmicelle im Querschnitt. Nanocluster-Partikel (●) und Polypeptidketten bilden eine Micelle (DeKruif und Holt, 2003)

Von Horne, 2006, hat beide Modelle als nicht ausreichend bezeichnet, da wichtige Eigenschaften wie hydrophobe Interaktion zwischen Caseinen nicht mit einbezogen wurden. Nach dem "dualbinding" Modell nach Horne, 2002 und 2006, sind Caseinmicellen durch zwei verschiedene Bindungstypen verbunden. Die Antriebskraft für die Bildung von Caseinmicellen sind die hydrophoben Wech-

selwirkungen, die elektrostatischen Wechselwirkungen limitieren das Wachstum der Polymere bzw. definieren die Größe der Polymerisation. Es ist damit wichtig, dass in den Micellen hydrophobe und hydrophile Regionen im Casein vorliegen. Die hydrophoben Regionen verbinden und stabilisieren demnach den Kern der Micelle, während die hydrophilen Bereiche der α_s - und β -Caseine reich an Phosphoserin sind, an denen das kolloidale Calciumphosphat gebunden ist.

Beide zuletzt genannten Veröffentlichungen werden bei Dalgleish, 2010, weiter diskutiert. Seiner Meinung nach besteht eine Micelle aus den aufgenommen Calcium-Phosphat-Nanoclustern, die mit dem Casein verbunden sind, und aus κ -Casein, was sich an der Oberfläche befindet. β -Casein befindet sich im Inneren der Micelle und ist daher von besonderem Interesse bei der Stabilisierung des Systems. Ihm wird die Rolle als grenzflächenaktiver Stoff zugeordnet, der die Wasserkanäle im Inneren der Micelle stabilisiert. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen in seiner Arbeit zeigten, dass die innere Struktur der Micellen aus Wasserkanälen und Strängen aus Calcium-Phosphat/Casein-Clustern besteht (Abbildung 2.6).

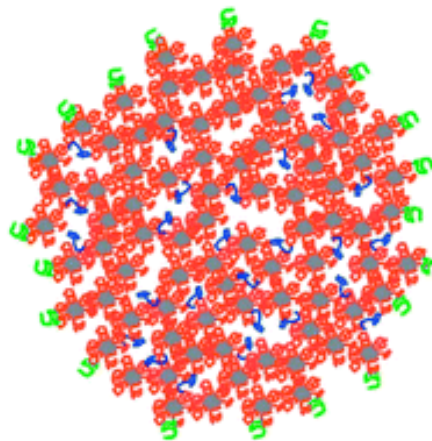


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung einer Caseinmicelle im Querschnitt (Dalgleish, 2010)

Trotz vielfacher Überlegungen und Bemühungen des experimentellen Nachweises konnte bisher kein Beweis oder eine abgesicherte Hypothese für die Struktur der Caseinmicelle gefunden werden. Es bleibt also festzustellen, dass es sich lediglich um Modelle handelt, die Ansätze zum besseren Verständnis bieten und dass die wahre Struktur bisher noch nicht geklärt werden konnte (McMahon, 2010, Horne, 2010).

2.4. Caseinat

Caseinate sind die Salze des Caseins, die entweder aus „entrahmter Milch durch Fällung mit Hilfe von Säuren, Molke oder milchsäurebildenden Bakterienkulturen, anschließender Behandlung mit neutralisierenden Stoffen und anschließender Trocknung oder durch die Behandlung von Casein mit neutralisierenden Stoffen“ hergestellt werden (Milcherzeugnisverordnung, Anlage 1, www.gesetze-im-internet.de/milchv/BJNR011500970.html, Abruf: 14.11.2010). Caseinate haben einen pH-Wert zwischen 6,4 und 6,8 (Heiss, 2004). Ausgangsmaterial für die Caseinatherstellung sind entweder ein gründlich gewaschener, vorentwässerter Säurecaseinbruch oder getrocknetes Säurecasein. Dabei ergeben sich je nach Technologie sprühgetrocknete, walzengetrocknete oder extrudierte Caseinate. Natriumcaseinat ist dabei das gängigste Caseinat, zu dessen Herstellung Säurecasein mit Wasser und NaOH versetzt, auf 60 °C erwärmt (pH-Wert 6,7, TS: 20 %), nochmals auf 90 °C erhitzt und anschließend mittels Sprühtrocknung getrocknet wird (Spreer, 1995). Daneben sind auch Calcium- und Kaliumcaseinate gebräuchlich. Die meisten Caseinate sind hervorragend wasserlöslich, thermostabil und haben ein hohes Wasserbindungsvermögen. Calciumcaseinat ist hingegen nicht echt wasserlöslich, sondern kolloidal gelöst und wird in der Schmelzkäseherstellung kaum verwendet (Kessler, 1996, Berger et al., 1998). Der Wassergehalt der Produkte beträgt höchstens 8 %. Der Milchcaseinanteil muss dabei 88 % der Trockenmasse ausmachen. Der Milchfettgehalt in der Trockenmasse liegt bei höchstens 2 %. (Milcherzeugnisverordnung,

Anlage 1, www.gesetze-im-internet.de/milchv/BJNR011500970.html, Abruf: 14.11.2010) Die Wasser und Fettbindungskapazität sind die entscheidenden Attribute der Caseinate und beeinflussen wichtige Kriterien wie Viskositätsbildung, Schlagfähigkeit und Fettemulgierbarkeit (Kessler, 1996). Daher werden sie häufig in streichfähigen Schmelzkäsen eingesetzt (Hokes et. al., 1989, Marshall, 1990).

2.5. Cheddar

Cheddar gehört zu der Gruppe der Hartkäse und besitzt meist einen Fettgehalt von 48 % in Trockenmasse. Bei der Herstellung von Cheddar werden *Lactococcus lactis subsp. cremoris* und *subsp. lactis* als Starterkultur eingesetzt (Lawrence et al., 2004). Nach der Dicklegung werden Käsebruch und Molke je nach gewünschtem Trockenmassegehalt mechanisch getrennt. Durch das mehrmalige Umschichten des Bruchkuchens wird eine zusätzliche Nachsäuerung erzielt („Cheddaring“). Danach wird der Bruch zu Schnitzeln zerkleinert und gesalzen („Milling“). Anschließend wird er in Formen gepresst und sortenspezifisch gereift und gelagert. Seine charakteristische gold-gelbe bis orange Farbe erhält der Cheddar durch das Anfärben mit dem Pflanzenfarbstoff Annatto (E 160b). (Kammerlehner, 2003)

2.6. Milchsätze

Der Salzgehalt der Milch beträgt etwa 1 % und umfasst organische und anorganische Bestandteile. Die einzelnen Salzbestandteile liegen in der Milch in unterschiedlichen Löslichkeits- und Bindungsverhältnissen vor, zwischen denen ein dynamisches Gleichgewicht besteht. Die Salze werden entsprechend ihrer Konzentration in Mengen- oder Makroelemente und in Spurenelemente unterteilt. Die ernährungsphysiologische Bedeutung der mineralischen Milchbestandteile

hängt vor allem vom Calcium ab (Schlimme und Buchheim, 1995, Heiss, 2004). Bei der Gewinnung von Laktose aus Molke fallen als Nebenprodukt die Milchsätze an. Mittels Ultrafiltration wird eine eiweißangereicherte und eine mineral- und laktoseangereicherte Fraktion (Permeat) gewonnen. Nach dem Eindampfen des Permeats wird die Laktose durch Kristallisieren und Zentrifugation entfernt. Das verbleibende, entzuckerte, mineralangereicherte Permeat ist der Grundstoff für Milchsätze. Durch ein spezielles Verdampfen und Sprühtrocknen wird das Endprodukt gewonnen. Dieses bildet eine interessante Möglichkeit für die Lebensmittelindustrie. So kann bei Produkten, die dies sensorisch erlauben, Kochsalz durch Milchsatz ersetzt werden (N.N., 1993). Auch eine synthetische Erzeugung einer Milchsatzlösung ist durch eine bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile möglich (Jennes und Koops, 1962). Ein partieller Austausch der Schmelzsätze durch Milchsätze bei der Herstellung von analogem Blockschmelzkäse scheint demnach denkbar.

2.7. Caseinophosphopeptide

Caseinophosphopeptide (CPP) sind biologisch aktive Peptide, die proteolytisch aus Casein freigesetzt werden. Eine Bandbreite von Produkten enthalten CPP (z.B. Lacprodan D1-2021 (Arla Foods, Dänemark), CE90CPP (DMV International, Niederlande) oder Recaldent (Cadbury Adams, Großbritannien) (Nongonierma, 2010).

CPP entstehen aus allen Milchcaseintypen entweder *in vitro* über Hydrolyse mit nachfolgender enzymatischer Behandlung oder über chemische oder physikalische Prozesse, wie z.B. Mikrowellenstrahlung (Meisel und Bockelmann, 1999). Auch bei der Herstellung von fermentierten Milchprodukten über die Hydrolyse von proteolytisch wirkenden Bakterienstämmen können CPP entstehen. Dieser Abbau kann auch *in vivo* im Darm vonstatten gehen. Untersuchungen haben nachgewiesen, dass im Verlauf der Magen-Darm-Passage aus Nahrungseiweiß *in vivo* Peptide freigesetzt werden, die als potentielle exogene Regulatoren auf-

gefasst werden können, und je nach biologischer Aktivität die Magen-Darm-Motorik, die Nährstoffaufnahme sowie die Sekretionsvorgänge von Entero-hormonen und damit direkt den Stoffwechsel beeinflussen können (Meisel et al., 1991, Silva und Malcata, 2005).

Peptidfragmente dienen als Mineraltransporter oder können Metallionen binden (FitzGerald, 1998, Kitts, 2005, Hiremath, 2007). Auf Grund ihrer hohen negativen Ladung sind sie relativ resistent gegenüber der gastrointestinalen Proteolyse. Sie bilden lösliche Komplexe mit Calcium, die die Fällung von Calciumphosphat verhindern (Berrocal et al., 1989) und damit die intestinale Absorption und den Verbleib von Calcium im Körper fördern (Meisel und Schlimme, 1990, Séverin und Wenshui, 2005). Dadurch kann die Bioverfügbarkeit von bivalenten Kationen gesichert und damit ein positiver Effekt auf die Knochenstabilität und -wachstum möglich sein. (Erba et al., 2000, Kitts, 2005)

Auch wird den CPP eine remineralisierende Wirkung auf den Zahnschmelz zugesagt, die sich antikariogen auswirkt (Fitzgerald, 1998, Nongonierma, 2010). Der Einsatz in Süßwaren (Hiremath, 2007) und in Hackfleisch (Daz, 2004) wurde bereits getestet. Da bei der Schmelzkäseherstellung der Ionenaustausch die Hauptaufgabe der Schmelzsalze ist, ist es vielleicht möglich, deren Konzentration durch den Austausch von CPP zu reduzieren bzw. zu ersetzen.

2.8. Rheologie und Rheometrie

Rheologie ist seit 1929 eine eigenständige Disziplin der Physik und ist nach Bingham „die Lehre der Deformation und des Fließens von Materie“ (Mezger, 2006). Daher befassen sich rheologische Untersuchungen nicht nur mit dem Fließverhalten von Flüssigkeiten, sondern auch mit dem Deformationsverhalten von Festkörpern. Der Zusammenhang besteht darin, dass durch Scherkräfte⁵ verursachte Deformationen bei vielen Substanzen zum Fließen führen.

Alle Auswirkungen des rheologischen Scherverhaltens bewegen sich zwischen zwei Extrema, dem Fließen von idealviskosen Flüssigkeiten und dem Verformen von idealelastischen Festkörpern. Doch besitzen Substanzen sowohl viskose als auch elastische Anteile, was als viskoelastisches Verhalten bezeichnet wird. Das Verhalten eines Stoffes hängt dabei nicht nur von seiner Struktur, sondern auch von vielen äußeren Einflüssen wie Art, Höhe und Dauer der Belastung sowie der Belastungstemperatur ab. Weitere Parameter sind die Konzentration, der Umgebungsdruck und der pH-Wert (Weipert et al, 1993).

Mit der Messung und der Erfassung der rheologischen Daten beschäftigt sich die **Rheometrie**. Hierbei werden die Messgeräte und -systeme sowie die Mess- und Auswertungsmethoden näher untersucht. Die Versuchsdurchführungen differieren hierbei in der Intensität und der Art der Beanspruchung der Substanzen. Unterschieden wird im Allgemeinen zwischen Rotations- und Oszillationsrheometern, mit denen zerstörende und zerstörungsfreie Messungen sowie scherende, komprimierende oder oszillierende Messungen durchgeführt werden können (Mezger, 2006).

⁵Als Scherkraft wird die Kraft bezeichnet, deren Richtungsvektor parallel zu der Fläche wirkt, auf die die Kraft ausgeübt wird. (Figura,2004)

Tabelle 4.21 zeigt eine Übersicht über die vier verschiedenen Fließ- bzw. Deformationsverhalten, die mit physikalischen Gesetzmäßigkeiten einher gehen.

Tab. 2.4.: Überblick über die unterschiedlichen Fließ- bzw. Deformationsverhalten (Mezger, 2006)

Flüssigkeiten		Festkörper	
(ideal-) viskoses Fließverhalten	viskoelastisches Fließverhalten	viskoelastisches Deformationsverhalten	(ideal-) elastisches Deformationsverhalten
Gesetz von Newton	Gesetz von Maxwell	Gesetz von Kelvin/Voigt	Gesetz von Hooke
Fließ-/Viskositätskurve	Kriechtest, Relaxationstest, Oszillationstest		

2.8.1. Messung im Oszillationsmodus

Gemessen werden die viskoelastischen Eigenschaften mit unterschiedlichen Analyseverfahren. In dieser Arbeit wird aber nur auf die Theorie der Oszillationsversuche eingegangen.

Rheometer können im Rotations- oder im Oszillationsmodus betrieben werden. Häufig wird hierfür das Platte-Platte- oder das Kegel-Platte-System verwendet. Der Vorteil bei oszillierenden Messungen liegt darin, dass gleichzeitig viskose und elastische Stoffeigenschaften beurteilt werden können. Doch dürfen dabei nicht zu große Scheramplituden verwendet werden, um eine zerstörungsfreie Messung zu gewährleisten. Bei den meisten Rheometertypen wird diese Schwingungsamplitude vom Messkörper aufgebracht, was als Searle-Prinzip bezeichnet wird. Nur bei wenigen Gerätetypen oszilliert die untere Platte des

2. Theoretischer Hintergrund

Messsystems. Zur Erklärung des Oszillationsversuches wird das Zwei-Platten-Modell zu Rate gezogen (siehe Abbildung 4.16).

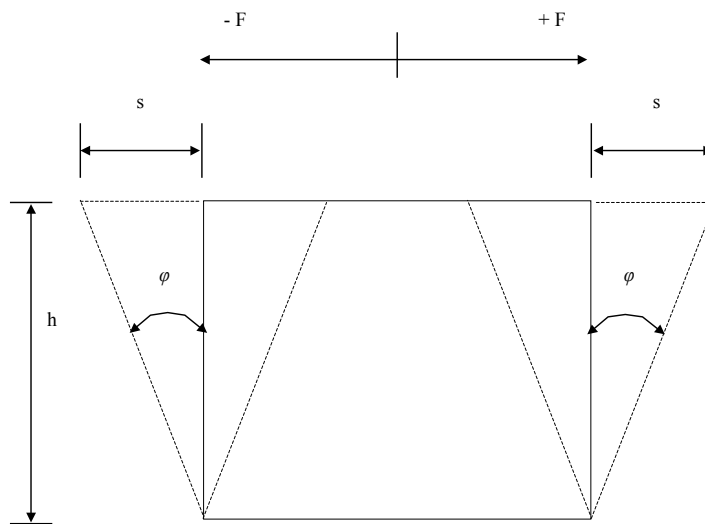


Abb. 2.7.: Scherkraft, Auslenkung und Auslenkwinkel der Messprobe im Scherspalt h bei Oszillation. Die obere Platte ist beweglich, die untere Platte fixiert. Dazwischen befindet sich die Probe. (eigene Darstellung nach Mezger, 2006)

Die Schwingung des Messzylinders (obere Platte) wird durch ein drehendes Rad angeregt. An diesem ist eine Schubstange befestigt, die am anderen Ende mit der unteren Platte des Messsystems verbunden ist. Dreht sich das Antriebsrad, so wird durch die (Scher-)Kraft $\pm F$ die obere Platte mit der Fläche A bewegt. Die untere Platte ist dabei unbeweglich. Der Drehwinkel beträgt maximal 360° . Die Messsubstanz, die sich zwischen den beiden Platten befindet, wird durch die Bewegung geschert. Doch muss gewährleistet sein, dass die Probe nicht verrutschen kann und homogen im Messspalt (Plattenabstand h) verformt wird. Die auftretende Schubspannung wird dabei durch $\pm \tau [Pa] = \pm F / A$ und die Deformation durch $\pm \gamma = \pm s / h = \pm \tan \varphi$ beschrieben.

Nach Vorgabe einer sinusförmigen Deformationsschwingung $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ folgt die ebenfalls oszillierende, aber um den Phasenwinkel oder Verlustwinkel δ verschobene Schubspannungsantwort. Die zeitliche Ableitung der Deformationskurve wird Schergeschwindigkeit oder Scherrate genannt und stellt die dazugehörige Kosinus-Funktion dar.

$$\begin{aligned}\gamma'(t) &= \gamma_0 \times \omega \times \cos \omega t = \gamma_0' \cos \omega t \\ &\text{oder} \\ \gamma'(t) &= \gamma_0' \sin (\omega t + 90)\end{aligned}$$

γ_0' = Deformationsamplitude [%] und ω = Kreisfrequenz [1/s]

Nach dem Hooke'schen Gesetz gilt für ideal viskose Substanzen: $\tau = G^* \times \gamma$ mit dem komplexen **Schubmodul** G^* . Er ist ausschlaggebend für den Widerstand der Messprobe gegenüber der Verformung. Bei einer sinusförmigen, oszillierenden Deformation zeigt ideal elastisches Material eine zur Deformation proportionale Schubspannung. Nach dem Hooke'schen Gesetz (s.o.) ist die Schubspannung und das Schergefälle bei den Drehwinkeln 0° und 180° des Rades Null, da sich die obere Platte in Nullposition befindet. Die Schergeschwindigkeit ist an dieser Stelle maximal. Bei den Winkeln 90° bzw. 270° ist dies genau umgekehrt. Dort befindet sich die obere Platte in ihrer maximalen Auslenkung und die Geschwindigkeit ist gleich Null, da sich die Bewegungsrichtung umkehrt. Wenn die Probe intakt bleibt, hat sie einen konstanten Schubmodul und damit hat die Schubspannungskurve einen proportionalen Verlauf zur Deformationskurve, was als "in Phase" bezeichnet wird. Reinviskose Fluide zeigen dahingegen eine um 90° zur Deformation verschobene Schubspannungsverlauf, da im linear-viskoelastischen Bereich nach Newton $\tau(t) = \eta^* \times \gamma'(t)$ gilt. Die Schubspannungskurve ist deshalb stets in Phase mit dem abgeleiteten Schergeschwindigkeitsverlauf. Das bedeutet, dass beide Kurven synchron als Kosinuskurve verlaufen, wenn die Ausgangsschergeschwindigkeit sinusförmig verläuft.

2. Theoretischer Hintergrund

Viskoelastische Stoffeigenschaften führen je nach Grad der Elastizität zu einer Verschiebung des Winkels innerhalb der Extrema. Abbildung 3.5 zeigt diese Phasenverschiebung schematisch. Die Ermittlung der Phasenverschiebung δ zeigt bei oszillierender Beanspruchung eine aussagekräftige Charakterisierung viskoelastischer Materialien.

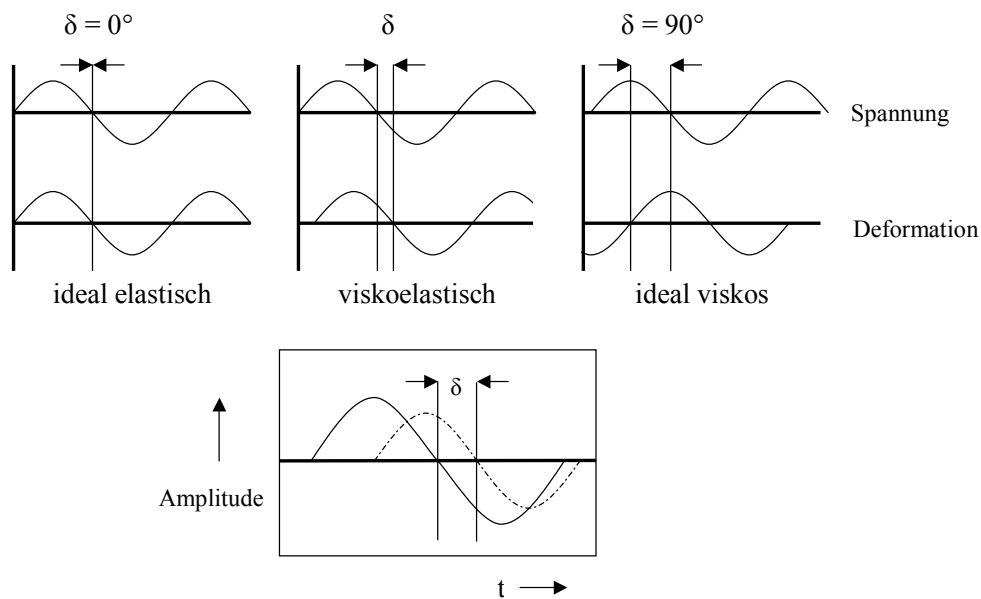


Abb. 2.8.: Phasenverschiebung bei oszillierender Scherbelastung (oben); Phasenverschiebung zwischen Deformation (gestrichelte Kurve) und Schubspannung (durchgehende Kurve) (unten) (eigene Darstellung nach Mezger, 2006)

Durch die Verwendung des komplexen Schubmoduls ist es ebenfalls möglich, die viskosen und elastischen Anteile einer Probe zu kennzeichnen. Er besteht aus einer Funktion aus Verlust (G'')- und Speichermodul (G') und hat die Formel $G^* = G' + i G''$.

Wird das Hooke'sche Gesetz erneut angewendet, so hängt G^* auch von folgender Gleichung ab: $G^* = \tau(t) / \gamma(t)$, d.h. dass der komplexe Schubmodul zu-

sätzlich durch das Verhältnis zwischen der sinusförmigen Schubmodulfunktion [Pa] und der sinusförmigen Schergeschwindigkeitsfunktion [%] charakterisiert wird. Aus diesen Gesetzmäßigkeiten resultieren die folgenden drei weiteren wichtigen Kenngrößen:

Der **Speichermodul** $G' = \tau / \gamma \times \cos \delta$ [Pa]

gilt als Maß für die während des Scherprozesses in der Probe gespeicherten Deformationsenergie. Nach Entlastung der Probe steht diese wieder vollständig zur Verfügung, was die vorherige Deformation vollkommen ausgleicht. Dies wird als reversibles Deformationsverhalten bezeichnet. Durch G' wird demnach das elastische Verhalten einer Substanz dargestellt.

Der **Verlustmodul** $G'' = \tau / \gamma \times \sin \delta$ [Pa]

ist der Parameter für die während des Scherprozesses in der Messprobe verbrauchten, in die Umgebung abgegebenen oder zur Veränderung der Probenstruktur aufgebrauchten Deformationsenergie. Die Energie steht danach der Substanz nicht mehr zur Verfügung. Somit repräsentiert der Verlustmodul die viskosen Eigenschaften einer Probe.

Als weiteres Kriterium wird noch der **Verlustfaktor** $\tan \delta = G'' / G'$ [1] hinzugezogen.

Berechnet wird er als Quotient der verlorenen und gespeicherten Deformationsenergie, entspricht also dem Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil. Der Verlustwinkel δ kann dann daraus ermittelt werden.

Ist ein Körper vollkommen elastisch, dann ist der Verlustmodul $G'' = 0$ Pa und damit der Verlustwinkel ebenfalls. Besitzt eine Messprobe aber vollständig viskose Eigenschaften, so ist der Speichermodul $G' = 0$ Pa und damit der Verlustfaktor unendlich groß, das zu einem Verlustwinkel von 90° führt. Wenn das viskose und das elastische Verhalten den selben Wert einnehmen, ist $\tan \delta = 1$ bzw. $\delta = 45^\circ$. (Deuritz, 1993, Schramm, 2004, Figura, 2004 und Mezger, 2006)

2. Theoretischer Hintergrund

Tabelle 4.13 zeigt noch einmal zusammenfassend die bei der oszillierenden Messung wichtigen Parameter, die das viskose und elastische Verhalten charakterisieren können und auch in dieser Arbeit angewendet wurden:

Tab. 2.5.: Zusammenfassende Übersicht über das viskose und elastische Verhalten

ideal-viskoses Fließverhalten	Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit	Verhalten mit gleichgroßem viskosen und elastischen Anteilen	Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers	ideal-elastisches Deformationsverhalten
$\delta = 90^\circ$ bzw. $\tan \delta = \infty$	$G'' > G'$	$\delta = 45^\circ$ bzw. $G' = G''$	$G' > G''$	$\delta = 0^\circ$

3. Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Materialien und Methoden beschrieben, die zur Herstellung und zur chemischen, technologischen und sensorischen Charakterisierung von analogem Blockschmelzkäse und schnittfestem Schmelzkäse eingesetzt worden sind.

3.1. Herstellung von analogem Blockschmelzkäse und Schmelzkäse

Es wurden analoge Blockschmelzkäse mit unterschiedlich, selbstzusammengestellten Schmelzsalzen hergestellt, um den Natrium- und auch den Phosphatgehalt zu senken. Als weitere Proteinquelle und für die gleichzeitige Schmelzsalzreduzierung wurde Kaliumcaseinat ausgewählt. Auch wurden die Rezepte auf Übertragbarkeit auf Blockschmelzkäse überprüft. Dabei wurde ein junger Cheddar als Käserohstoff verwendet. Caseinophosphopeptide und synthetische Milchsatzlösung wurden ebenfalls als möglicher Schmelzsalzersatz getestet. Alle Ergebnisse wurden an Hand einer Standardkäserezeptur verglichen.

3.1.1. Material

Rohstoffe

Zu den verwendeten Rohstoffen, die bei der Herstellung aller Blockschmelzkäse verarbeitet wurden, gehören Wasser, Labcasein, Kaliumcaseinat, Cheddar, Butter, unterschiedlich wirkende Schmelzsalze, eine Proteinmischung mit Caseinophosphopeptiden, synthetische MZL und Citronensäure. Diese Zutaten werden zuerst im Folgenden gesondert betrachtet.

Labcasein

Als Proteinbasis wurde Labcasein eingesetzt. Hierbei handelt es sich um das Labcaseinpulver ALAREN 799 der Firma Fonterra, Neuseeland. Es wird aus pasteurisierter Magermilch mit Hilfe von mikrobiell hergestellten Labenzymen gefertigt. Anschließend wird es unter hygienischen Bedingungen gewaschen, getrocknet und auf eine einheitliche Partikelgröße gebracht (Fonterra, 2007). Zusammengesetzt ist es wie folgt (Tabelle 3.1).

Tab. 3.1.: Zusammensetzung des Labcaseins (Fonterra, 2007)

Inhaltsstoffe	g/100 g
Protein	83,7
Wasser	9,7
Fett	0,5
Kohlenhydrate	0,1
Asche	8,3
Calcium	2,9

3.1. Herstellung von analogem Blockschmelzkäse und Schmelzkäse

Kaliumcaseinat

Das weiß-gelbliche Kaliumcaseinat wurde mit Hilfe von Säurefällung und anschließender Neutralisierung mit Kaliumhydroxid bei der Bayerischen Milchindustrie eG, Landshut, hergestellt. Die genaue Zusammensetzung liefert Tabelle 3.2.

Tab. 3.2.: Zusammensetzung des Kaliumcaseinats (Bayerische Milchindustrie, 2009)

Inhaltsstoffe	g/100 g
Protein	88,0
Wasser	6,0
Fett	1,5
Kohlenhydrate	0,2
Asche	4,5

Cheddar

Zur Herstellung von Schmelzkäse wird Chester der Milchwerke Hawangen verwendet. Dieser ist, wie in Tabelle 3.3 zu sehen, folgendermaßen zusammengesetzt.

Tab. 3.3.: Zusammensetzung des Chesters (Milchwerke Hawangen, 2009)

Inhaltsstoffe	g/100 g
Protein	24,2
Fett in Tr.	52,6
Asche	3,3
Calcium	0,8
NaCl	1,8

3. Material und Methoden

Butter

Als Fettkomponente wurde mildgesäuerte Butter eingesetzt. Diese hat einen Fettgehalt von $\geq 82\%$ und einen fettfreie Trockenmasse von 2% .

Wasser

Trinkwasser ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), Kondensatmenge des zugeführten Dampfes und Citronensäurelösung machen den Wassergehalt im Endprodukt aus. Das Labcasein und die Butter liefern ebenfalls einen kleinen Anteil.

Citronensäure

Für die 10% -ige Citronensäure werden 100 g Citronensäuremonohydrat $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{ H}_2\text{O}$, $M = 210,14\text{ g/mol}$, Merck, Darmstadt, in 900 g destilliertem Wasser aufgelöst.

Schmelzsalze

Die Schmelzsalzrohstoffe wurden von der Firma BK Giulini GmbH, Ladenburg, gestellt und selbst in verschiedenen Kombinationen angemischt. Es wurde darauf geachtet, dass die Prozessbedingungen, die Trockenmasse, der pH-Wert und der P_2O_5 -Gehalt aller Proben gleich blieb, um diese anschließend besser mit einem Standardkäse vergleichen zu können. In der Tabelle 3.4 sind alle verwendeten Schmelzsalze zum Überblick abgetragen.

Die beiden Natriumpolyphosphate sind unterschiedlich zusammengesetzt und haben daher verschiedene Auswirkungen auf die technofunktionellen Eigenschaften von Schmelzkäse. Tabelle 3.5 fasst die Analysewerte zusammen.

Tab. 3.4.: Übersicht über die verwendeten Schmelzsalze (n = Anzahl der Phosphatgruppen)

Salz	Summenformel	E-Nr.	Mol-Gew. (g/mol)	P ₂ O ₅ -Gehalt (%)	Na/K-Gehalt (%)	pH-Wert (1 % Lsg.)
SP1	$(NaPO_3)_n \times H_3PO_4$	452	n x 101,9 + 82,0	69,8	21,7	3,9
SP2	$(NaPO_3)_n$	452	n x 101,9	68,5	22,5	6,6
MK	KH_2PO_4	340	136,1	52,2	28,7	4,5
DK	K_2HPO_4	340	174,2	40,8	44,9	8,9
TK	K_3PO_4	340	212,3	33,4	55,2	11,8
SC	$Na_3C_6H_5O_7 \times 2H_2O$	331	294,1	-	23,5	8,6
PC	$K_3C_6H_5O_7 \times H_2O$	332	324,4	-	36,7	7,3

Tab. 3.5.: Zusammensetzung der Natriumpolyphosphate aus verschiedenen P-Kettenlängen

Schmelzsatz	Kettenlänge	%
SP1	P1-10	6,6
	P11-P50	39,8
	cyclische	6,3
	>50	47,2
SP2	P1-10	12,8
	P11-P50	35,3
	cyclische	6,7
	>50	35,3

3. Material und Methoden

Caseinophosphopeptide

LACPRODAN DI-2021® (Arla, Dänemark) ist ein sprühgetrocknetes Peptid-Pulver welches durch enzymatische Hydrolyse und anschließende Entbitterung und Aufkonzentrierung hergestellt wird. Es enthält dann einen Caseinophosphopeptidgehalt von 20,5 % . Die genaue Zusammensetzung liefert Tabelle 3.6.

Tab. 3.6.: Zusammensetzung des Lacprodan DI-2021® (Arla, 2010)

Inhaltsstoffe	g/100 g
Protein	94,5
Wasser	6
Fett	1,0
Kohlenhydrate	0,3
Asche	5,3
Calcium	0,1

3.1. Herstellung von analogem Blockschmelzkäse und Schmelzkäse

Calciumreduzierte synthetische Milchsatzlösung

Die Trockenmischung der unten genannten Salze wird in 975 ml destilliertem Wasser für 30 min aufgelöst. Der pH-Wert mit 1,5 N KOH auf 6,6 eingestellt und anschließend auf 1 Liter aufgefüllt. 25-125 ml der Lösung wird bei gleichzeitiger Schmelzsatzreduzierung hinzugegeben. Die Zugabe von Wasser zur Rezeptur wird an die Milchsatzlösung angepasst. Bei dieser Milchsatzlösung ist der Calciumgehalt auf 10 % reduziert.

Tab. 3.7.: Zusammensetzung der calciumreduzierten, synthetischen Milchsatzlösung

Salz	g/100 g
KH_2PO_4	1,580
$\text{K}_3\text{Citrat} \times \text{H}_2\text{O}$	0,508
$\text{Na}_3\text{Citrat} \times 5\text{H}_2\text{O}$	6,360
K_2SO_4	0,180
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,132
$\text{Mg}_3\text{Citrat} \times \text{H}_2\text{O}$	0,502
K_2CO_3	0,300
KCl	1,078
Gesamt	10,640

Geräte und Anlagen

Schmelzkutter

Alle Blockschmelzkäsetypen wurden in einem Schmelzkutter UM/SK5 der Firma Stephan Machinery GmbH, Hameln, hergestellt. Der Aufbau des Kutters ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Mit Hilfe des Transportflügels und des Messers (Arbeitseinsatzes) werden die Rohstoffe bei geschlossenem Deckel zerkleinert und durchmischt. Über direkte Dampfinjektion wird die Masse anschließend geschmolzen.

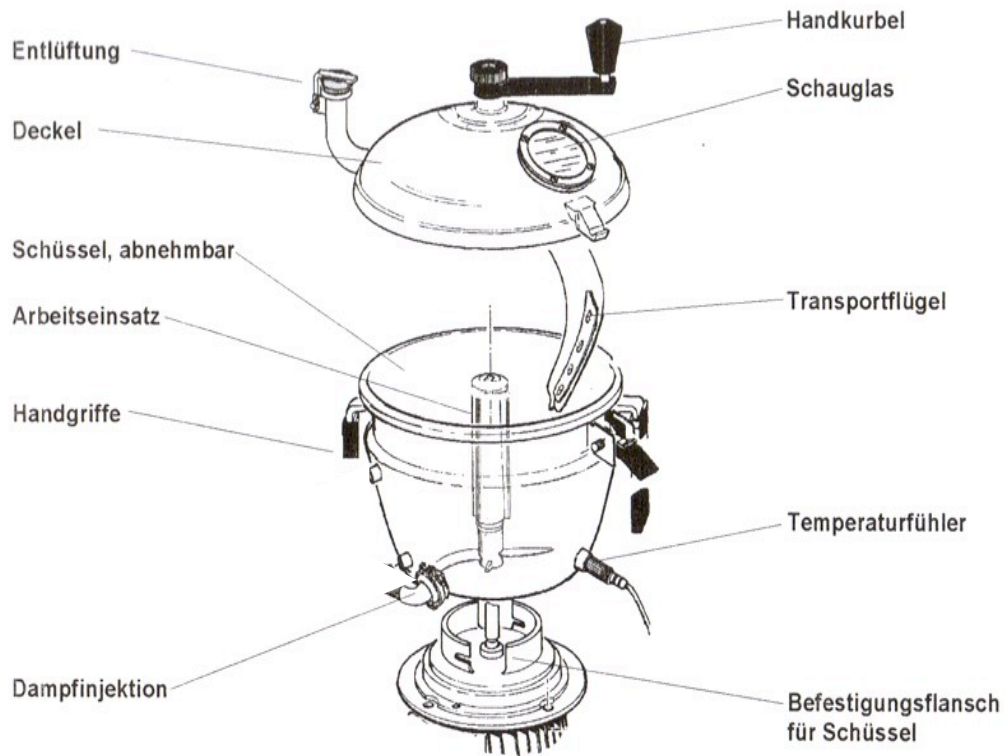


Abb. 3.1.: Graphische Darstellung eines Schmelzkutters (Stephan Machinery GmbH, 2010)

3.1. Herstellung von analogem Blockschmelzkäse und Schmelzkäse

Formen und Folien

Das Schmelzprodukt wurde in Aluminiumformen (Maße B/H/T: 128/67/65 mm) gefüllt, die vorher mit Wachspapier der Firma BK Giulini GmbH, Ladenburg, ausgelegt worden waren. Die überstehende Folie wurde zum Verschließen der Käse genutzt, indem sie übereinander mit Hilfe eines passenden Stempels an den Käse gedrückt wurde. Auf diese Weise verklebte der integrierte Kleber die Folie und gleichzeitig entstand eine glatte, gleichmäßige Oberfläche.

3.1.2. Herstellungsprozess

Die Blockschmelzkäse wurden mit unterschiedlichen Salzen jeweils in einer Charge von 1700 g hergestellt und in drei Aluminiumformen mit vorher ausgelegtem Wachspapier und einem Fassungsvermögen von ca. 500 g abgefüllt. Die verschiedenen Analog-Schmelzkäse wurden bis zu viermal hergestellt, um statistisch gesicherte Daten zu erhalten. Nach der Entwicklung eines geeigneten Prozessverlaufes in Vorversuchen wurden zur Herstellung eines Standard-schmelzkäses alle Zutaten außer dem Schmelzsalz in den vorgewärmten Kutter gegeben. Dann erfolgte ein Vormischen der Zutaten ohne Dampfzugabe für jeweils eine Minute bei 500 und bei 900 Umdrehungen pro Minute (Upm). Darauf wurde bis zu einer Temperatur von ca. 73,5 °C bei 900 Upm der Direktampf zugeschaltet. Danach wurde bei 900 Upm ohne Dampfzugabe für 30 Sekunden weitergerührt. Anschließend wurde das jeweilige Schmelzsalz oder Caseinophosphopeptidgemisch zugegeben und bei 900 Upm für 2 Minuten untergemischt. Dadurch bildete sich die typische pizzateigartige Struktur aus. Nach der Heißabfüllung wurde der Käse sofort in einem Eiswasserbad für ca. eine halbe Stunde abgekühlt und anschließend bei 5 °C im Kühlraum gelagert. Das Endprodukt sollte dann einen Fettgehalt in der Trockenmasse von ca. 50 %, eine Trockenmasse von ca. 51 % und einen pH-Wert zwischen 6,0 und 6,2 aufweisen. Ein Fließschema (Abbildung 3.2) zum genauen Herstellungsablauf ist auf Seite 49 zu finden. Bei den anderen Schmelzkäsen wurden unterschiedliche Schmelzsalzrohstoffe zusammengemischt und in verschiedener Konzentration hinzugegeben. Es wurde darauf geachtet, den P₂O₅-Gehalt im Endprodukt konstant zu halten. Erhöhte Schmelzsalzmengen wurden durch entsprechende Verringerung der Wassermenge ausgeglichen.

3.1. Herstellung von analogem Blockschmelzkäse und Schmelzkäse

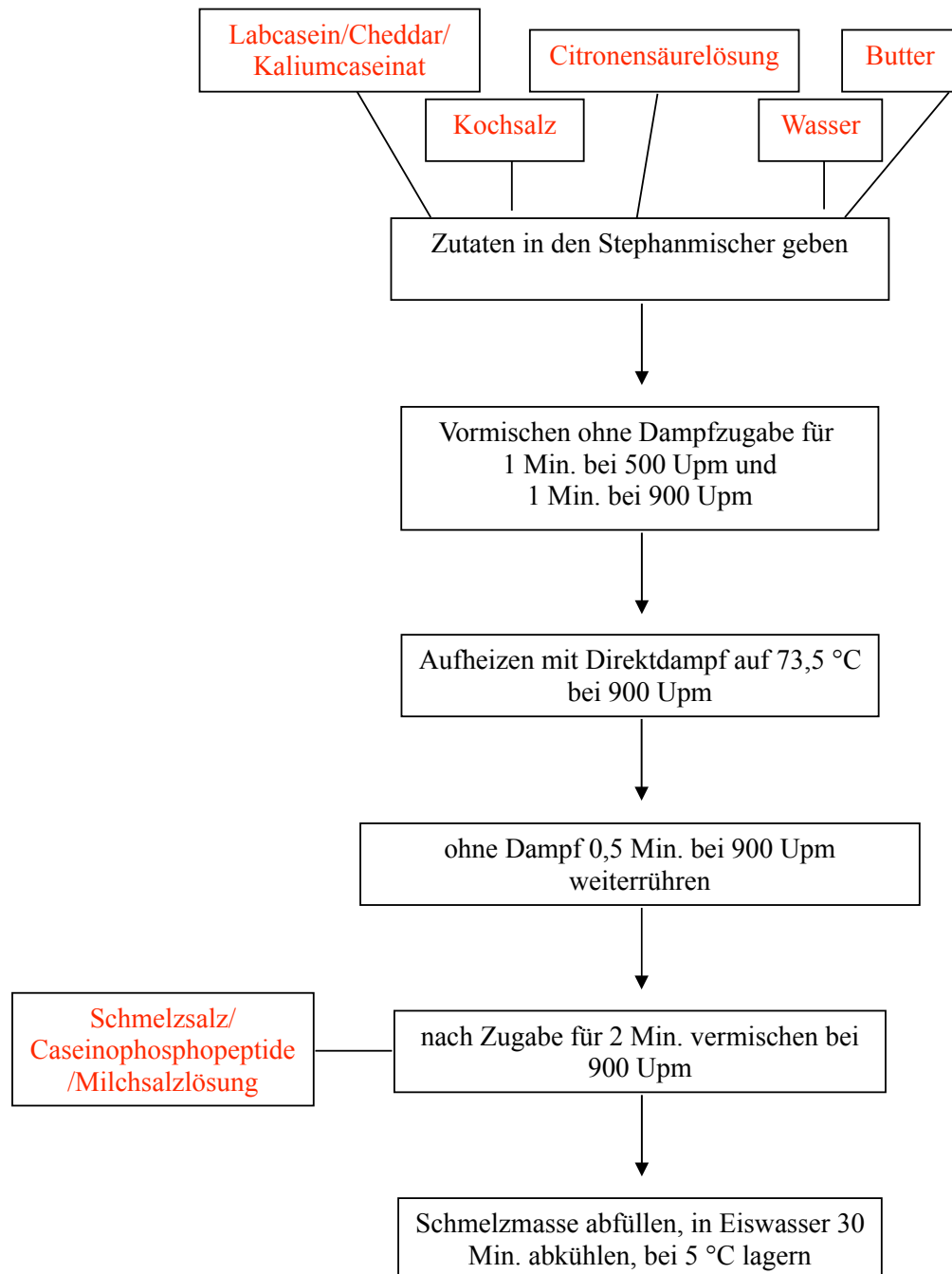


Abb. 3.2.: In Vorversuchen entwickeltes Fließschema zur Blockschmelzkäseherstellung

3.2. Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der Proben

Die Charakterisierung der Blockschmelzkäse (BSK) erfolgte nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten Kaltlagerung bei $5 \pm 1^\circ\text{C}$, um nicht nur die Auswirkung der verschiedenen Agenzien, sondern auch die Texturänderungen über einen langen Zeitraum am Modellsystem zu untersuchen.

BSK mit Kaliumcaseinat und Cheddar wurden nur nach zwei Tagen und vier Wochen untersucht.

3.2.1. Trockenmasse und pH-Wert

Material

Für die Bestimmung der pH-Werte wurde ein pH-Meter (WTW, Microprozessor pH Meter, pH 196, Weilheim) und eine Einstechelektrode (WTW, pH-Electrode, SenTixSp) eingesetzt.

Methode

Die pH-Werte wurden mit Hilfe einer Einstechelektrode direkt im Käseblock bei 20°C ermittelt.

Für die Bestimmung der Trockenmasse wurde die Folienmethode nach VDLU-FA C 35.4 angewendet (N.N., 2003).

3.2.2. Wiederschmelzbarkeit

Wiederschmelzbarkeit ist ein Qualitätskriterium für die Anwendung des Blockschmelzkäses. Sie liefert ein quantitatives Maß für die Schmelzfähigkeit der untersuchten Probe (Flächenkennzahl). Die Wiederschmelzbarkeit wurde modifiziert nach Stenz et al., 2006, durchgeführt. Die Flächenkennzahl wird dabei aus der Gesamtfläche nach der Erhitzung durch Subtraktion der Ausgangsfläche berechnet. Ein errechneter Wert von „Null“ sagt dann aus, dass während der Erhitzung keine Flächenänderung stattgefunden hat. Der Käse ist also nicht schmelzbar. Der Variationskoeffizient der Methode lag dabei bei 3,1 %.

Material

Aufschneidemaschine, ein Metallausstecher mit 40 mm Innendurchmesser und Petrischalen mit Deckel aus Glas (Durchmesser 120 mm, Höhe 20 mm)

Methode

Zuerst wurde der Trockenschrank auf 220 °C bei Umluft vorgeheizt. Dann wurde aus dem Blockschmelzkäse mittels der Aufschneidemaschine eine Scheibe von 7 mm Dicke geschnitten, woraus mit Hilfe des Ausstechers eine kreisrunde Scheibe von 40 mm Durchmesser ausgestochen wurde. Die Käsescheibe wurde mittig in eine Petrischale platziert und mit dem Deckel verschlossen. Die Probe wurde nun für 7 Minuten bei 220 °C erhitzt. Auf Grund der späteren Verwendung der analogen Blockschmelzkäse z.B. auf Pizza oder zum Gratineieren wurden diese Parameter festgesetzt, da sie typischen Empfehlungen beim Aufbacken von Pizza sind.

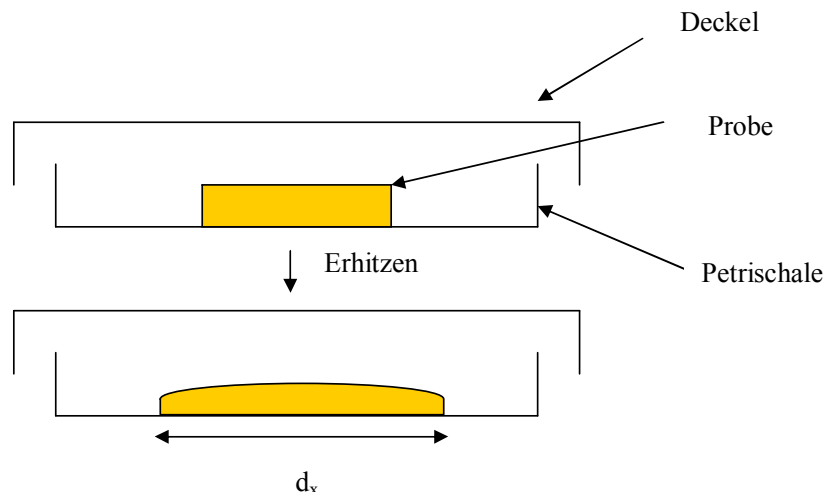


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung der Methode zur Wiederschmelzbarkeitsbestimmung

Im Anschluss wird die Probe ohne Deckel abgekühlt und zeichnete ihre Umrisse auf Papier nach (Testaufbau Abb. 3.3). Ein selbstgeschriebenes Computerprogramm wurde zur Flächenberechnung herangezogen. Der Test wurde als Doppelbestimmung durchgeführt. Der Mittelwert der beiden Untersuchungen subtrahiert mit der Ausgangsfläche ($12,57 \text{ cm}^2$) bildete die Flächenauskenzahl. (Stenz et al., 2006)

3.2.3. Fettlässigkeit

Ein weiteres wesentliches Qualitätskriterium für die Anwendung geraspelter Blockschmelzkäse während der Erhitzung ist die Fettlässigkeit. Sie wurde nach Stenz et al., 2006, gemessen. Dabei wurde die Fettlässigkeit quantitativ aus der gemessenen Gesamtfläche in Relation zur Ausgangsfläche ermittelt. Der Variationskoeffizient der Methode lag bei 6,2 %.

Material

Zum Zerkleinern der Proben wird die Moulinette DPA141, Moulinex, Leipzig, herangezogen. Glaspetrischalen mit Deckel (Durchmesser 150 mm, Höhe 30 mm), Rundfilter Nr. 595 (125 mm, Schleicher und Schuell, Dassel) und Edelstahlprobenringe (Innendurchmesser 42 mm, Höhe 25 mm) werden benutzt.

Methode

Der Trockenschrank wurde auf 90 °C bei Umluft vorgeheizt. Währenddessen wurde der Boden der Petrischale mit dem Rundfilter ausgelegt. Es wurde anschließend der Probenring zentriert aufgestellt. Dann wurde ein Stück des jeweiligen Schmelzkäses mit Hilfe der Moulinette zerkleinert. Es wurden genau $5,00 \text{ g} \pm 0,02 \text{ g}$ der Käseraspeln in den Ring eingewogen, die Petrischale mit dem Deckel verschlossen und für 20 Minuten bei 90 °C erhitzt. Diese Erwärmungszeit und Temperaturangabe finden sich bei den rheologischen Untersuchungen wieder.

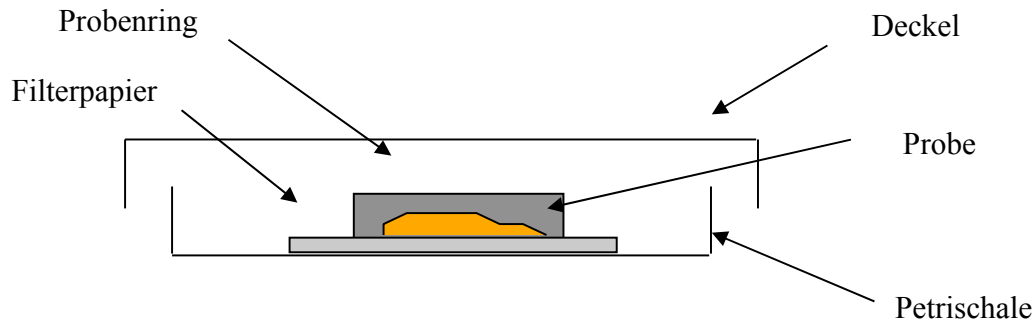


Abb. 3.4.: Schematische Darstellung der Methode zur Fettlässigkeitsbestimmung

Mit Hilfe des Probenringes wurde die schmelzende Käsemasse zurückgehalten und nur das sich lösende Fett konnte sich ausbreiten (Testaufbau Abb. 3.4). Im Anschluss folgte eine 10-minütige Abkühlung mit geöffnetem Deckel bei Raumtemperatur, bevor die Fläche des sich auf dem Papier abzeichnenden Fettes mit einem Stift umrandet wurde. Die Gesamtfläche des von Fett durchzogenen Filterpapiers wurde mit Hilfe des selbstgeschriebenen Computerprogramms bestimmt. Die Ausgangsfläche von $13,85 \text{ cm}^2$ wurde anschließend von der Gesamtfläche, die für jeden Käse aus zwei Versuchen gemittelt wurde, subtrahiert. (Stenz et al., 2006)

3.2.4. Rheologische Untersuchungen

Die Untersuchungen erfolgten im Oszillationsmodus. Die besonders aussagekräftigen Werte δ_{max} (°), $T\delta_{max}$ (°C) und $T45^\circ$ (°C) wurden zur Charakterisierung verwendet. Sie waren gleichzeitig auch gut reproduzierbar (VarK = 1,2 %, VarK = 1,7 % und VarK = 0,2 %)

Material

Das Oszillationsrheometer UDS 200 der Firma Physica, Ostfildern, wurde mit dem Messkörper MP 31 (Durchmesser 50 mm) ausgestattet

Zur Vorbereitung der Proben wurden ein Edelstahlzylinder (48 mm), Standrahmen, Unterlegscheiben aus Kunststoff (Höhe 3,5 mm), Drahtschneider und Plastikpetrischalen mit Deckel benötigt (Abbildung 3.5).

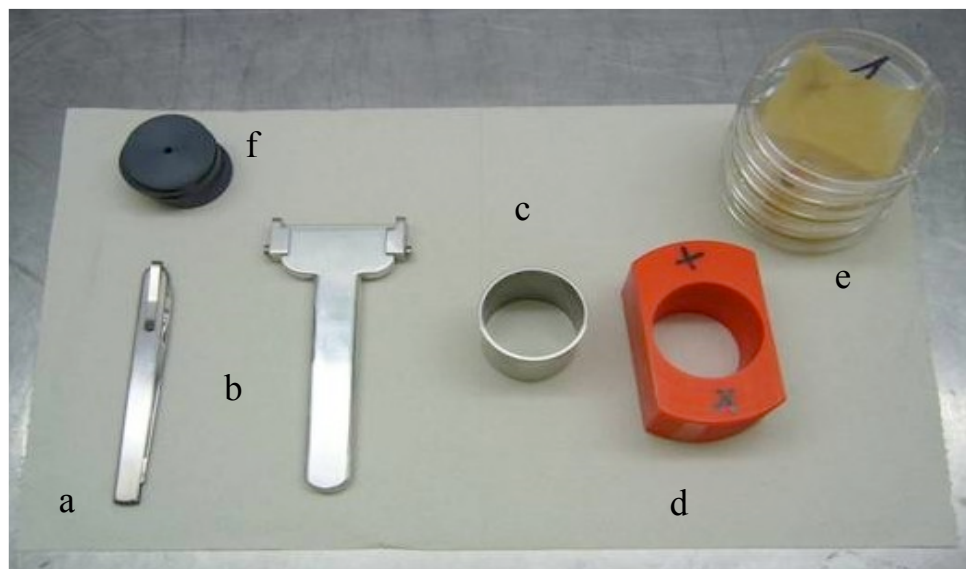


Abb. 3.5.: Material für rheologische Untersuchungen
(a Messer, b Drahtschneider, c Ausstechform, d Standrahmen,
e Petrischalen, f Unterlegscheiben)

Methode

Vorbereitung der Probe

Um die Käsescheiben für die Untersuchungen am Rheometer geometrisch zu standardisieren, wurde aus jedem Blockschmelzkäse mit Hilfe der zylindrischen Ausstechform aus Edelstahl eine Probe ausgestochen. Der nun mit Käse gefüllte Ausstecher wurde in den Standrahmen gestellt, um ein sicheres Schneiden zu gewährleisten. Der überstehende Käse wurde abgeschnitten und die erste Unterlegscheibe darunter gelegt. Mit einem passgenauen Drahtschneider wurden nun sechs Käsescheiben durch immer wieder erneutes Unterlegen von Kunststoffscheiben abgeschnitten. Diese wurden in vorher gewogene Petrischalen mit Deckel gelegt. Mittels Rückwaage wurde das jeweilige Gewicht der Käsescheibe bestimmt. Da jeder Käse als Doppelbestimmung im Rheometer untersucht wurde, wurden die zwei Scheiben mit gut übereinstimmendem Gewicht für die Charakterisierung ausgewählt.

Durchführung

Als Messsystem wurde das Searle-Prinzip gewählt, bei dem die obere Messplatte oszilliert, wohingegen die untere stationär bleibt. Die beiden Platten sind dabei planparallel zueinander ausgerichtet. Über den Rotor kann auf die obere Platte eine Vorgabegröße aufgebracht und gleichzeitig die resultierenden Größen gemessen werden. Mit Hilfe der stationären Platte werden die Proben über ein Peltierelement auf einfache Weise temperiert.

Die Untersuchungen wurden im Temperatur-Test-Verfahren durchgeführt. Bei dieser Oszillationsvariante wurden die Frequenz und die Amplitude der Schwingung konstant gehalten, die Temperatur aber stetig im Zeitverlauf erhöht. Die standardisierte Käseprobe (Durchmesser: 48 mm, Höhe: 3,5 mm) wurde auf die untere Platte zentriert aufgelegt. Die obere Messplatte (MP 31) wurde bis auf einen Messspalt von 3,5 mm heruntergefahren. Dabei wurde der Käse mit ≤ 10 N komprimiert, um ein Verschieben der Probe zu verhindern und damit eine gleichmäßige Beanspruchung der Probe zu gewährleisten. Der Probenrand

3.2. Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der Proben

wurde anschließend mit 0,5 ml Maschinenöl gegen das Austrocknen benetzt (siehe Abbildung 3.6). Die obere Messplatte oszillierte zuerst mit einer Kreisfrequenz von 1 s^{-1} und einer Deformation von 1 % für 2,5 Minuten, um sich einzuschwingen. Danach wurde die Temperatur kontinuierlich jede Minute um 4 °C von 20 °C auf 90 °C erhöht. Die Messdauer betrug somit 19,5 Minuten pro Probe.

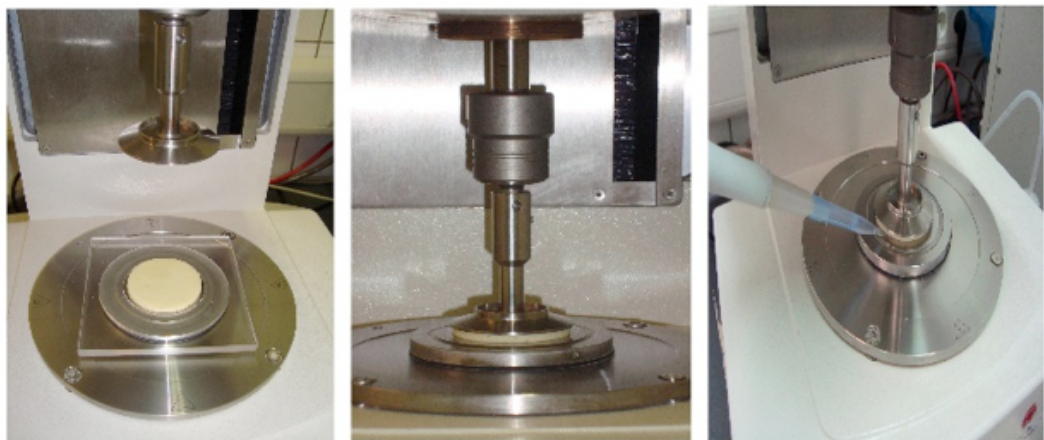


Abb. 3.6.: Probenvorbereitung für die rheometrischen Untersuchungen

Zur Auswertung wurden die Mittelwerte von markanten Messpunkten ausgewählt. Der maximale Verlustwinkel δ_{max} mit dessen Temperatur $T\delta_{max}$ und auch die Temperatur beim Winkel von 45 ° ($T45 \text{ °}$) wurden hinzugezogen, da hier die elastischen und viskosen Anteile der Messprobe gleich groß sind. Mit Abbildung 3.7 ist ein Schmelzdiagramm als Beispiel dargestellt, in dem die oben genannten Referenzdaten abgelesen werden können.

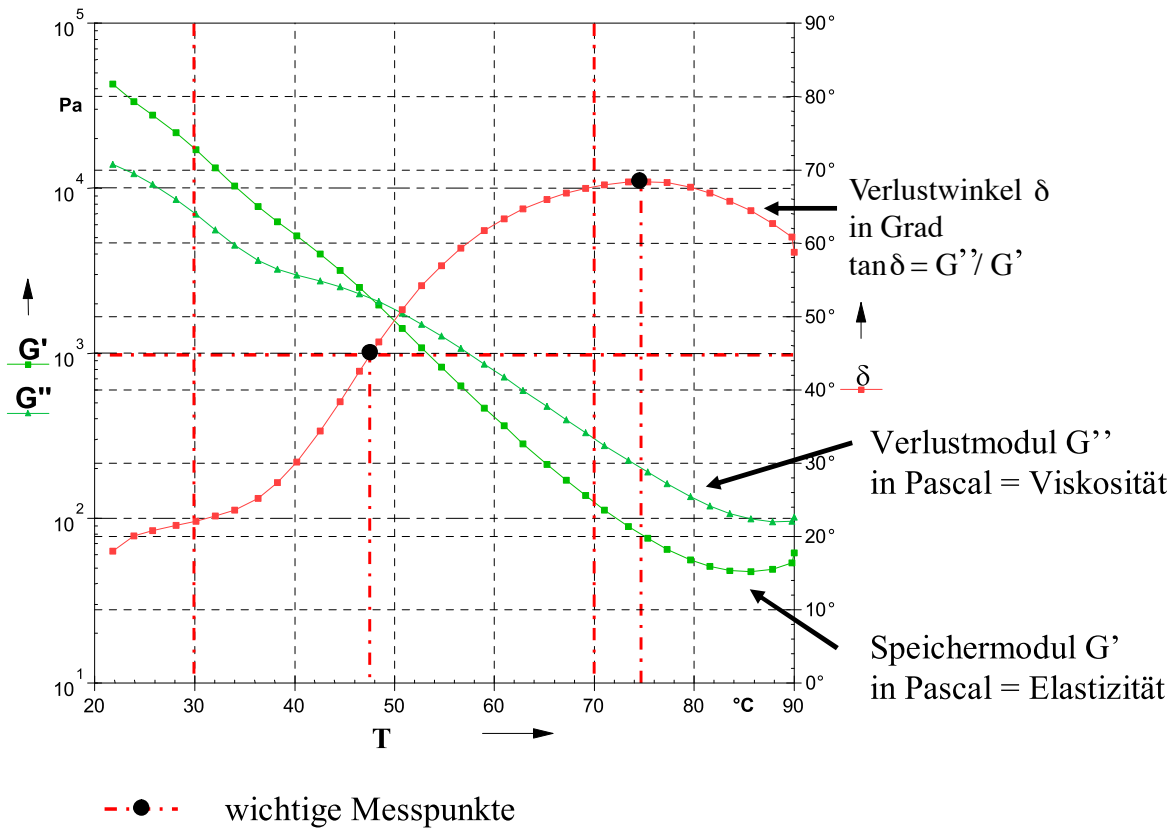


Abb. 3.7.: Übersichtsdiagramm der Parameter zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften
 (x-Achse: Temperatur in °C, y1-Achse: Elastizität und Viskosität in Pascal, y2-Achse Verlustwinkel in °)

3.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Um Einblicke in die Mikrostruktur der Käseproben zu erhalten, wurde der Standardkäse ausgewählt und elektronenmikroskopisch untersucht.

Material

Zur Vorbereitung der Probe wurde 60 %iges Glycerin, Goldträger, Freon 22 und Flüssigstickstoff verwendet. Nach dem Anwenden der Gefrierbruchtechnik (Gefrierbruchpräparationsanlage BAF 400, Bal-Tec AG, Liechtenstein) wird zur Replikatherstellung destilliertes Wasser, Chlorbleichlauge und Azeton benutzt. Anschließend erfolgt die Transmissionselektronenmikroskopie im Tecnai 10 (FEI, Niederlande).

Methode

Für die Herstellung der Präparate wurden 1 mm³ Stückchen mit Glycerin in einer Petrischale benetzt und für eine Stunde so belassen. Dieser Arbeitsschritt ist notwendig, um die Proben vor Gefrierschäden zu schützen. Anschließend wurden die Proben auf Goldträger aufgebracht und durch Eintauchen in Freon 22 (-160 °C) gefrierfixiert, und in Flüssigstickstoff bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt. Drei Proben wurden in die Vakuumkammer der Gefrierbruchanlage gesetzt und befestigt. Die Kammer wurde geschlossen und ein Hochvakuum aufgebaut. Bei einer Temperatur von -120 °C wurden die Proben entlang ihrer inneren Struktur gebrochen. Damit die freigelegten Details einer elektronenmikroskopischen Untersuchung zugeführt werden konnten, wurde von der Oberfläche ein Abdruck erstellt. Mittels Schrägbeschattung von 45 ° wurde zuerst Platin-Kohlenstoff verdampft, wobei sich eine dünne Schicht auf das Objekt niederschlug. Zur Verstärkung des Abdruckes wurde mit Kohlenstoff (90 °-Winkel) nochmals beschattet. Nach dem Abdampfen wurde die Vakuumanlage belüftet, die Goldträger entnommen und in destilliertes Wasser gegeben. Somit wurde die Abdruckschicht isoliert. Um weitere Kohlenstoff-Platin-Schichten zu entfernen, wurde die Probe 30 Minuten in Chlorbleichlauge, wieder in destilliertes Wasser, dann in Azeton und nochmals in destilliertes Wasser gegeben.

3. Material und Methoden

Anschließend wurde der Abdruck getrocknet und konnte nun für elektronenmikroskopische Untersuchungen verwendet werden. Die Proben wurden im Tecnai 10 bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV untersucht. Durch das Bedampfen der Probe waren verschiedene Schichtdicken entstanden, die unterschiedlich durchlässig für den Elektronenstrahl waren. Hierdurch entstanden Fotos mit unterschiedlichen Grauschattierungen, die die Struktur der Probe widerspiegelten. Repräsentative Objektbereiche wurden bei 6200 bis 15000facher Vergrößerung auf einen Planfilm aufgenommen und entwickelt.

3.2.6. Texturmessungen mit Hilfe der Texturprofilanalyse

Um neben den viskoelastischen Eigenschaften auch die Textur der Blockschmelzkäse instrumentell messen zu können, wurden verschiedene Tests mit dem TA.XT plus (Fa. Stable Micro Systems, GB) durchgeführt. In den folgenden Abschnitten werden die Versuche Kompression und Ziehtest genauer erläutert und die Versuchsdurchführung im Einzelnen beschrieben. Bei allen Versuchen wurde die Kraft gemessen, die nötig war, um verschiedene Stempel in unterschiedlich präparierte Blockschmelzkäseproben hinein- und hinauszufahren.

Bevor die Methode der Texturmessungen vorgestellt wird, soll auf die Reproduzierbarkeit der Untersuchungsmethode eingegangen werden. Die Bedingungen für die zweimalige uniaxiale Kompression und auch der Ziehtest wurden speziell auf die Konsistenz von analogem Blockschmelzkäse abgestimmt.

Das Auswertungsprogramm (Macro) für die Kompression erlaubte die Bestimmung zahlreicher Parameter. Im Rahmen der Texturprofilanalyse konnten aus dem jeweiligen Kraft-Zeit-Diagramm Maximalkräfte, Flächen zwischen der Kurve und Zeitabschnitte erfasst werden. Die Variationskoeffizienten für die Wiederholbarkeit lagen in der Mehrzahl unter 8%, doch wurden in Einzelfällen auch zweistellige Koeffizienten berechnet, so dass für die Auswertung nur noch die beiden maximalen Kräfte und die Elastizität hinzugezogen wurden.

Der Variationskoeffizient der beiden Parameter Eindring- und Ziehkraft war bei allen Untersuchungsergebnissen beim Ziehtest $\leq 5\%$.

Kompression

Unter Kompression wird im Allgemeinen die Verformung eines Körpers unter isotroper Druckeinwirkung ohne Gestaltsänderung bzw. Bruch verstanden.

Material

Es werden Blockschmelzkäsewürfel mit einer Kantenlänge von 25 mm mit einem Drahtschneider, der für die Untersuchung extra angefertigt wurde, aus den BSK herausgeschnitten und dabei zwischen zwei horizontalen Platten fixiert. In einem Trockenschrank verbleiben die Käseproben bei 25 °C für 2 Stunden zur Temperaturanpassung. Vor Austrocknung der Proben schützt dabei ein Plastikbehälter. Zur Messung wird das Modul mit einem Zylinder mit dem Durchmesser von 50 mm gewählt.

Methode

Mit dem uniaxialen Kompressionstest wurden zwei aufeinanderfolgende Bisse simuliert, indem mit dem Texture Analyzer zweimal hintereinander eine Messung mit derselben Probe durchgeführt wurde. Dazu fuhr der Messzylinder auf die Probe und komprimierte sie mit 0,5 mm/s um 10 mm. Die Käsewürfel wurden demnach auf 60 % ihres Ausgangsvolumens komprimiert und die Messzylinder fuhr dann mit gleicher Geschwindigkeit wieder in die Ausgangsposition zurück. Jeder simulierte Biss beinhaltete somit 20 s Kompression und 20 s Entspannung. Nach drei Sekunden Pause wurde der Vorgang anschließend mit derselben Probe wiederholt. Während der gesamten Versuchszeit wurde die Kraft kontinuierlich gemessen und ein Kurvenverlauf (siehe Abbildung 3.8) aufgezeichnet. Der Kompressionstest wurde an vier Würfeln eines Käseblocks durchgeführt.

Die maximalen Kräfte F1 und F2 bei der ersten und zweiten Kompression sind wichtige Messwerte, da sie ein Maß für die Festigkeit des Käses darstellen. Auch die Flächen unter den Kurven bis zur x-Achse sind aussagekräftige Daten, da sie die Arbeit ($W = F \times s$) beschreiben, die notwendig ist, um die Probe zu komprimieren bzw. sie zu zerbeißen. Die Fläche A3 hingegen ist der Betrag der

3.2. Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der Proben

Adhäsivität, das Anhaften der Probe an der Messplatte beim Hochfahren in die Ausgangsposition. Die Aufzeichnung der benötigten Kompressionskraft beim zweiten Durchlauf ist um drei Sekunden zeitverzögert, um der Probe Zeit zur Regeneration zu lassen. Es ist anzumerken, dass die Platte meist nicht mehr auf der Probe aufliegt, da diese sich nicht vollständig zurückverformt. Damit ist die zweite gemessene Kompressionskraft niedriger als die zuerst gemessene. In der Literatur wird der Weg zwischen dem realen Start der zweiten Kompression und F_2 als Maß für die Elastizität gesehen (Dimitrelli et al., 2007).

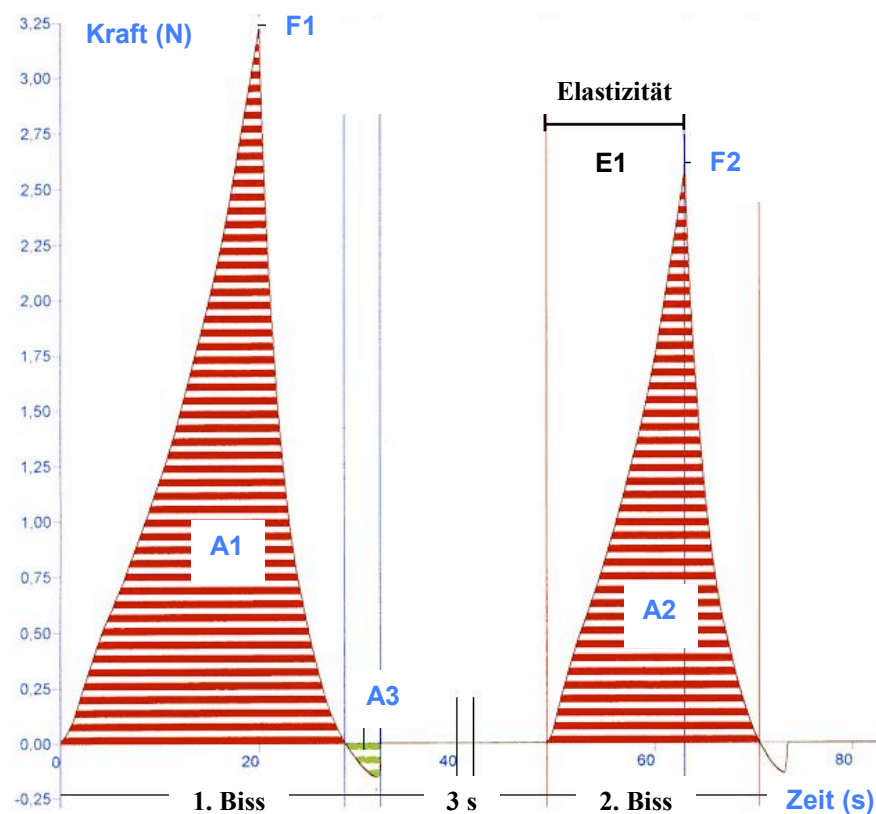


Abb. 3.8.: Kurvenverlauf bei der zweifachen Kompression

Tabelle 3.8 zeigt alle Textureigenschaften, die mit Hilfe des Kompressionstest gemessen werden können:

Tab. 3.8.: Überblick über die Messeinheiten einer Texturuntersuchung mittels Textureprofilanalyse (nach Rohm, 1990 und Gunasekaran et al., 2003)

Eigenschaft	Einheit	Messpunkt/ Berechnung	Definition
Festigkeit (hardness)	N	F1	für bestimmte Deformation notwendige Kraft; Härte
Adhäsivität (adhesiveness)	$J \times 10^{-3}$	A3	Anhaften (Haftfähigkeit) der Probe an den Prüfstempel
Kohäsivität (cohesiveness)	-	A2/A1	Maß für die Stärke innerer Bindungen in der Probenstruktur
Elastizität (springiness)	mm	E1	Grad der Rückverformung nach Krafteinwirkung
Klebrigkeit (gumminess)	N	Festigkeit x Kohäsivität	Kraft die notwendig ist, um die Probe zu zerkleinern
Kaubarkeit (chewiness)	$J \times 10^{-3}$	Festigkeit x Kohäsivität x Elastizität	Arbeit die notwendig ist, um eine Probe zu zerkauen

Ziehtest

Diese Methode wurde am Max Rubner-Institut, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch, im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und die verwendeten Werkzeuge in der institutseigenen Werkstatt gefertigt.

Material

Es werden 35 g zerkleinerte BSK-Probe in zylindrische Glasgefäße mit Deckel (H = 80 mm, d = 27 mm) eingewogen und mit einem Stempelkruz (siehe Abbildung 3.9 a) komprimiert. In einem Wasserbad werden die Proben für 20 min auf 67 °C erhitzt und anschließend mit dem Texture Analyzer mit einem kreuzförmigen Messmodul (dmax = 10 mm) untersucht (3.9 b)

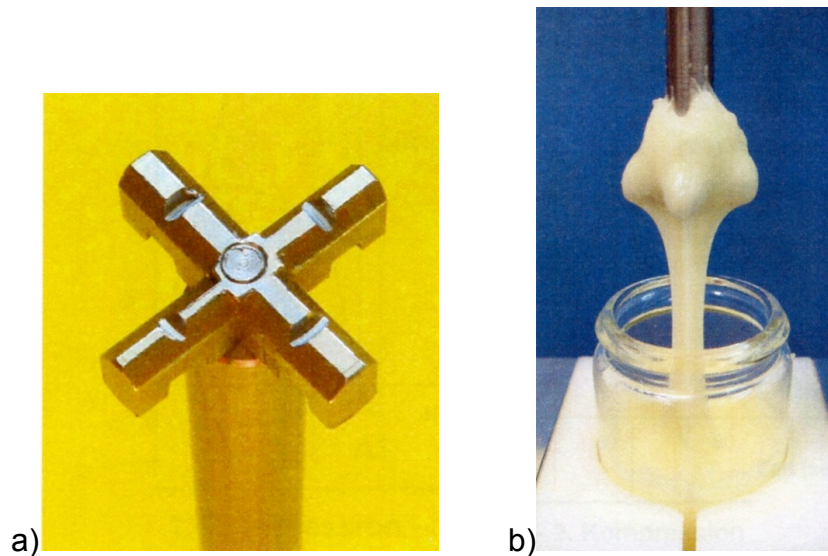


Abb. 3.9.: Kreuzförmiges Stempelmodul (a) und Durchführung des Ziehtests (b)

Method

Die Blockschmelzkäse wurden mit der Moulinette DPA141, Moulinex, Leipzig, zerkleinert und je 35 g in zylindrische Glasgefäße mit Deckel gegeben, fest zusammengedrückt und im Wasserbad bei 67 °C geschmolzen. Diese Temperatur wurde gewählt, weil z.B. eine Pizza mit einem Schmelzkäse als Belag bei dieser Temperatur gegessen wird und das Fädenziehen eines Pizzakäses ein Qualitätskriterium für den Verbraucher ist. Nach genau 20 Minuten im Wasserbad wurden die Gläser in eine extra dafür angefertigte Vorrichtung gestellt, fixiert und konnten so mit dem Texture Analyzer untersucht werden, der manuell an den Probenrand gestellt wurde. Genau 30 s nach Entfernen des Probenglases aus dem Wasserbad fuhr der Stempel mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/s 30 mm tief in die geschmolzene Käsemasse hinein. Für drei Sekunden verblieb das Stempelkreuz in der Probe und fuhr dann anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit 100 mm aus der Probe. Beim Hochziehen blieb geschmolzener Käse am Stempelkreuz haften, ähnlich dem Fädenziehen mit einer Gabel beim Verzehr einer Pizza. Die hierbei aufzubringende Kraft wurde im Zeitverlauf gemessen und grafisch als Kurvenverlauf aufgezeichnet (Abbildung 3.10).

Die Messung wurde jeweils mit fünf geschmolzenen Proben aus einem Käseblock wiederholt. Wichtige Größen für die Auswertung sind die maximale Eindringkraft F1, die minimale Ziehkraft F2 und die Flächen unter den Kurven A1 und A3.

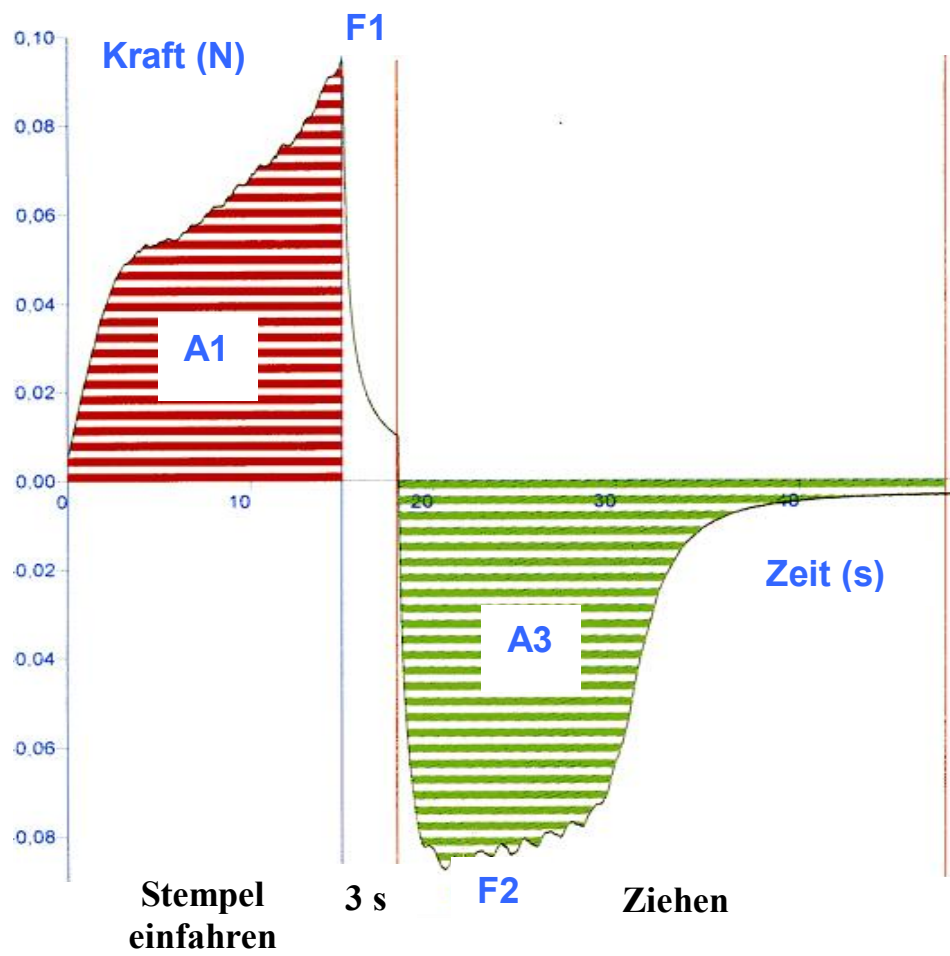


Abb. 3.10.: Kurvenverlauf eines Ziehtests

3.2.7. Sensorische Untersuchungen

Sensorische Untersuchungen wurden nur am Schmelzkäse, der aus Cheddar hergestellt worden war, durchgeführt, da bei den BSK auf Grund der Geschmacksmaskierung durch das Labcasein- bzw. Kaliumcaseinatpulver, kaum Unterschiede festgestellt werden konnten, die auf die Verwendung der verschiedenen Agenzien zurückzuführen waren (Ergebnis von unveröffentlichten Vorversuchen).

In dieser Arbeit wurde das Augenmerk auf die Texturmessung gelegt. Texturprüfungen können zum einen über die Sensibilität der Haut vollzogen werden, zum anderen über die Mundprobe (Kauen). Eigenschaften wie glatt, körnig, griesig, klebrig werden eher dem Hautsinn zugeschrieben. Für die Texturprüfung ist aber vor allem der kinästhetische Sinn wichtig. Dieser kombiniert den Kraftsinn, den Bewegungssinn und den Stellungssinn. Damit können Eigenschaften wie weich, zart, hart und biegsam charakterisiert werden (Lavanchy et al., 1994).

Die hier auch angewandte Mundprobe besteht aus drei Phasen. In der ersten Phase steht der Eindruck des ersten Bisses im Vordergrund. Dazu zählen Textureigenschaften wie Härte, Zusammenhalt der Struktur, Dichte bzw. Viskosität oder Bruchfestigkeit. In der Kauphase, der zweiten Phase, werden Attribute wie Kaubarkeit, Anhaften bzw. Adhäsion an Zunge und Gaumen oder Gummiartigkeit bewertet. Zu der anschließenden Restphase zählen alle Merkmale, die nach dem Zerkauen und Schlucken auftreten können. Begriffe wie Zerfallsrate oder -art sowie die Beschreibung von Überbleibseln prägen diese Phase (Derndorfer, 2008).

Sensorische Textuprofilanalyse

Material und Methode

Fünf trainierten Prüfern aus dem Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch wurden Blockschmelzkäsewürfel mit der Kantenlänge von 25 mm bei Raumtemperatur und Tageslicht zur Verkostung gegeben. Dabei wurde zwischen den Proben mit Wasser und Brot neutralisiert.

Es wurden Attribute für Farbe, Textur, Geschmack und Mundgefühl im Team im zeitlichen Ablauf des Proben tests erarbeitet. Die für den Versuch ausgewählten vier Blockschmelzkäse wiesen kaum Unterschiede in ihrem sensorischen Texturprofil, der Farbe und anderen äußerlichen Attributen auf (unveröffentlichte Daten), so dass entschieden wurde, einen Triangeltest, zur Prüfung auf geringe Unterschiede, durchzuführen und anschließend ein gemeinsames Texturprofil für diese Käse zu erstellen.

Triangeltest

Der Triangel- bzw. Dreieckstest gehört zu den Diskriminierungsprüfungen. Mit solchen ist es möglich, kleinste Produktveränderungen, aufgrund von Rezeptur-, Lager- oder Produktionsveränderungen, sensorisch zu untersuchen.

Material

Jeweils drei Käsequarder mit der Kantenlänge 1x1x5 cm wurden jeweils 19 bzw. 18 Prüfern aus dem Max Rubner-Institut, Kiel, vorgesetzt. Neutralisiert wurde mit Wasser und Brot. Es wurden je drei Test an einem Tag durchgeführt. Die Proben wurden bei Tageslicht und Raumtemperatur in Kabinen getestet.

Methode

Gepüft wurde, welche von drei vor dem Prüfer hingestellte Probe die abweichende ist. Jeder Prüfer musste angeben, worin der Unterschied der Proben bestand (siehe Prüfbogen, Anhang A.1). Eine Antwort war zu geben, auch wenn diese geraten wurde. Der Fehler, der dabei entstehen kann, verteilte sich jedoch

3. Material und Methoden

bei den Prüfern gleichmäßig und geht somit nicht signifikant in das Ergebnis ein (Busch-Stockfisch, 2003). Im Triangeltest wurde jeder der vier Käse einmal mit jedem weiteren Käse gegenverkostet. Daraus entstanden sechs Dreiecksprüfungen (siehe Tabelle 4.19). Die vier Käse bekamen dabei die Ziffern 1 bis 4 zugewiesen. Für die Durchführung der Tests bekam jeder der neun zu verkostenden Käsestücke eine dreistellige Zahlencodierung.

Tab. 3.9.: Probenkombinationen für den Triangeltest

	Triangeltest Nr.	Position 1	Position 2	Position 3
Tag 1	1	1	1	2
	2	2	2	3
	3	1	3	3
Tag 2	4	1	4	4
	5	4	3	3
	6	2	4	2

3.2.8. Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung wurde mit Hilfe der Software Design-Expert 8.0.1, Stat-Ease Inc., durchgeführt. Es ist eine arbeitseffiziente Methodik zur systematischen Erarbeitung von Versuchsplänen oder deren Abarbeitung und quantitativen Auswertung. Ziel ist die Modellbildung und/oder Ermittlung relevanter Einflussgrößen und/oder der gewünschten Beeinflussung der Zielgröße (z.B. minimal, maximal, innerhalb einer bestimmten Bandbreite) bezüglich eines Produktes oder Prozesses.

In dieser Arbeit wird die strukturierte Herangehensweise und nicht die automatische Generierung der Versuchsreihen des Programms genutzt.

Von den Einflussfaktoren (Factors), die die unabhängige, kontrolliert einzustellende Größe darstellen, hängen die Zielgrößen (Responses), die abhängigen Variablen, ab. Der Versuchsraum wird durch die gewählten maximalen und minimalen Werte der Einflussfaktoren begrenzt. Jeder Versuchspunkt (Run) ist eine Stufenkombination der Einflussfaktoren und wird bei unbekanntem Aufgabenstellungen entweder automatisch generiert oder kann alternativ die strukturierte Herangehensweise bei der Wahl der Höhe von weiteren Runs unterstützen. Mit Hilfe der graphischen Auswertungsmöglichkeiten kann eine Übersicht über die Zusammenhänge zwischen Factor und Response bzw. zwischen den jeweiligen Responses getroffen werden. Weitere frei gewählte Runs können, wenn die Kurvenverläufe der Responses nicht eindeutig oder zu steil sind, die Aussagekraft unterstützen. Die Auswertung des Versuchsplans erfolgt mit der Optimierungsfunktion. Mittels Definition der Prioritäten der gemessenen Responses werden die Messwerte eines jeden Runs bewertet. Hierzu wird zu jeder Response ein Ziel (Goal) angegeben. Goals können sein: minimieren, maximieren, im Bereich zwischen oder die Angabe des genauen Messwertes. Manuell kann für jedes Goal noch eine Anpassung der Intervalle eingerichtet werden (Abbildung 3.11 auf Seite 72). Die Zusammenfassung mehrerer Zielgrößen erfolgt mit Hilfe der so genannten Desirabilityfunktion. Jedem Run wurde ein bestimmter Wert, die sogenannte Desirability, zugeordnet. Die Werte liegen dabei zwischen 0 und

3. Material und Methoden

1, wobei 0 unerwünscht und 1 optimal bedeutet. Der daraus entstandene Graph in Abhängigkeit zu den Factors ist eine Möglichkeit, die optimalen Runs zu erkennen bzw. zu sehen, wo eine optimale Faktorenkombination liegen könnte (Kleppmann, 2008; Siebetz et al., 2010).

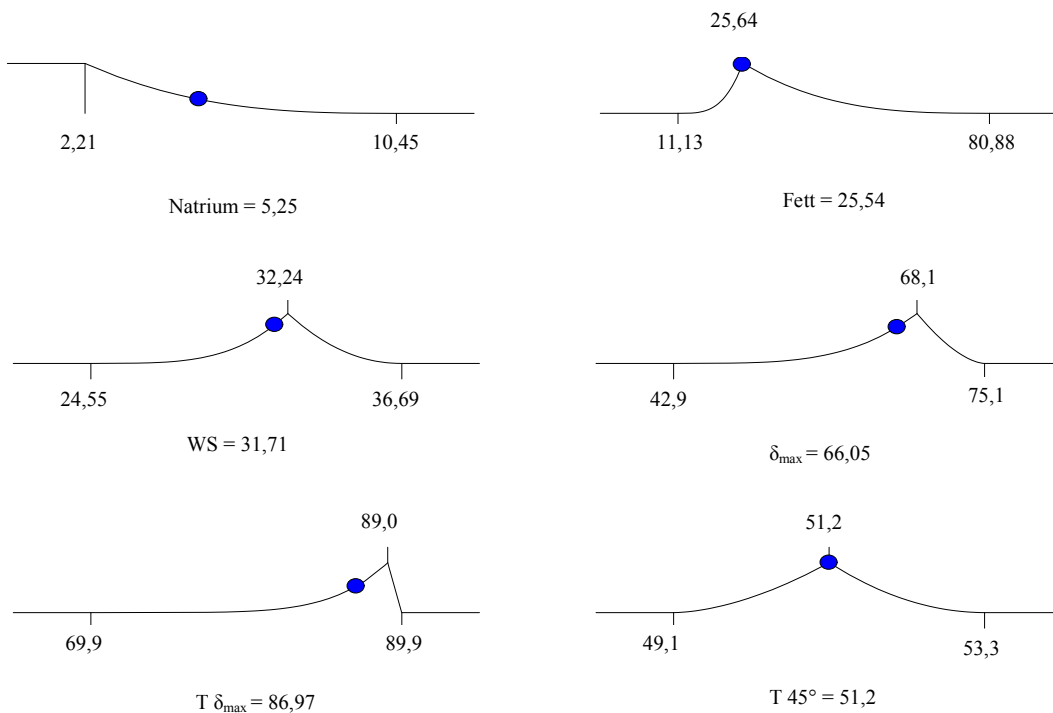


Abb. 3.11.: Anpassung der Intervalle zur Desirabilityberechnung. Werte des Standards sind als Maxima abgetragen, ● zeigt eine Alternative.

In dieser Arbeit werden den Responses, außer bei der Natriumkonzentration, die Ergebnisse der Standardrezeptur als Goal zugeordnet. Daraus ergeben sich folgende Zielgrößen:

- Natriumgehalt (Natrium): minimieren (in g), Gewichtung: 5
- Wiederschmelzbarkeit (WS): target: 32,24 cm², Gewichtung:3
- δ_{max} : target: 68,1 °, Gewichtung: 5

- $T\delta_{max}$: target: 89,0 °C, Gewichtung: 2
- T45 °: target: 51,2 °C, Gewichtung: 4
- Fettlässigkeit (Fett): target: 25,64 cm², Gewichtung: 3

Gewichtung: 1: keine Bedeutung, bis 5: sehr stark

Diese statistische Versuchsplanung wurde aber nur bei den unterschiedlichen Schmelzsalmischungen eingesetzt, da die anderen Versuche nur kleine Versuchsmengen hatten.

3.2.9. Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse wurden in Mehrfachbestimmungen ermittelt. Alle Käse werden drei bis fünfmal hergestellt und ihre technofunktionellen Eigenschaften in Doppelbestimmungen untersucht. Angegeben werden der Mittelwert und die Standardabweichung. Ausgewertet wurden die Ergebnisse der technofunktionellen Eigenschaften anschließend mit einem in Vorversuchen entwickelten Messplatz. Dieser wurde zur Unterstützung der Signifikanz in jede zehnte Herstellung miteinbezogen.

Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Standardabweichung:

$$S_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

3. Material und Methoden

Variationskoeffizient

$$VarK(\%) = \frac{\bar{x}}{S_x} * 100$$

n = Stichprobenumfang

x_i = Messwert

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen verschiedener Agenzien auf die funktionellen Eigenschaften analoger BSK und Cheddarschmelzkäse im Vergleich zu einem standardisiertem BSK vorgestellt.

Der Messplatz zur Charakterisierung der technofunktionellen Eigenschaften wurde in vorlaufenden Untersuchungen erarbeitet (Lück, 2008). Da es sich bei Schmelzkäse um ein sehr komplexes Produkt handelt, das von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird, wurden die Untersuchungen an einem schmelzkäseähnlichen Modellsystem durchgeführt. Hierbei wurde die Proteinmatrix des Käses durch Labcasein ersetzt und Butter als Fettquelle zugesetzt.

Als mögliche Alternativen zu herkömmlichen Schmelzsalzen werden kaliumhaltige Schmelzsalze gesehen, deren Einsatz hier umfassend untersucht wird. Caseinophosphopeptide und Milchsalze werden als möglicher Ersatz ebenfalls angewendet.

Durch Rohwaren mit niedrigem Calcium-Gehalt könnte die Schmelzsalzmenge insgesamt reduziert werden. Hier würde sich Kaliumcaseinat als Alternative anbieten.

Anschließend wird überprüft, ob die wesentlichen Ergebnisse auf Blockschmelzkäse aus Cheddar übertragbar sind.

4.1. Herstellung eines BSK mit einem Standard-ES als Basis der Untersuchungen

Zur Charakterisierung des Einflusses von unterschiedlichen Agenzien auf die funktionellen Eigenschaften von Analogkäse wurde ein Messplatz entwickelt, an dem die hergestellten Proben objektiv verglichen werden konnten. Ein häufig verwendetes Schmelzsatz wurde zur Herstellung des Standards eingesetzt, dessen Eigenschaften als Basis für die nachfolgenden Untersuchungen mit den unterschiedlichen Agenzien dienen.

Der Standard wurde einmal pro Monat hergestellt und untersucht, um Veränderungen der Rohstoffe auszuschließen bzw. zu dokumentieren. Die Gesamtkäsecharge des Standards enthielt 5,8 g Na, 9,9 g Citrat und 3,1 g Phosphat.

4.1.1. Technofunktionelle Eigenschaften nach der BSK-Herstellung

Die untersuchten Blockschmelzkäse sollen idealerweise die folgenden Eigenschaften nach der Herstellung aufweisen:

- hohe Viskosität,
- glatte und glänzende Oberfläche,
- gute Ziehfähigkeit,
- kein Anhaften am Kessel,
- einfache Portionierung.

An Hand dieser Vorgaben wurden nun die Blockschmelzkäse (Herstellungsverfahren siehe Abbildung 3.2 auf Seite 49) bewertet. Die heiße Schmelzmasse, die mit dem Standardsatz aus Natriumpolyphosphat und Natriumcitrat hergestellt wurde, war hochviskos. Sie klebte weder am Schmelzkutter selbst noch

4.1. Herstellung eines BSK mit einem Standard-ES als Basis der Untersuchungen

an seinem Deckel fest. Auch besaß sie eine glatte und glänzende Oberfläche und eine gute Ziehfähigkeit, die sich in langen Fäden bei der Abfüllung zeigte, was zu Schwierigkeiten bei der Portionierung führte. Abbildung 4.1 zeigt den typischen Vorgang bei der Abfüllung.



Abb. 4.1.: Portionierung des heißen Standard-BSK

4.1.2. Technofunktionelle Eigenschaften des Standardschmelzkäses

In Tabelle 4.1 sind alle untersuchten funktionellen Eigenschaften des Standards zusammengefasst, die im Einzelnen diskutiert werden.

Tab. 4.1.: Technofunktionelle Eigenschaften von Blockschmelzkäse mit dem Standardschmelzsatz nach Lagerzeiten von 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten

Technofunkt. Eigenschaften	2d	4w	3m	Messmethode
Wiederschmelzbarkeit (Flächenkennzahl in cm ²)	32,2 ± 1,29	29,5 ± 1,62	12,3 ± 1,33	Praxistest
Fettlässigkeit (Flächenkennzahl in cm ²)	25,6 ± 2,17	22,4 ± 1,62	18,9 ± 0,98	
δ_{max} (maximaler Verlustwinkel in °)	68,1 ± 0,84	67,5 ± 1,06	56,4 ± 0,90	Rheometer (Schmelztest)
T δ_{max} (Temperatur in °C beim maximalen Verlustwinkel)	89,0 ± 0,88	83,7 ± 0,75	69,3 ± 0,61	
T45° (Temperatur in °C bei Verlustwinkel 45 °)	51,2 ± 0,03	50,7 ± 0,06	53,6 ± 0,04	
Festigkeit (N)	20,3 ± 1,02	20,4 ± 1,11	16,5 ± 0,61	Texture Analyser (Kompression)
Adhäsivität (J x 10 ⁻³)	-1,6 ± 0,26	-2,6 ± 0,7	-1,7 ± 0,35	
Kohäsivität	1,7 ± 0,15	1,7 ± 0,14	1,7 ± 0,11	
Elastizität (mm)	6,6 ± 0,48	6,7 ± 0,42	6,5 ± 0,39	
Klebrigkeit (N)	34,7 ± 1,09	34,0 ± 1,61	27,9 ± 1,11	
Kaubarkeit (J x 10 ⁻³)	227,0 ± 3,01	226,6 ± 2,70	182,2 ± 3,16	
Eindringkraft (N)	0,6 ± 0,03	0,5 ± 0,01	0,3 ± 0,02	Texture Analyser (Ziehtest)
Ziehkraft (N)	-0,5 ± 0,03	-0,4 ± 0,01	-0,3 ± 0,01	

Wiederschmelzbarkeit

Die erste Untersuchung nach zwei Tagen zeigte, dass der Standard-BSK eine Flächenkennzahl von $32,24 \pm 0,09 \text{ cm}^2$ aufwies. Nach vier Wochen war nur eine leichte Abnahme der Wiederschmelzbarkeit zu beobachten. Die Untersuchungen nach drei Monaten allerdings zeigten um zwei Drittel reduzierte Werte von $12,30 \pm 0,08 \text{ cm}^2$.

Es kommt bei der Verwendung der Standardrezeptur über den Lagerzeitraum hinweg möglicherweise zu einer Umstrukturierung der Proteinmatrix, die Auswirkung auf die Textur hat und mit Hilfe der Texturprofilanalyse bestätigt werden und sich an Hand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen beweisen lassen kann.

Die Proteine nehmen das Serum aus den zunächst vorhandenen „Molkenseen“ auf und quellen. Gleichzeitig erscheint die Textur des Standard-BSK weicher. Da das Fett bei der Erhitzung jetzt keine Möglichkeit mehr hat sich frei im Serum zu bewegen, kann es auch nicht mehr so stark aus der Matrix heraustreten. Somit schmilzt die untersuchte Probe schlechter.

In der Literatur gibt es bisher keine vergleichbaren Angaben.

Fettlässigkeit

Es ist in Tabelle 4.1 zu erkennen, dass die Fettlässigkeit des BSK während der Lagerung abnimmt. Nach zwei Tagen und vier Wochen sind die Werte mit $25,64 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ bzw. $22,42 \pm 0,09 \text{ cm}^2$ nahezu identisch. Erst nach drei Monaten kommt es bei der dritten Untersuchung zu einer Abnahme, die aber mit $18,87 \pm 0,12 \text{ cm}^2$ nicht so stark wie bei der Wiederschmelzbarkeit ausfällt.

Auch hier könnte die Umstrukturierung des Proteinverbandes das Gel über den Lagerzeitraum hinweg verstärken, so dass weniger Fett herausfließen kann.

In der Literatur sind bis lang Schmelzkäse nicht über einen so langen Zeitraum hinweg auf ihre Fettlässigkeit untersucht worden, so dass keine Vergleichsdaten

4. Ergebnisse und Diskussion

vorliegen. Es wird nur beschrieben, warum ein Fettaustritt bei Schmelzkäse gewünscht wird. Bei mangelndem Fettaustritt kann es zu verstärkter Bräunung der BSK kommen, so dass sogar Verbrennungen entstehen, da das Protein das Fett mit einer Haut blasenförmig umschließt. Eine moderate Fettlässigkeit kann aber den Verlust an Oberflächenfeuchte verhindern und die gewünschten Schmelzeigenschaften unterstützen. (Stenz et al., 2006)

Rheologische Untersuchungen

Die Ergebnisse des Schmelzversuchs am Rheometer im Oszillationsmodus werden an Hand des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und dem daraus resultierenden Verlustwinkel δ jeweils nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten analysiert.

Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen. Es ist wiederum festzuhalten, dass nach zwei Tagen und vier Wochen kaum Unterschiede im Verlustwinkel zu sehen waren. Die Untersuchung nach drei Monaten zeigte bei δ_{max} und dessen Temperatur einen deutlichen Abfall um 11° bzw. fast 20°C . Außerdem konnte ein leichter Anstieg bei der Temperatur am 45° Winkel verzeichnet werden.

Es ist zu erkennen, dass die Käseproben erst bei 53°C anfangen zu schmelzen und die maximalen Verlustwinkel hinter den Ausgangswerten von δ_{max} ($68,1^\circ$) und $T\delta_{max}$ (89°C) zurückblieben. Der Standard benötigt nach drei Monaten Lagerung eine erhöhte Energiezufuhr, um das Gel in den Sol-Zustand zu bringen. Polyphosphate sind metastabil und hydrolysieren in wässrigen Lösungen, was um so schneller vor sich geht, je höher die Temperatur und je saurer die Lösung ist (Berger et al., 1998, Kawasaki, 2008a). Dies könnte der Grund für den leichten pH-Wert-Abfall und die damit verbundene Umstrukturierung des Caseins sein. Die gebundenen Calciumionen werden abgegeben und das Natriumparacaseinat kann sich wieder in ein unlösliches Casein umformen.

Schon kleine Änderungen des pH-Wertes haben einen großen Einfluss auf den Strukturbildungsprozess. Mit abnehmendem pH-Wert ist weniger Calcium in der Caseinmicelle gebunden (Eck und Gillis, 2000). Die veränderten Micellen und Caseinmonomere können stärker miteinander agieren. Dadurch kommt es zu einem schnellen und festen Strukturaufbau (Röck, 2010).

Kawasaki, 2008a, fand ebenfalls heraus, dass sich die Festigkeit verstärkt, wenn sich der Gehalt des löslichen Proteins über den Lagerzeitraum hinweg verringert. Dies ging mit einer Verkleinerung der Schmelz- und Fettlässigkeitsfläche und der Verringerung des maximalen Verlustwinkels einher.

4. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.2 zeigt den Kurvenverlauf des Standards nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten Kaltlagerung. In ihr sind Speicher-, Verlustmodul und Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur zum Vergleich abgetragen.

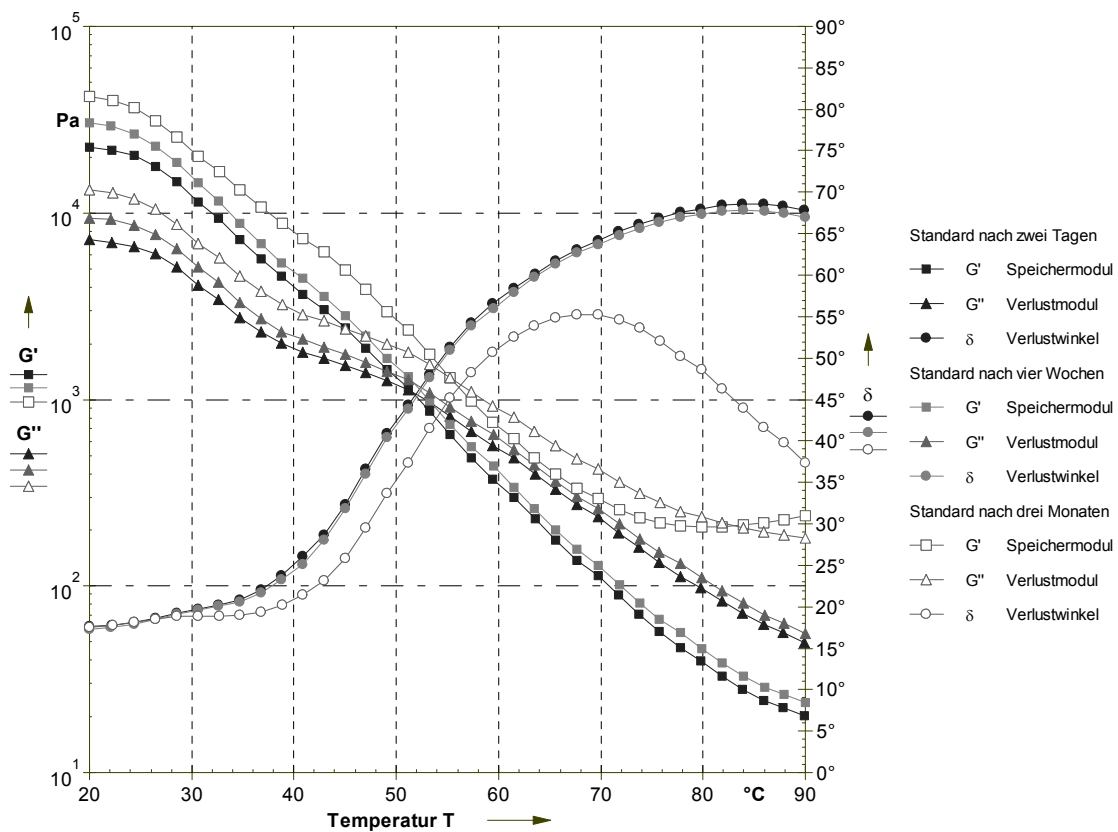


Abb. 4.2.: Speicher-, Verlustmodul und Verlustwinkel in Abhängigkeit der Temperatur nach den drei Lagerperioden am Beispiel des Standards

Die Käseproben wiesen bei steigender Temperatur zuerst einen etwa parallelen Abfall des Speicher- bzw. Verlustmoduls auf, wobei die Analogkäse stets eine höhere Elastizität als Viskosität zeigten. Nach zwei Tagen bei der Untersuchung am Messpunkt von $T_{45^{\circ}}$, also dem Schnittpunkt vom viskosen und elastischen

4.1. Herstellung eines BSK mit einem Standard-ES als Basis der Untersuchungen

Verhalten (vgl. Abbildung 4.2), lag die Temperatur bei 51,2 °C. G' und G'' liefen danach nahezu parallel weiter, doch überwog jetzt der viskose Anteil der Käseprobe. Bei einer Temperatur $T\delta_{max}$ von ca. 89 °C wurde der maximale Verlustwinkel von 68,5 ° erreicht. Danach fiel der Verlustwinkel leicht in einem Bogen ab. Die Probe gewann wieder an Elastizität. Für das zuletzt beschriebene Verhalten könnte der Auslöser auch ein Auskristallisieren von Calcium-Phosphat sein, was sich im Messspalt wie ein Festkörper verhält. Zu dieser These sind keine Literaturstellen zu finden.

Die Untersuchung nach vier Wochen lieferte nahezu identische Ergebnisse.

Nach drei Monaten hingegen schien der Standard schon beim Anschneiden weicher. Bis zum Klarschmelzpunkt des Fettes bei ca. 35-38 °C verliefen alle Kurven noch gleich, doch wurde der 45 °-Winkel erst bei 53,2 °C erreicht. Die Steigung des Verlustwinkels war damit parallel, aber mit der gleichen Steigung nach rechts verschoben. Der Käse schmolz also erst bei höheren Temperaturen. Der maximale Verlustwinkel von 56,4 ° und dessen $T\delta_{max}$ 69,3 ° C lagen auch weit unter den vorherigen Maxima. Danach kommt es zu einem starken Abfall, so dass der 45 °-Winkel erneut erreicht wird und damit die Elastizität wieder die Viskosität übertrifft. Der Standard-BSK hat demnach nach drei Monaten einen sehr engen Schmelzbereich. Ursache dafür könnte der Abbau an langkettigen Polyphosphaten im BSK sein. Dadurch könnten sich die Lagerstabilität und somit auch die physikalische Haltbarkeit der Blockschmelzkäse verschlechtern, da sich die Proteinstruktur veränderte.

Wiederum lassen sich keine vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur finden, die diese Ergebnisse unterstützen bzw. widerlegen könnten.

Im Weiteren werden in den Abbildungen nur noch die Verlustwinkel abgetragen, da sie die reproduzierbarsten Ergebnisse liefern.

Kompressions- und Ziehtest

Abbildung 4.3 zeigt die Untersuchungsergebnisse des Standards bei der Kompression nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten Kaltlagerung. Es ist zu erkennen, dass die Kurven nach zwei Tagen und vier Wochen fast deckungsgleich verlaufen, es also keine Änderungen in der Festigkeit und Elastizität gibt ($F_1: 20,32 \pm 1,72$ und $20,38 \pm 1,71$ N, Elastizität: $6,57 \pm 0,08$ und $6,66 \pm 0,12$ mm). Eine mittlere Elastizität, also eine Rückverformung des Käses von 6,57 mm, nach einer Kompression von 10 mm, kann als stark eingestuft werden. Bei der dritten Untersuchung schien der Käse weicher, was durch den Abfall der maximalen Kraft von $16,47 \pm 0,61$ N gezeigt werden konnte.

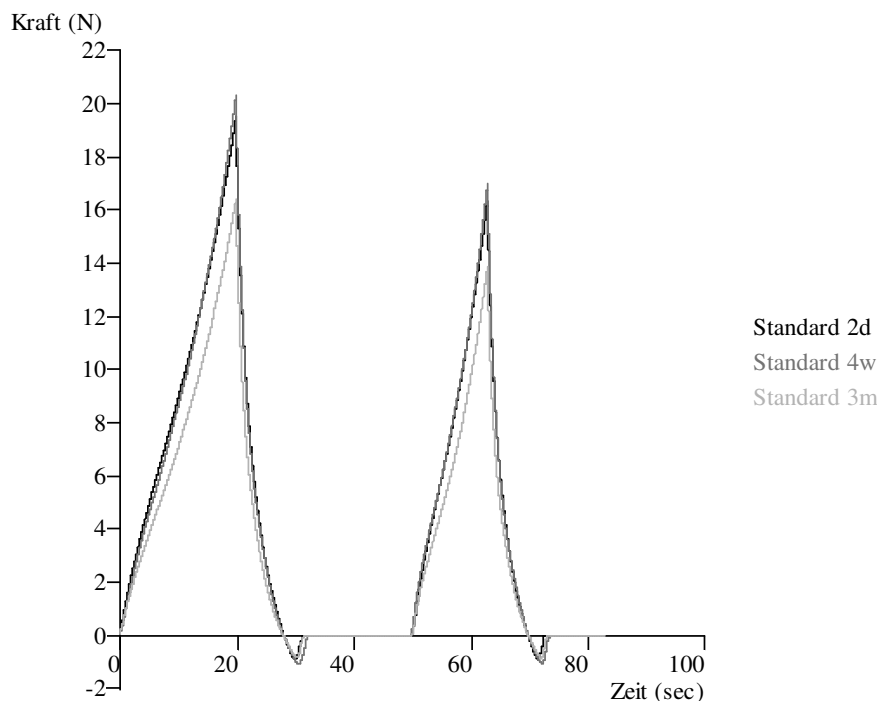


Abb. 4.3.: Vergleichende Darstellung der Mittelwertkurven zur Kompressionsuntersuchung nach 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten

4.1. Herstellung eines BSK mit einem Standard-ES als Basis der Untersuchungen

Die gemittelten Kurven des Ziehtests nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass der Stempel bei der Untersuchung nach drei Monaten die geringste Kraft sowohl für das Hineinfahren als auch für das Herausziehen benötigte. Beim Ziehversuch benötigte der Käse nach zwei Tagen mehr Kraft als nach vier Wochen. Anscheinend wurde der BSK über den Zeitverlauf hinweg weicher und es musste zum Ziehen weniger Kraft aufgewendet werden. Die geringen Kräfte belegen das nicht ausreichende Fädenziehen dieser Proben.

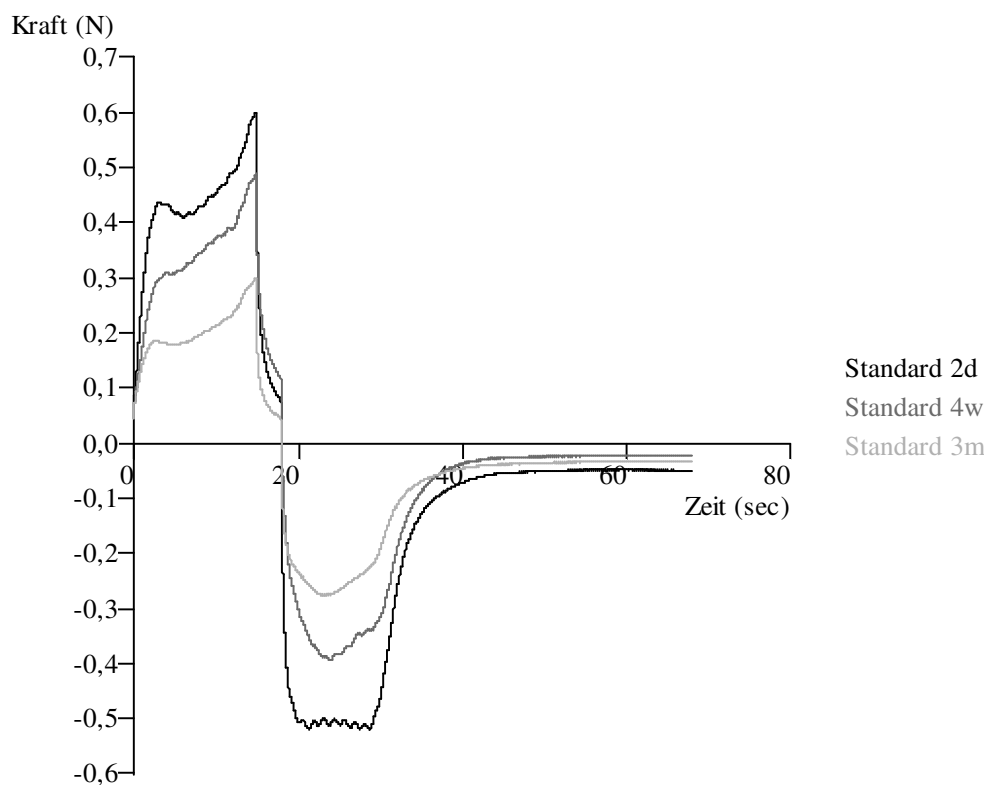


Abb. 4.4.: Vergleichende Darstellung der Mittelwertkurven beim Ziehtest nach 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen der technofunktionalen Eigenschaften von analogen Blockschmelzkäsen in Abhängigkeit von Ionenart und -konzentration beschrieben und diskutiert. Ihr Verhalten wird mit einem Standardprodukt aus Kapitel 4.1 verglichen.

4.2.1. Versuchsplanung

Als Schmelzsalze (ES) wurden zwei unterschiedliche Natriumpolyphosphate (SP1 und SP2), Trinatrium- und Trikaliumcitrat (SC und PC), sowie Mono-, Di- und Trikaliumphosphat (MK, DK und TK) in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander verwendet und dem oben beschriebenen Standardkäse entgegengesetzt.

Um die BSK besser untereinander vergleichen zu können, wurde darauf geachtet, dass die Trockenmasse, der pH-Wert und der P_2O_5 -Gehalt konstant gehalten wurden. Verändert wurden der Gehalt an Citrat, Na und K. Daraus resultierten dann die vielfältigen Zugabevariationen, die sich aber vor allem in ihrem Ionenaustausch- und Cremierungsvermögen unterschieden. Allen Versuchen war eine Schmelzsalz- und auch Natriumreduzierung als Ziel gemein.

Folgende Kombinationsansätze wurden getestet:

- **Standard:** aus SP1 und SC
- Kombination 1: SC, SP1 und/oder SP2
- Kombination 2: PC, SP1 und/oder SP2
- Kombination 3: MK, SP1 und/oder SP2
- Kombination 4: DK, SP1 und/oder SP2

4.2. *Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration*

- Kombination 5: TK, SP1 und/oder SP2
- Kombination 6: MK, DK,TK, SP1 und/oder SP2.

Bei **Kombination 1** sollte der Unterschied zwischen den beiden Natriumpolyphosphaten getestet werden. Ihre Zugabe wurde zwischen 20-50 % variiert. Die Schmelzsalzmenge wurde jeweils mit Trinatriumcitrat auf 100 % aufgefüllt. Daraus ergeben sich *Natriumgehalte* zwischen 2,21 g und 10,45 g in der Gesamtmasse von 1700 g.

Trinatriumcitrat wurde in **Kombination 2** durch Trikaliumcitrat ausgetauscht. Dadurch wurde der Natriumgehalt gesenkt (Gehalt bei 2,21 g) und es entstanden Produkte mit 1,25 g und 10,56 g *Kalium*.

Die **Kombinationen 3-6** hatten als Ziel die Verwendung von Orthophosphaten. Es sollte mit diesen Ansätzen getestet werden, ob Kaliumorthophosphate Citrate ersetzen können, da jene eine hohe Ladung von Natrium aufweisen.

Insgesamt wurden für diesen Abschnitt der Arbeit *67 verschiedene Rezepturen* gefahren, die für die statistische Absicherung bis zu fünfmal wiederholt worden sind. Pro Versuchsreihe konnten maximal fünf verschiedene Blockschmelzkäse Rezepturen mit je drei Stück Käse hergestellt werden.

Nach dem Festsetzen der Rahmenbedingungen und des variablen Faktors SC bzw. PC ergaben sich mit Hilfe der DOE-Software pro Kombinationsblock die unterschiedlichen Rezepturen.

In der Tabelle 4.21 sind die Anzahl, die Ziele und die Durchführung der Rezepturänderungen der Versuche aufgelistet. Genauere Angaben zu den Schmelzsalzen sind in Kapitel 3.1.1 zu finden.

Tab. 4.2.: Versuchsplanung zum Einsatz von kaliumhaltiger Schmelzsalze

Rezeptur	Ziel	Durchführung	Schmelzsalzmischung		
			Gemisch	Zusammen- setzung	Menge/ Charge (1700 g)
R1-11	Wirkungs- weise von SP1/SC analysieren	in 5 % -Schritten SP1↓, mit SC auf 100 % auffüllen	SP1/SC	Na/Citrat/ P ₂ O ₅	10,2-40 g
R12-24	Wirkungs- weise von SP2/SC analysieren	in 5 % Schritten SP2 ↓, mit SC auf 100 % auffüllen	SP1/SC	Na/Citrat/ P ₂ O ₅	25,5 g
R25-31	Wirkungs- weise von SP1/SP2/SC	Kombinationen aus 30 % bzw. 40 % SP1/SP2, mit SC auf 100 % auffüllen	SC/SP1/SP2	Na/Citrat/ P ₂ O ₅	20-35 g
R32-55	Natrium- reduktion	Austausch von SC durch PC	PC/SP1/SP2	K/Na/Citrat/ P ₂ O ₅	13,6-40,8
R56-65	Natrium- reduktion	Austausch von SC durch MK/DK/TK in Kombinationen	MK/DK/TK und SP1/SP2	K/Na/Citrat/ P ₂ O ₅	12-35 g

P₂O₅ wird im BSK konstant bei 7,2 % gehalten. Daraus ergeben sich prozentual gesenkte Phosphatzugaben, die aber insgesamt immer eine konstante Zugabe von P₂O₅ ergeben.

4.2.2. pH-Wert und Trockenmasse bei allen hergestellten Käsen

Auf Grund der Inhaltsstoffe sollte der pH-Wert aller Blockschmelzkäse zwischen 6,0 und 6,2 liegen und die Trockenmasse im Bereich von $51 \pm 1\%$. Es konnten für die Trockenmasse gemittelte Werte zwischen 50,9 s% und 52,1 % festgestellt werden. Eine Trockenmasseveränderung über den Lagerzeitraum war nicht feststellbar.

Unabhängig von der Rezeptur wurden ähnliche pH-Werte gemessen. Das pH-Meter zeigte immer Werte in dem errechneten Rahmen an. An Hand der zweiten Messung nach einem Monat konnte bei fast allen Analog-Käsen ein leichter pH-Abfall oder pH-Konstanz gemessen werden. Nach 3 Monaten und einer erneuten pH-Erniedrigung befand sich der pH-Wert eher zwischen 5,7 und 6,0. Dies kann durch die Hydrolyse des Polyphosphates erklärt werden (Berger et al. 1998, Kawasaki, 2008a).

Tab. 4.3.: Trockenmasse und pH-Werte der BSK

	Trockenmasse in %	pH-Wert		
		1d	4w	3m
Mittelwert	$51,4 \pm 0,94$	$6,09 \pm 0,22$	$6,07 \pm 0,21$	$5,89 \pm 0,21$

4.2.3. Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP1/Trinatriumcitrat SC (R1-11)

In diesem Abschnitt wurde die Wirksamkeit der Schmelzsalze Natriumpolyphosphat SP1 in Kombination mit Trinatriumcitrat analysiert und die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Standard verglichen. Der Natrium- und Citratgehalt wurde dabei stark variiert. Er lag zwischen 2,21 g bis 10,45 g Na bzw. 0 g bis 22,61 g Citrat.

Folgende Rezepturen wurden gewählt:

Tab. 4.4.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 1-11

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
R1	4,61	0	6,56	3,09
R2	3,81	0	4,38	3,09
R3	8,07	0	16,07	3,09
R4	7,07	0	13,33	3,09
R5	10,45	0	22,61	3,09
R6	9,39	0	19,69	3,09
R7	7,54	0	14,61	3,09
R8	4,17	0	5,37	3,09
R9	5,26	0	8,35	3,09
R10	2,21	0	0	3,09
R11	4,33	0	5,82	3,09

Beobachtungen im Rahmen der Herstellung

Vom Standard-BSK ausgehend, ließ sich beobachten, dass weder Analogkäse, die ohne Citrat (R10) hergestellt worden waren, noch die BSK mit viel Citrat (R5) standardähnliche Eigenschaften aufwiesen. Analogkäse mit viel SC waren bei der Herstellung meist flüssig, klebrig und grießig. Daher war es nicht sinnvoll, Produkte nur mit SC herzustellen. Imitate, die nur mit Natriumpolyphosphat produziert wurden, besaßen eine sehr kurze Struktur und waren bröckelig. Wurde das Verhältnis zwischen den ES-Zugaben 1:1 angepasst, wurden die Gele stabiler, fester und länger in ihrer Textur. *Ein Gehalt von 4,61 g Na, 6,56 g Citrat und 3,09 g PO₃ in der Gesamtcharge war eine Alternative zum Standard-BSK.*

Wiederschmelzbarkeit

Die Wiederschmelzbarkeit wurde für jeden Blockschmelzkäse in einer Doppelbestimmung am ersten Tag nach der Herstellung, nach vier Wochen und drei Monaten geprüft.

Mit den Rezepturen R1 bis R11 wurde das Verhalten der Schmelzsatz-Kombinationen SP1/SC näher untersucht. Ausgegangen wurde dabei von der Standardrezeptur mit einer zugefügten Schmelzsatzmenge von 25 g. Die Menge von SP1 und damit die Menge des Phosphats sollte wegen des gleichbleibenden P₂O₅-Gehaltes konstant bleiben.

In Abbildung 4.5 ist die funktionelle Eigenschaft Wiederschmelzbarkeit nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten im Vergleich abgetragen.

Bis zu einer Reduzierung auf 4,61 g Natrium (R1) bzw. Erhöhung auf 7,07 g (R4) lag die Wiederschmelzbarkeit nach zwei Tagen Kaltlagerung bei $32,24 \pm 1,65 \text{ cm}^2$. Es ist zu erkennen, dass allerdings der BSK mit einem Gehalt von 5,26 g Na (R9) dem Standard-BSK am ähnlichsten in seiner Wiederschmelzbarkeit war.

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach vier Wochen Kaltlagerung waren kaum Änderungen in der Wiederschmelzbarkeit zu erkennen.

Die Werte nach drei Monaten waren aber deutlich reduziert.

Nach Kawasaki, 2008b, ist der Rückgang der Wiederschmelzbarkeit auf strukturelle Veränderungen im Casein zurückzuführen. Die vorher durch die Wirkung von Schmelzsalzen dispergierten, gelösten Casein-Submicellen werden bei längerer Lagerung wieder rekonstruiert, so dass ein unlösliches Caseinnetzwerk entsteht. Es kommt zu einem erneuten Gelverdichtungsprozess.

Insgesamt schien es aber mit SP1 und SC möglich, die Gesamtschmelzsalmenge auf insgesamt 20,4 g zu reduzieren, und trotzdem qualitativ hochwertige BSK zu gewinnen. *Das Verhältnis zwischen Natriumpolyphosphat und Trinatriumcitrat sollte dabei zwischen 1:1 bzw 1:1,5 liegen.*

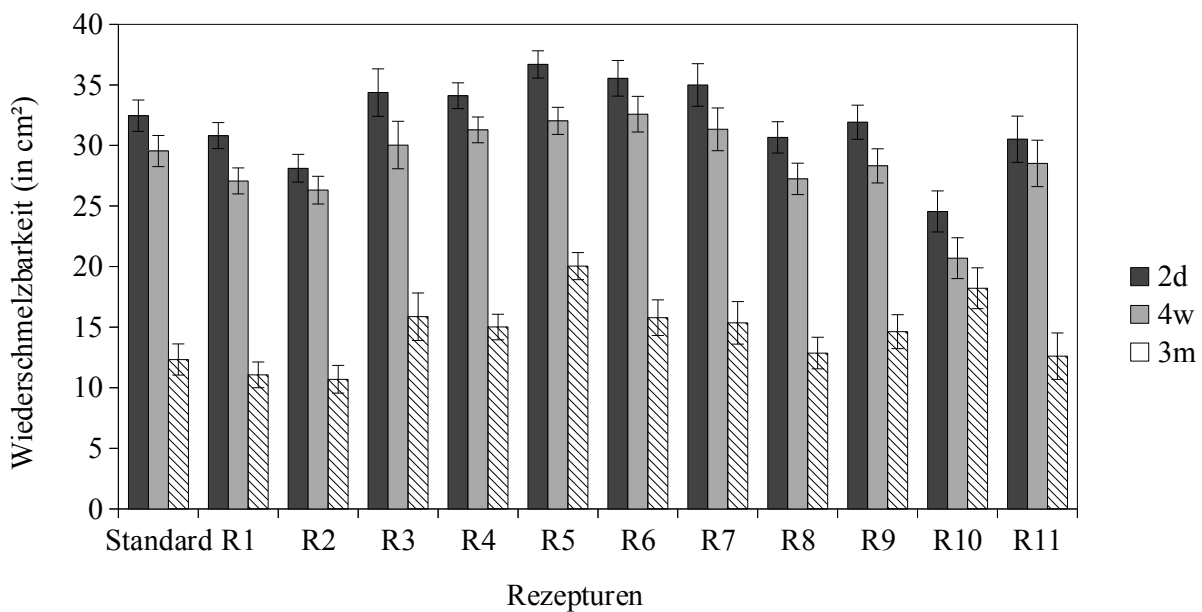


Abb. 4.5.: Wiederschmelzbarkeit der Rezepturen R1-R11 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Fettlässigkeit

In der Abbildung 4.6 sind die Mittelwerte der Fettlässigkeit nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten zum Überblick dargestellt.

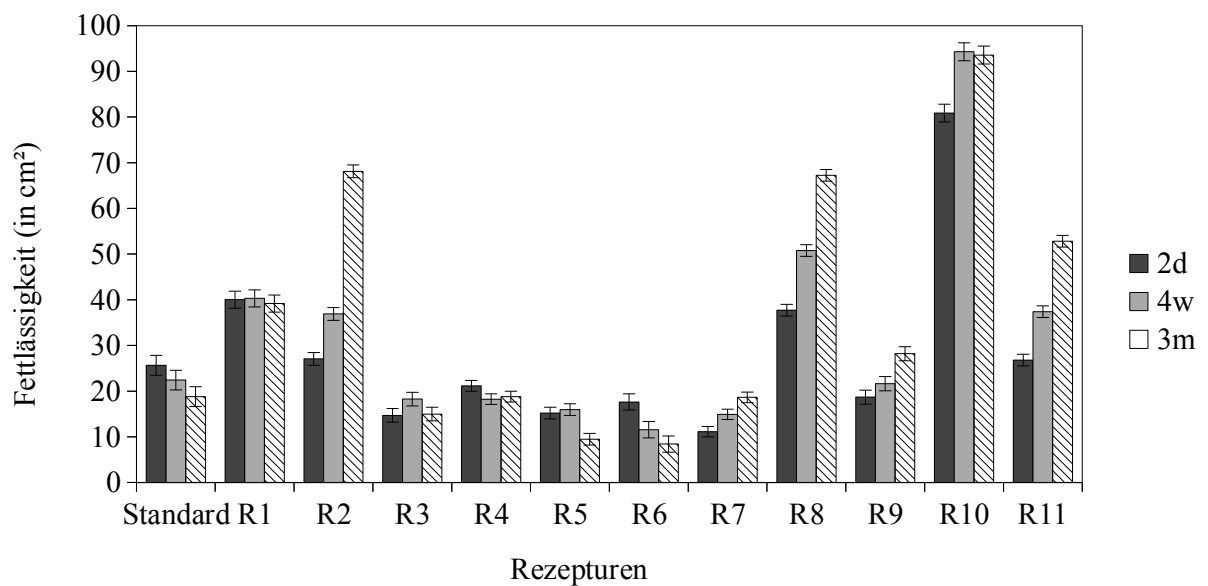


Abb. 4.6.: Fettlässigkeit der Rezepturen R1-R11 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Es ist zu erkennen, dass die Fettlässigkeit der Blockschmelzkäse während der Lagerung unterschiedliche Verläufe aufweist. So ist dargestellt, dass der Fettaustritt beim Standard und bei den Rezepturen R3-R6 mit steigendem Natriumgehalt zwischen 7,07 g und 10,45 g eher abnimmt. Bei den anderen Rezepturen erhöht sich die Fettlässigkeit über den Lagerzeitraum hinweg. Auch das Niveau des Fettaustrittes ist sehr unterschiedlich. Nach zwei Tagen Lagerung waren dem Standard ($25,64 \pm 2,17 \text{ cm}^2$) die Analog-Käse R2 ($27,04 \pm 1,87 \text{ cm}^2$), und R11 ($26,80 \pm 1,76 \text{ cm}^2$) ähnlich, wobei beide Käse später eine andere Fettlässigkeitsentwicklung durchliefen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach vier Wochen Kaltlagerung wurden leicht erhöhte bzw. niedrigere Fettaustritte verzeichnet.

Nach drei Monaten waren die Änderungen aber teilweise gravierend. So wies der Standard-BSK, sowie R3-7 und R9 nur einen leichten Abfall bzw. Anstieg bei der Fettlässigkeit auf. Die BSK besaßen eine gleichbleibende, formstabile Struktur. Besonders die Rezepturen R2, R8, R10, R11 hatten eine deutlich erhöhte Fettlässigkeit. Dies könnte daran liegen, dass sich bei diesen Rezepturen die Proteinstrukturen langsam über den Zeitraum hinweg verändert haben (Berger et al., 1998). Rezeptur 9 war dem Standard am ähnlichsten.

Auch hier konnte die Gesamtschmelzsalzmenge um fast 2 g reduziert werden, ohne einen signifikant negativen Einfluss auf die technofunktionelle Eigenschaft Fettlässigkeit zu haben.

Rheologische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Schmelzversuche am Rheometer im Oszillationsmodus werden auf die charakteristischen Werte reduziert. Die Mittelwerte nach einer Kaltlagerung von zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten sind in Tabelle 4.5 abgetragen. Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.9 zeigen eine vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat.

In Tabelle 4.5 ist zu erkennen, dass die *Rezepturen R1 mit 4,61 g Natrium und R9 mit 5,26 g Natrium dem Standard-BSK nach zwei Tagen in ihren rheometrischen Eigenschaften am ähnlichsten waren*. Die Temperatur beim 45° -Winkel, der den Anfangspunkt des Schmelzbereiches charakterisiert, lag bei den ausgewählten BKS bei $51,2^\circ\text{C}$. Der maximale Verlustwinkel betrug $68,0$ - $68,7^\circ$ bei ca. $89,0^\circ\text{C}$.

Auch nach vier Wochen Kaltlagerung sind R1 und R9 mit dem Standardcharakteristika vergleichbar (T_{45° : $51,2^\circ\text{C}$, δ_{max} : $67,0$ - $69,5^\circ$, $T_{\delta_{max}}$: $83,9$ - $85,9^\circ\text{C}$). *Bei der Untersuchung nach drei Monaten kommt nur noch der BSK mit R9 den Standardwerten nahe.*

4. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.5.: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP1 und SC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			$T45^\circ$ [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 $\pm 1,09$	67,5 $\pm 1,06$	56,4 $\pm 0,90$	89,0 $\pm 0,88$	83,7 $\pm 0,75$	69,3 $\pm 0,61$	51,2 $\pm 0,03$	50,7 $\pm 0,06$	53,6 $\pm 0,04$
R1	68,7 $\pm 0,57$	67,0 $\pm 0,71$	45,0 $\pm 0,68$	85,9 $\pm 1,40$	85,9 $\pm 0,00$	63,6 $\pm 0,00$	51,2 $\pm 0,00$	51,2 $\pm 0,07$	61,5 $\pm 0,00$
R2	68,0 $\pm 0,57$	62,6 $\pm 0,57$	44,8 $\pm 0,39$	77,7 $\pm 0,00$	73,7 $\pm 0,07$	65,6 $\pm 0,00$	53,3 $\pm 0,08$	55,3 $\pm 0,00$	65,6 $\pm 0,07$
R3	69,4 $\pm 0,21$	58,6 $\pm 0,35$	42,0 $\pm 0,27$	79,8 $\pm 0,00$	71,6 $\pm 0,00$	55,3 $\pm 0,00$	49,3 $\pm 0,09$	49,1 $\pm 0,07$	-
R4	67,0 $\pm 0,07$	63,0 $\pm 0,64$	44,1 $\pm 0,57$	87,8 $\pm 1,56$	79,8 $\pm 0,00$	57,3 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,08$	49,1 $\pm 0,00$	-
R5	57,1 $\pm 0,00$	50,7 $\pm 1,48$	38,0 $\pm 0,71$	89,9 $\pm 0,00$	59,5 $\pm 0,07$	49,0 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,00$	-
R6	64,2 $\pm 0,42$	54,4 $\pm 1,77$	40,6 $\pm 1,23$	85,9 $\pm 0,14$	59,4 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,00$	47,1 $\pm 0,07$	-
R7	69,5 $\pm 0,14$	65,8 $\pm 0,92$	40,4 $\pm 0,72$	89,9 $\pm 0,57$	77,7 $\pm 0,00$	55,3 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,07$	-
R8	63,4 $\pm 0,00$	64,0 $\pm 0,21$	45,4 $\pm 0,17$	77,7 $\pm 0,00$	73,9 $\pm 0,00$	63,5 $\pm 0,00$	53,3 $\pm 0,07$	53,2 $\pm 0,07$	63,5 $\pm 0,07$
R9	68,2 $\pm 1,27$	69,5 $\pm 0,21$	48,4 $\pm 1,03$	85,9 $\pm 1,41$	83,9 $\pm 0,00$	63,6 $\pm 0,00$	51,2 $\pm 0,07$	51,2 $\pm 0,00$	56,8 $\pm 0,00$
R11	65,7 $\pm 0,14$	65,4 $\pm 0,07$	48,6 $\pm 0,11$	86,0 $\pm 0,00$	63,5 $\pm 0,08$	53,2 $\pm 0,00$	51,2 $\pm 0,00$	73,6 $\pm 0,07$	57,3 $\pm 0,07$

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Da der $\tan \delta$ des Verlustwinkels der Quotient aus den Werten für Viskosität und Elastizität ist, wird in den folgenden Abbildungen nur der Winkel der rheologischen Untersuchungen abgetragen. Es wird deutlich, dass die Standardrezeptur, R1 und R9 den gleichen Kurvenverlauf aufwiesen. Abweichend davon war z.B. der BSK und Rezeptur 2 (Na: 3,81 g) (Abb 4.7). Der Verlustwinkel verlief zunächst parallel zu den anderen BSK-Kurven bis zu der Temperatur von 45 °C. Danach wurde seine Steigung geringer und der Winkel hatte sein Maximum von 57,1 ° bei 55 °C. Danach lief der Winkel bis 90 °C in einem Plateau weiter.

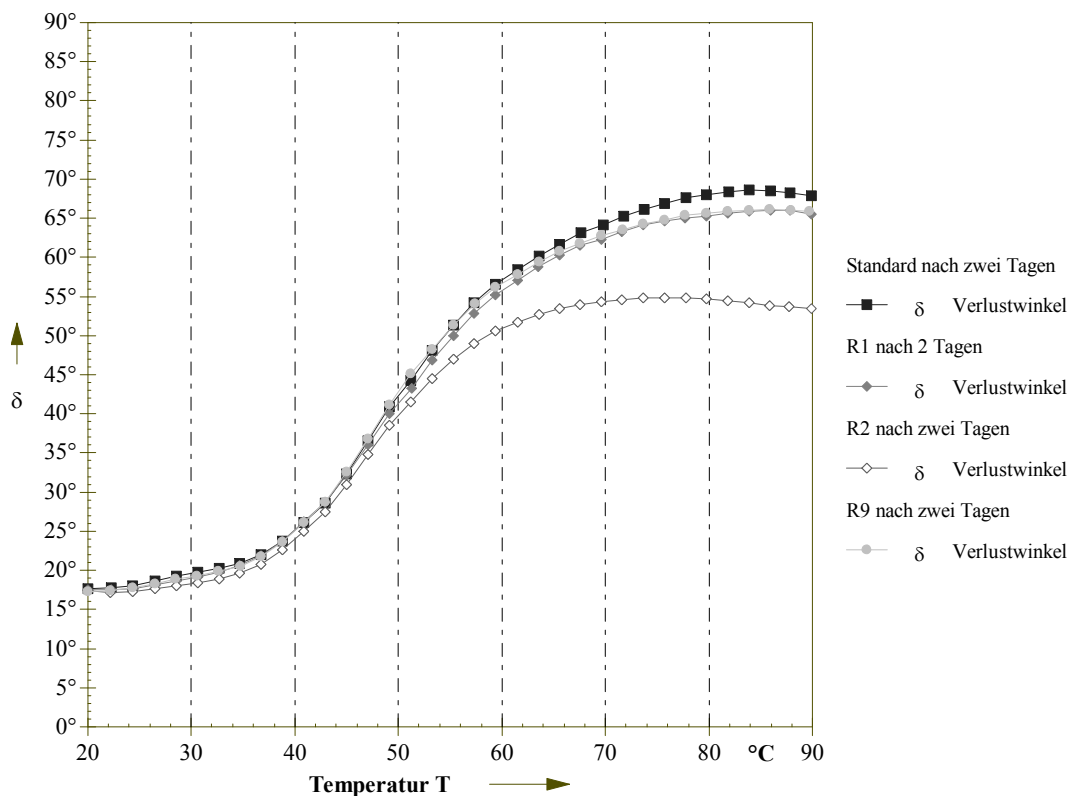


Abb. 4.7.: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP1 und SC nach 2d

4. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.8 zeigt die rheometrischen Untersuchungen nach vier Wochen Kaltlagerung. Die Rezepturen 1, 9 und der Standard-BSK wiesen immer noch nahezu ähnliche Verlustwinkel auf. Der BSK mit 10,45 g Natrium (R5) zeigte einen anderen Verlauf des Verlustwinkels. Die Kurve war am Anfang parallel nach oben verschoben, hatte aber nach dem Klarschmelzpunkt des Fettes eine geringere Steigung, so dass der 45° Winkel schon bei $< 50^\circ\text{C}$ erreicht wurde. Bei niedrigeren Werten (ca. 53° bei $T\delta_{max} 59,4^\circ$) wurde auch δ_{max} abgetragen. Nach dem Erreichen des Maximums fiel die Kurve wieder auf unter $\delta 45^\circ$ zurück, was bedeutete, dass die Elastizität wieder überwog.

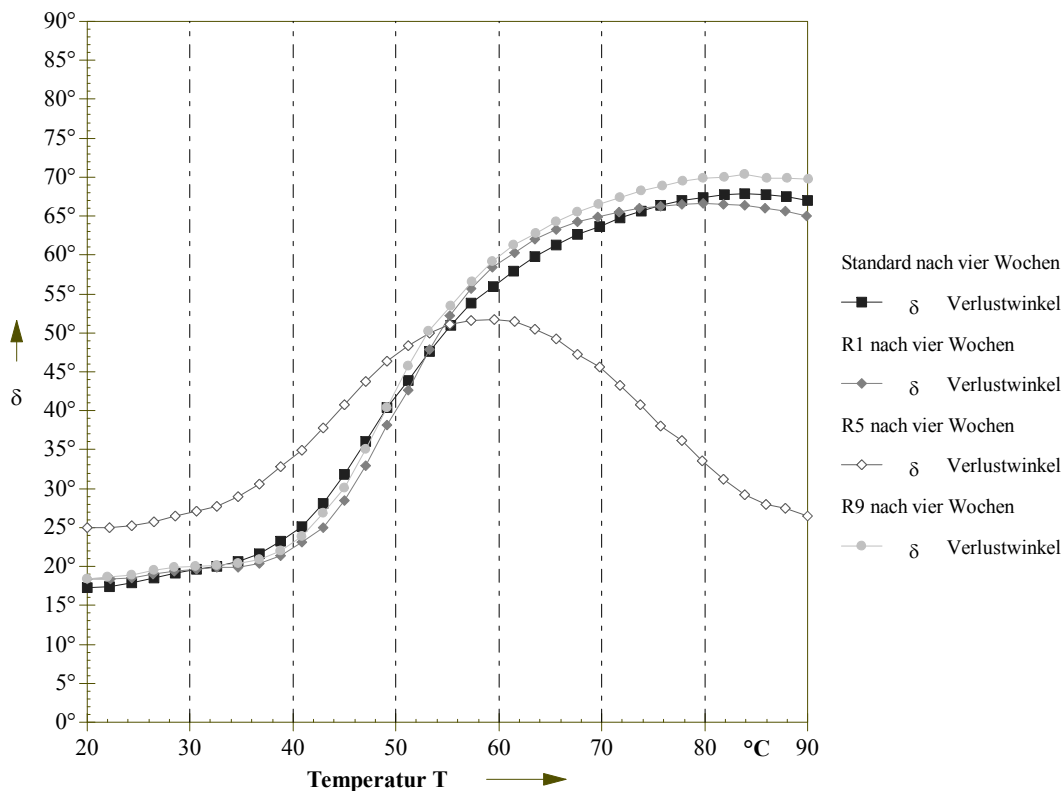


Abb. 4.8.: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP1 und SC nach 4w

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Abbildung 4.9 liefert den Verlustwinkel δ nach drei Monaten. *Es ist zu erkennen, dass sich nun auch der Standard und Rezeptur 9 unterscheiden.* Bis zum 45° Winkel bei der Temperatur von 55°C liefen die Kurven deckungsgleich, parallel zur x-Achse, was vermuten ließ, dass nach längerer Kaltlagerung erhöhte Temperaturen gebraucht werden, um den BSK zum Schmelzen zu bringen. Diese Theorie wurde bisher noch in keiner Publikation festgehalten. Danach stieg die Kurve R9 nicht mehr so steil an und hatte ihr Maximum von 48° bei $61,4^\circ\text{C}$. Der BSK mit dem Standardsalz dagegen erreichte sein δ_{max} von 56° bei $69,6^\circ\text{C}$. Beide Kurven fielen bei Temperaturen $>70^\circ\text{C}$ wieder unter den 45° -Winkel. Das heißt, dass beide Käse erneut an Elastizität zunahmen und der Schmelzbereich kleiner geworden war. Das könnte auf eine festere Proteinstruktur zurückzuführen sein, die bei Lagerung über einen Monat hinaus eintritt (Kawasaki, 2008b). Rezeptur 5 konnte dagegen nach drei Monaten nicht mehr geschmolzen werden. Der 45° Winkel wurde nicht erreicht, so dass temperaturunabhängig immer die Elastizität überwog.

Auf Grund der Beobachtungen am Rheometer wurde deutlich, dass der Natriumgehalt ohne Effekt auf die technofunktionellen Eigenschaften um $0,54\text{ g}$ bei der Verwendung von Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat gesenkt werden konnte.

4. Ergebnisse und Diskussion

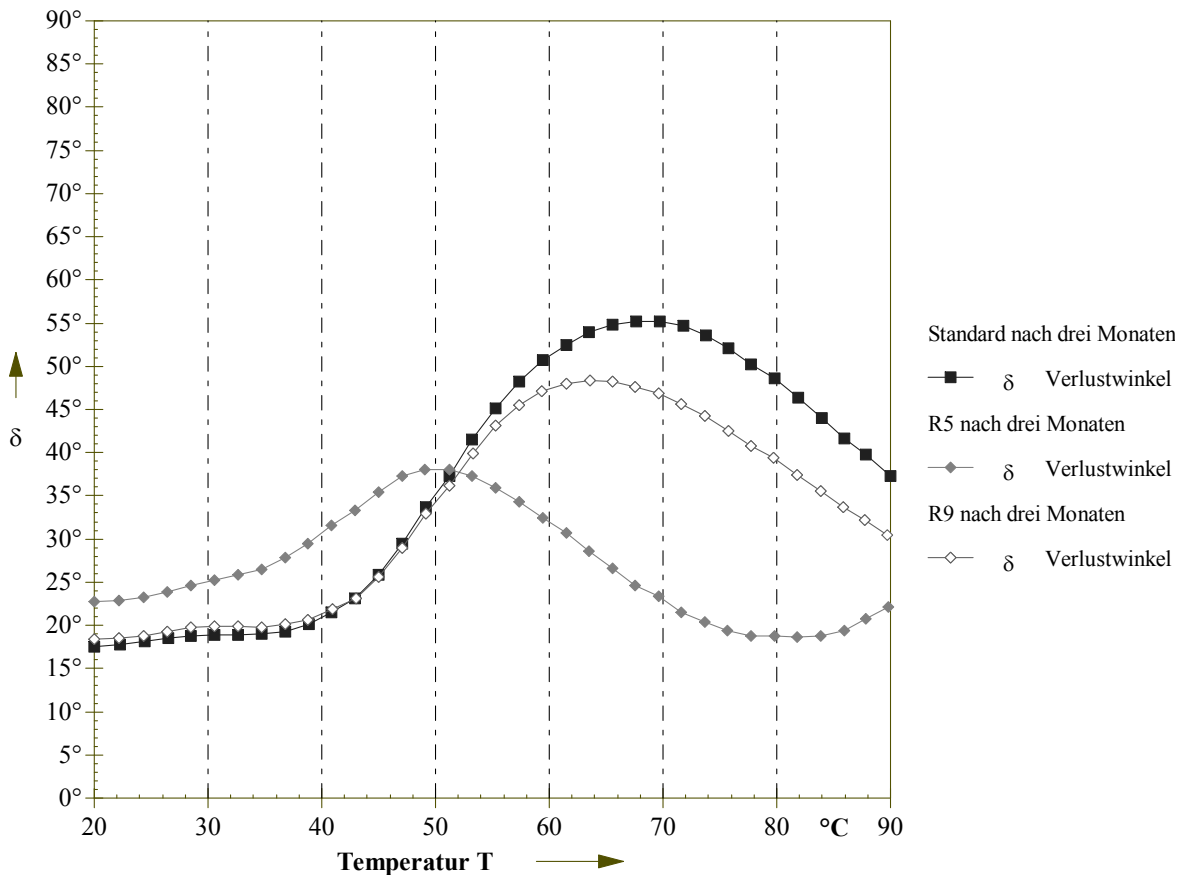


Abb. 4.9.: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP1 und SC nach 3m

Optimierung des BSK mit Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen der Rezepturen 1-11 konnte mit Hilfe der Software Design of Experiments 8.0.1 eine optimale Kombination zwischen Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat berechnet werden.

Da der Natriumgehalt der Rezepturen aus der Verwendung von SP1, der konstant gehalten wurde, und aus SC resultierte, wurde SC als ausschlaggebender, variierender Factor für die Desirability-Funktion bestimmt.

Wurden bei der Bewertung aller untersuchten Eigenschaften (Natriumgehalt, Wiederschmelzbarkeit, Fettlässigkeit und Parameter der rheologischen Untersuchungen) die Eigenschaften des Standards als Optimum eingetragen, so konnte für jede Rezeptur ein bestimmter Wert, die so genannte Desirability, berechnet werden. Um ein Gesamtoptimum zu finden, wurden die sechs Zielgrößen durch die Verwendung von Desirability-Funktionen kombiniert.

Die daraus berechnete Desirabilityfunktion mit dem variierenden Gehalt von Trinatriumcitrat zeigt Abbildung 4.10.

Es ist zu erkennen, dass ein BSK aus 12,74 g SC und 10,2 g SP1 die höchste Desirability ($D = 0,635$) erzielte und daher mit dem Standard vergleichbar ist. Damit kann bei geschickter Verwendung der Salze Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat theoretisch ein BSK mit 5,22 g Natrium hergestellt werden. Dies ist eine Reduzierung um 0,6 g, aber eine Gesamtschmelzsalzreduzierung von 2,06 g.

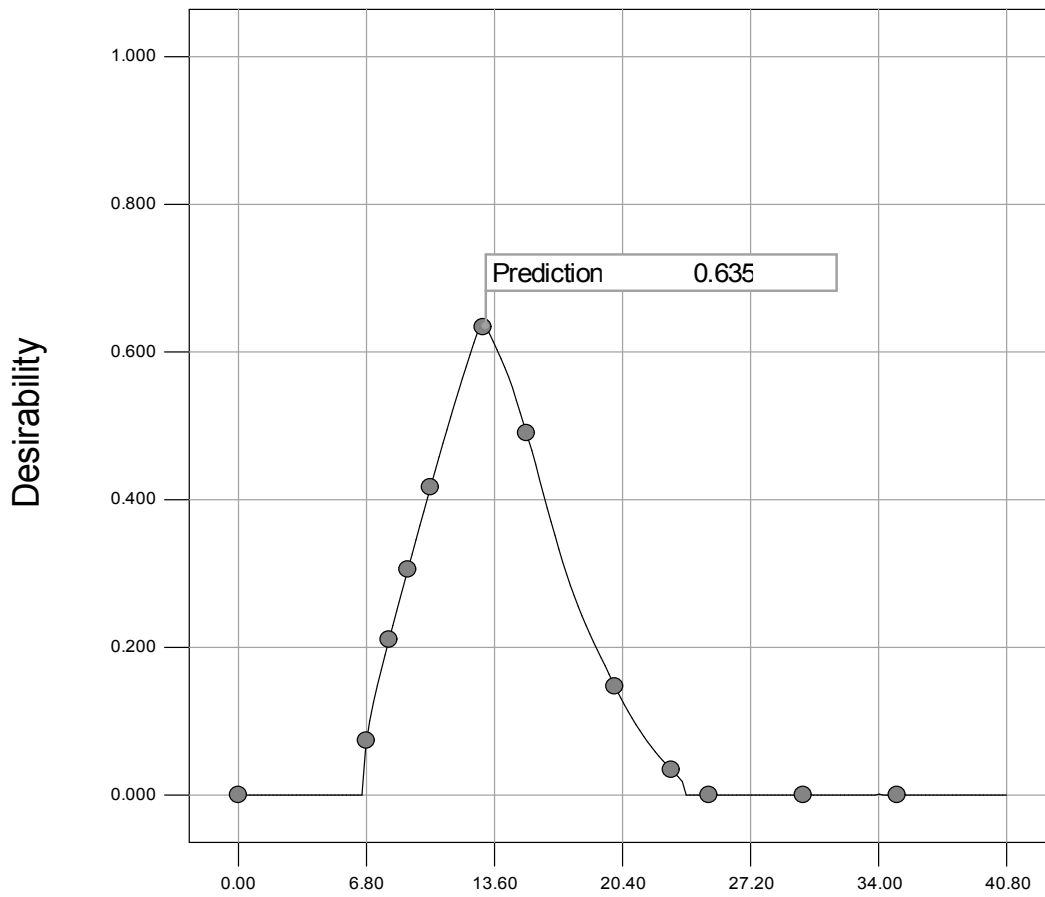


Abb. 4.10.: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und SC (x-Achse: Zugabe von SC in g)

4.2.4. Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP2/Trinatriumcitrat (R12-24)

In den Rezepturen R12 bis R24 wurde das Verhalten der Schmelzsalze Natriumpolyphosphat SP2 und Trinatriumcitrat näher untersucht. Ausgegangen wurde dabei von der Standardrezeptur mit einer Schmelzsalmenge von 25 g. Die Menge von SP2 soll wegen des gleichbleibenden P_2O_5 -Gehaltes bei 10,39 g/Käsecharge konstant bleiben. Je nach prozentualer Verschiebung zwischen SP2 und SC muss mehr oder weniger SC zugesetzt werden.

Der Unterschied zum Natriumpolyphosphat SP1 besteht darin, dass SP2 mehr kurzkettige und gleichzeitig weniger langkettige Phosphatgruppen enthält (vgl. Abbildung 3.5) und dadurch die Cremierung stärker unterstützt.

In Tabelle 4.12 sind die Rezepturen und ihre Gehalte der Einzelkomponenten abgetragen.

Beobachtungen im Rahmen der Herstellung

Vom Standard-BSK ausgehend, ließ sich beobachten, dass BSK, die im Verhältnis 3,35 SP2 : 1 SC (R16) hergestellt worden waren und die BSK mit 1 SP2 : 3 SC (R22) weit von den Standardeigenschaften abwichen. BSK mit erhöhtem SP2:SC Verhältnis waren meist heller, weißlicher und fester. Die Verwendung von fast ausschließlich Trinatriumcitrat führte zu weichen, fast flüssigen BSK. *War das Verhältnis zwischen den ES-Zugaben zwischen 1 SP2 : 1,5 SC - 1 SP2 : 2,3 SC, wurden die Käse stabiler, fester und länger in ihrer Textur.*

Wiederschmelzbarkeit

BSK mit 15 g (R13) und 25 g (R23) Natriumcitrat besaßen nach zwei Tagen eine standardähnliche Wiederschmelzbarkeit. Die Flächenkennzahl nach vier Wochen wurde kaum reduziert, doch die Unterschiede nach drei Monaten waren

Tab. 4.6.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 12-24

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
R12	8,03	0	15,61	3,11
R13	5,99	0	10,03	3,11
R14	4,46	0	5,81	3,11
R15	3,62	0	3,52	3,11
R16	3,07	0	2,00	3,11
R17	3,93	0	4,37	3,11
R18	4,33	0	5,47	3,11
R19	4,78	0	6,69	3,11
R20	5,38	0	8,34	3,11
R21	6,76	0	12,12	3,11
R22	9,65	0	20,06	3,11
R23	7,52	0	14,21	3,11
R24	6,86	0	12,42	3,11

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

sehr groß. In Abbildung 4.11 ist zu sehen, dass nach diesem Zeitraum alle BSK deutlich kleinere geschmolzene Flächen aufwiesen, aber sich fast alle Rezepturen dem Standard-BSK annäherten (Ausnahme: R13 und R22).

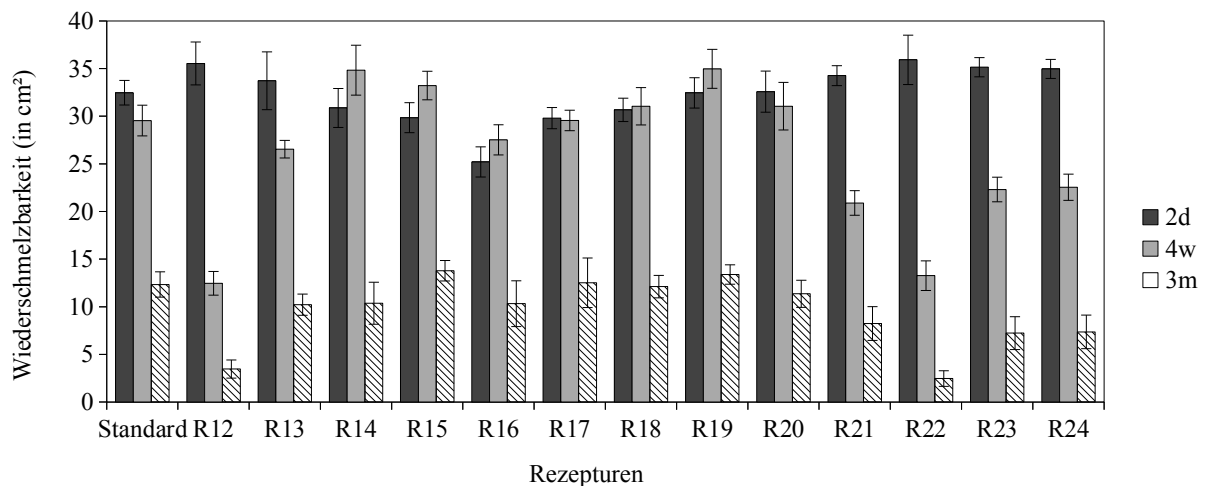


Abb. 4.11.: Wiederschmelzbarkeit der Rezepturen R12-R24 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Weder eine Reduzierung der Gesamtschmelzsalzmenge gegenüber dem Standard noch eine Minderung der Natriummenge scheint möglich. *Damit lässt sich festhalten, dass der Einsatz von Natriumpolyphosphat SP2 gegenüber SP1 zu keiner Verbesserung führte.*

Fettlässigkeit

Abbildung 4.12 zeigt die Fettlässigkeit der Käseproben mit Natriumpolyphosphat SP2 und Trinatriumcitrat. Es ist zu erkennen, dass R12 ähnliche Ergebnisse wie der Standard-BSK lieferte. Die Fettlässigkeit der beiden BSK nahm im Lagerverlauf ab, wobei die Werte beim BSK mit dem Standardsalz sich kaum veränderten.

Damit scheint eine Verringerung von SC von 15,5 g auf 9,03 g möglich, was den Gesamt-ES-Gehalt um 5,5 g und den Natriumgehalt auf 4,46 g reduzierte.

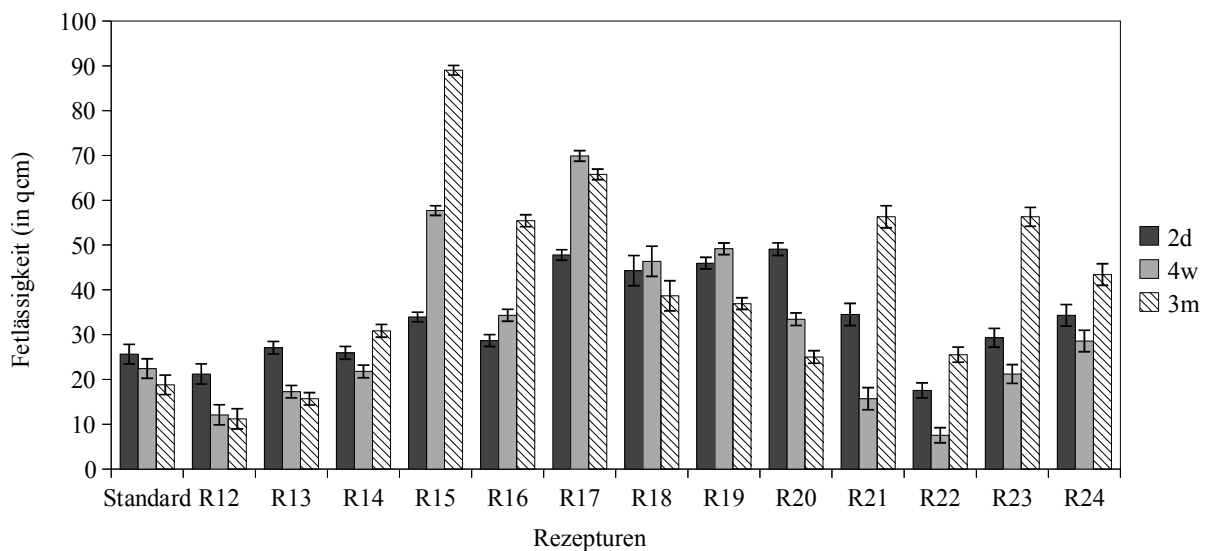


Abb. 4.12.: Fettlässigkeit der Rezepturen R12-R24 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Rheologische Untersuchungen

Die rheologischen Untersuchungen zeigten, dass die BSK mit den Rezepturen 13 (5,99 g Natrium) und 20 (5,38 g Natrium) ähnliche Charakteristika wie der Standard-BSK aufwiesen.

Die Werte δ_{max} , $T\delta_{max}$ und T_{45° lagen bei der ersten Untersuchung nach zwei Tagen sehr nah beieinander (siehe Mittelwerte aus Tabelle 4.19).

In Abbildung 4.13 sind die Verlustwinkel der Untersuchungen nach zwei Tagen abgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Rezeptur 16 mit 3,07 g Natrium einen abweichenden Kurvenverlauf aufwies. Er lief bis zum Klarschmelzpunkt des Fettes noch parallel, fiel dann aber früher ab und sein δ_{max} lag bei $54,2^\circ$. Danach lief die Kurve in einem Plateau aus.

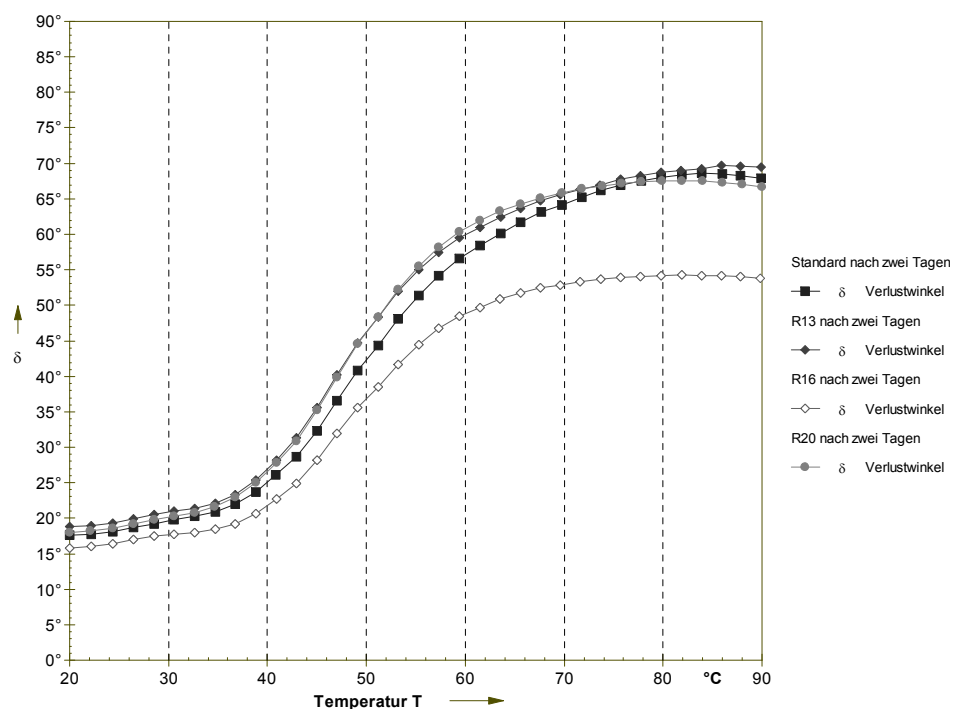


Abb. 4.13.: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP2 und SC nach 2 Tagen

4. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.7.: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP2 und SC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			$T45^\circ$ [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 $\pm 1,09$	67,5 $\pm 1,06$	56,4 $\pm 0,90$	89,0 $\pm 0,88$	83,7 $\pm 0,75$	69,3 $\pm 0,61$	51,2 $\pm 0,03$	50,7 $\pm 0,06$	53,6 $\pm 0,04$
R12	64,5 $\pm 1,11$	51,7 $\pm 1,15$	34,9 $\pm 1,09$	78,3 $\pm 1,17$	67,4 $\pm 1,24$	60,3 $\pm 1,07$	49,1 $\pm 0,03$	49,4 $\pm 0,05$	-
R13	69,7 $\pm 1,03$	63,4 $\pm 0,99$	43,2 $\pm 0,78$	85,9 $\pm 0,79$	75,7 $\pm 0,84$	61,5 $\pm 0,72$	49,1 $\pm 0,09$	51,2 $\pm 0,14$	-
R14	64,9 $\pm 1,21$	62,4 $\pm 1,16$	43,3 $\pm 0,89$	77,7 $\pm 1,07$	73,7 $\pm 1,31$	63,6 $\pm 0,78$	51,2 $\pm 0,09$	53,2 $\pm 0,04$	-
R15	59,6 $\pm 1,03$	55,9 $\pm 0,94$	37,5 $\pm 0,99$	73,7 $\pm 1,12$	73,6 $\pm 1,24$	63,5 $\pm 0,78$	51,2 $\pm 0,09$	55,3 $\pm 0,13$	-
R16	54,2 $\pm 0,98$	49,9 $\pm 1,05$	31,9 $\pm 1,23$	81,9 $\pm 1,16$	69,9 $\pm 0,99$	61,6 $\pm 0,87$	55,3 $\pm 0,07$	59,4 $\pm 0,10$	-
R17	62,1 $\pm 1,25$	61,6 $\pm 1,42$	50,7 $\pm 1,24$	84,0 $\pm 1,13$	73,7 $\pm 1,16$	62,3 $\pm 1,21$	53,2 $\pm 0,09$	53,2 $\pm 0,09$	56,1 $\pm 0,08$
R18	61,5 $\pm 1,09$	64,0 $\pm 1,07$	51,1 $\pm 1,10$	77,7 $\pm 0,98$	75,7 $\pm 1,13$	65,5 $\pm 1,27$	51,2 $\pm 0,06$	53,3 $\pm 0,07$	55,3 $\pm 0,06$
R19	63,3 $\pm 0,97$	63,9 $\pm 1,23$	51,0 $\pm 1,17$	75,7 $\pm 0,96$	73,5 0,99	64,9 $\pm 1,05$	51,2 $\pm 0,03$	53,3 $\pm 0,09$	55,9 $\pm 0,10$
R20	67,5 $\pm 0,99$	63,4 $\pm 1,04$	49,4 $\pm 1,13$	79,9 $\pm 1,09$	73,6 $\pm 1,15$	63,7 $\pm 1,17$	49,1 $\pm 0,09$	51,2 $\pm 0,06$	56,3 $\pm 0,09$
R21	62,8 $\pm 1,13$	50,7 $\pm 0,96$	32,9 $\pm 0,97$	83,9 $\pm 1,07$	61,6 $\pm 1,21$	61,7 $\pm 1,14$	49,1 $\pm 0,06$	51,2 0,00	-
R22	62,4 $\pm 0,98$	50,9 $\pm 1,17$	30,4 $\pm 1,06$	77,7 $\pm 1,23$	57,3 $\pm 1,14$	57,4 $\pm 1,13$	49,1 $\pm 0,07$	49,1 $\pm 0,00$	-
R23	66,9 $\pm 0,98$	62,5 $\pm 0,99$	42,3 $\pm 1,17$	83,9 $\pm 1,15$	71,6 $\pm 1,21$	57,1 $\pm 0,99$	49,1 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,10$	-
R24	70,6 $\pm 1,12$	62,1 $\pm 1,09$	42,0 $\pm 1,09$	87,8 $\pm 1,15$	71,6 $\pm 1,21$	55,3 $\pm 0,98$	51,2 $\pm 0,00$	49,1 $\pm 0,00$	-

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Nach vier Wochen war kaum noch ein Käse dem Standard-BSK ähnlich. Einzig der BSK mit R18 (Na: 4,33 g) verlief zunächst gleich, fiel dann aber nach seinem δ_{max} stärker wieder ab (siehe Abbildung 4.14). Die vorher guten Rezepturen R13 und R20 gehörten immer noch zu den besseren Alternativen, doch verloren sie zunehmend an Stabilität nach längerer Lagerung.

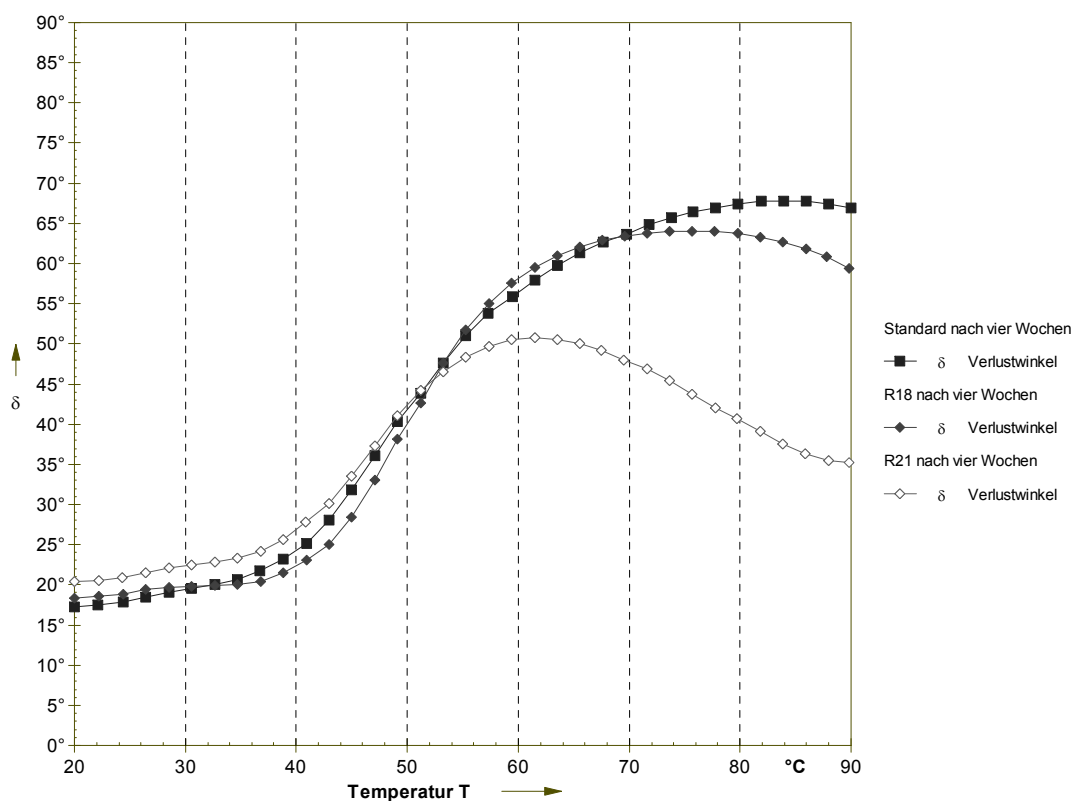


Abb. 4.14.: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP2 und SC nach 2 Tagen und 4 Wochen

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen nach drei Monaten zeigten, dass R18 mit 4,33 g Natrium wiederum die beste Alternative war. Der Verlustwinkel entsprach fast dem des Standard-BSKs, doch ergab der δ_{max} (51,1 ° bzw. 56,4 °) geringere Werte und wurde bei niedrigerer Temperatur (65,5 °C bzw. 69,3 °C) erreicht.

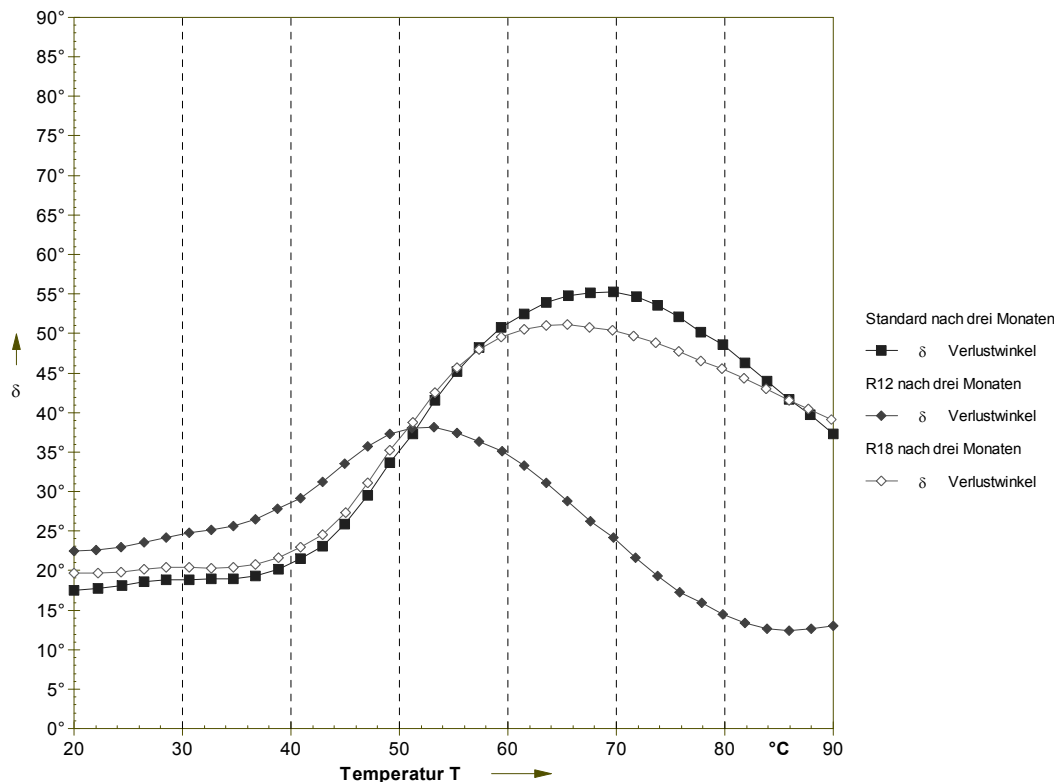


Abb. 4.15.: Vergleichende Darstellung von ausgewählten Verlustwinkeln der BSK mit SP2 und SC nach drei Monaten

Auch hier ist zu sehen, dass sich der BSK im Lagerverlauf verändert. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen wird deutlich, dass die rheologischen Eigenschaften von Analogkäse von ihrer Zusammensetzung und ihrer Struktur abhängen (Brezina, 1991). Doch laut Tamime et al., 1999, ist vor allem die Lagerzeit ausschlaggebend für das rheologische Verhalten.

Bei der Verwendung von Natriumpolyphosphat SP2 wird auf Grund der höhe-

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

ren Anzahl an Pyrophosphaten im Gemisch die Käsemasse stärker emulgiert, doch ist für eine stabile Textur vor allem die Kapazität des Ionenaustausches wichtiger, was durch langkettige Polyphosphate vermehrt erreicht wird (Maurer, 2011).

Optimierung der BSK mit Natriumpolyphosphat SP2 und Trinatriumcitrat

Auf Grund der erzielten Ergebnisse ergab sich folgende Optimierungsfunktion über alle Eigenschaften (Abbildung 4.16 auf Seite 111).

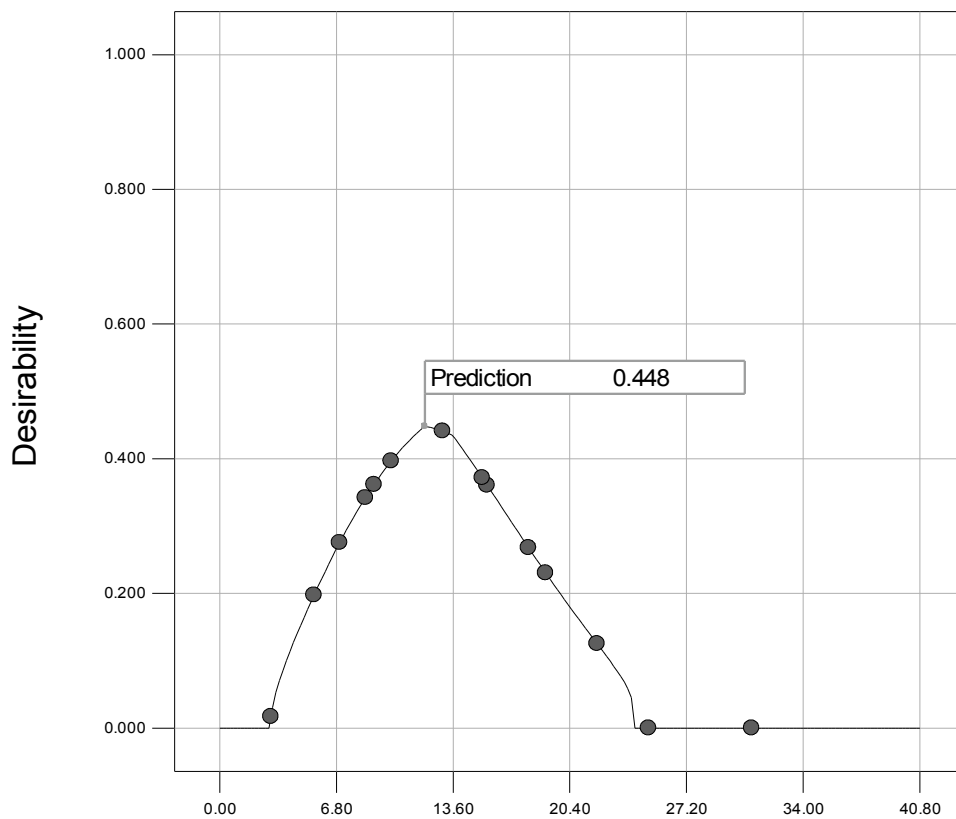


Abb. 4.16.: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP2 und SC (x-Achse: Zugabe von SC in g)

4. Ergebnisse und Diskussion

Es ist zu sehen, dass die Rezeptur eines optimalen BSK über alle Eigenschaften theoretisch aus 11,96 g SC und 10,39 g SP2 bestehen muss. Daraus resultiert ein Natriumgehalt in der Gesamtmasse von 5,06 g bei einer Gesamtschmelzsaltzugabe von 22,35 g. Also kann die Gesamtschmelzsaltmenge im Vergleich zum Standard ohne Qualitätsverlust reduziert werden, der Natriumgehalt aber nicht. Daher ist ein Austausch von SP1 durch SP2 bei der Verwendung von SC nur bedingt zielführend.

4.2.5. Wirkungsweise von Natriumpolyphosphaten SP1/SP2 und Trinatriumcitrat SC (R25-31)

In diesem Abschnitt werden nun Kombinationen zwischen SP1, SP2 und SC betrachtet, die 40 % oder 30 % Phosphatgemisch und entsprechend 60 % SC bzw. 70% enthalten, da sich aus den vorherigen Versuchen ein Schwellenwert für Natriumpolyphosphat SP1 von 30 % und für SP2 40 % ergeben hatte. Folgende Rezepturen wurden gefahren:

Tab. 4.8.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 25-31

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
R25	7,87	0	15,41	3,1
R26	7,05	0	15,51	3,1
R27	5,90	0	9,94	3,1
R28	5,85	0	9,89	3,1
R29	5,95	0	9,99	3,1
R30	5,92	0	9,96	3,1
R31	5,87	0	9,91	3,1

Beobachtungen bei der Herstellung

Bei der Herstellung waren die BSK, die insgesamt mit nur 30% SP1/SP2 - Gemisch und 70 % SC hergestellt worden waren, stets flüssiger, weicher und augenscheinlich etwas gelber, was für eine unzureichende Struktur- und Emulsionsbildung spricht. BSK mit 40 % SP1/SP2-Mix waren fester, glatt, glänzend und besaßen eine lange Textur beim Portionieren.

Wiederschmelzbarkeit

Bei den Kombinationen konnten die in Abbildung 4.17 gezeigten Wiederschmelzbarkeiten gemessen werden.

Die Mittelwerte der Untersuchungen zeigten, dass bei der ersten Untersuchung nach zwei Tagen die BSK mit den Rezepturen 28-30 noch standardähnliche Schmelzeigenschaften aufwiesen. Die Flächen lagen um die $31,8 \text{ cm}^2$ und waren mit der Standardfläche von $32,5 \text{ cm}^2$ vergleichbar. Bei der zweiten und dritten Untersuchung nach vier Wochen bzw. drei Monaten erreichte kein BSK die Werte des Standards.

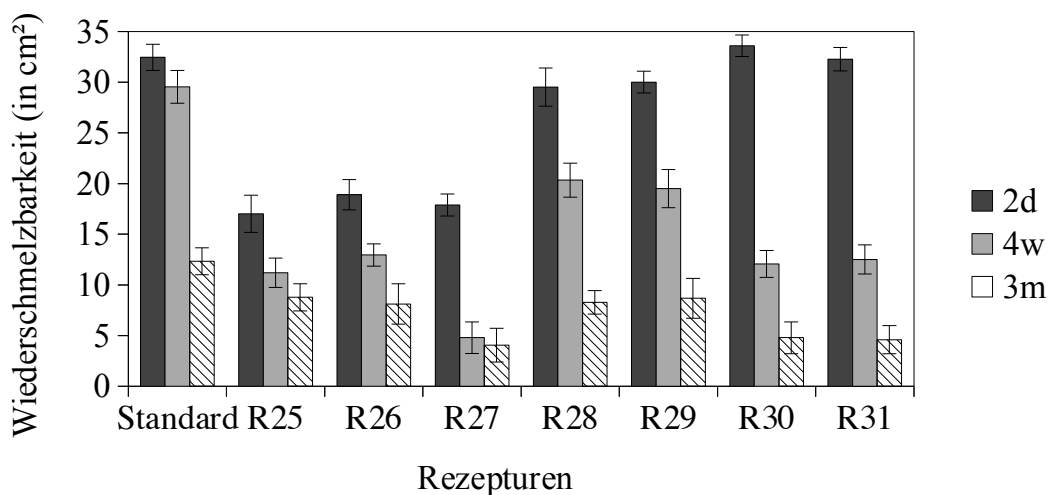


Abb. 4.17.: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 bei BSK mit SP1, SP2 und SC

Fettlässigkeit

Die Mittelwerte der Fettlässigkeit bei Kombinationen aus Natriumpolyphosphat SP1/SP2 und Trinatriumcitrat sind in Abbildung 4.18 abgetragen.

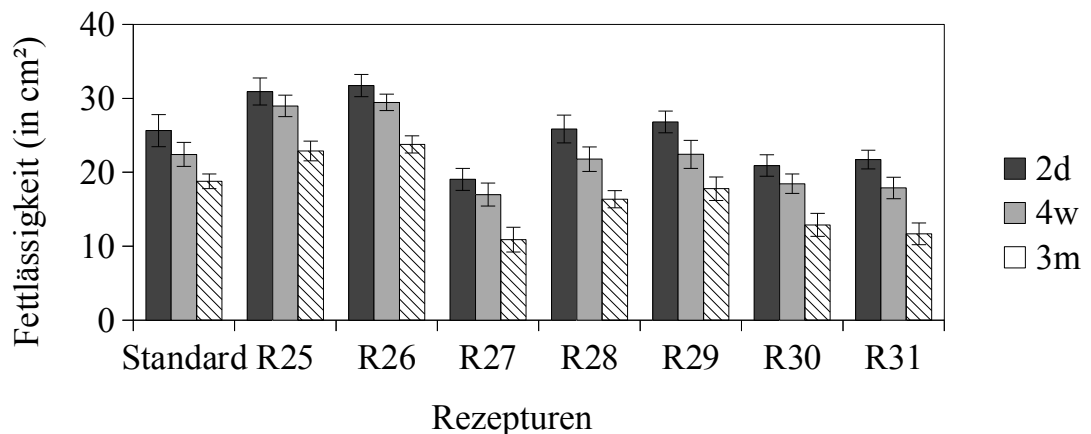


Abb. 4.18.: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 bei BSK mit SP1, SP2 und SC

Es ist zu erkennen, dass die Rezepturen 28 und 29 über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg ähnliche Fettlässigkeiten wie der Standard aufwiesen. Obwohl die Rezepturen unterschiedlich zusammengesetzt waren, resultierten gleiche Gehalte an Natrium, Citrat und Phosphat.

Auch wenn die Analogprodukte in ihren Eigenschaften nah beieinander lagen, konnten mit diesen Rezepturzusammenstellungen weder die Gesamtschmelzsalzmenge noch die Natriumkonzentration reduziert werden.

Rheologische Untersuchungen

Da die Ergebnisse des Praxistests Wiederschmelzbarkeit für die R25-27 unbefriedigend ausfielen, wurden nach der ersten Untersuchung nur noch die Rezepturen 28-31 nach vier Wochen und drei Monaten Kaltlagerung weiter analysiert. In Tabelle 4.9 sind die Mittelwerte der rheologischen Untersuchungen abgetragen, die zeigen, dass nur R28 mit 5,85 g Natrium über den Lagerzeitraum hinweg mit dem Standard vergleichbar war, allerdings auch bei den Untersuchungen nach drei Monaten abweicht.

Tab. 4.9.: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP1, SP2 und SC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			$T45^\circ$ [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 $\pm 1,09$	67,5 $\pm 1,06$	56,4 $\pm 0,90$	89,0 $\pm 0,88$	83,7 $\pm 0,75$	69,3 $\pm 0,61$	51,2 $\pm 0,03$	50,7 $\pm 0,06$	53,6 $\pm 0,04$
R25	63,7 $\pm 1,11$	-	-	71,6 $\pm 1,34$	-	-	49,1 $\pm 0,05$	-	-
R26	53,6 $\pm 0,98$	-	-	63,6 $\pm 1,13$	-	-	51,2 $\pm 0,04$	-	-
R27	48,7 $\pm 1,13$	-	-	61,6 $\pm 1,09$	-	-	53,2 $\pm 0,09$	-	-
R28	62,2 $\pm 1,21$	49,3 $\pm 1,17$	42,8 $\pm 1,31$	73,7 $\pm 1,09$	63,5 $\pm 1,15$	57,3 $\pm 1,07$	53,3 $\pm 0,06$	55,3 $\pm 0,03$	-
R29	60,2 $\pm 1,05$	46,5 $\pm 1,16$	40,2 $\pm 1,05$	71,6 $\pm 1,04$	61,6 $\pm 0,98$	59,4 $\pm 0,78$	51,2 $\pm 0,06$	59,4 $\pm 0,03$	-
R30	60,4 $\pm 1,23$	47,9 $\pm 1,17$	39,6 $\pm 1,25$	73,8 $\pm 0,98$	63,5 $\pm 0,99$	57,3 $\pm 1,06$	53,2 $\pm 0,05$	57,8 $\pm 0,05$	-
R31	57,2 $\pm 1,14$	47,0 $\pm 1,08$	37,8 $\pm 1,19$	71,6 $\pm 1,09$	63,5 $\pm 0,79$	57,3 $\pm 0,83$	53,2 $\pm 0,06$	57,3 $\pm 0,00$	-

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Werden die Abbildungen der Verlustwinkel 4.19, 4.20 und 4.21 genauer betrachtet, so erfüllt keine Rezeptur die Anforderungen des Standard-BSKs, wobei die Rezeptur 28 noch am geeignetsten war. Werden die einzelnen Komponenten dieser Rezeptur zusammengerechnet, so beinhaltet der BSK 25,62 g Schmelzsalz und 5,85 g Natrium, womit eine leichte Erhöhung der Gesamtschmelzsalmenge nötig ist, um vergleichbare BSK herzustellen. Diese Rezepturen könnten aber beim Ersatz von SC durch Trikaliumcitrat noch eine Rolle spielen.

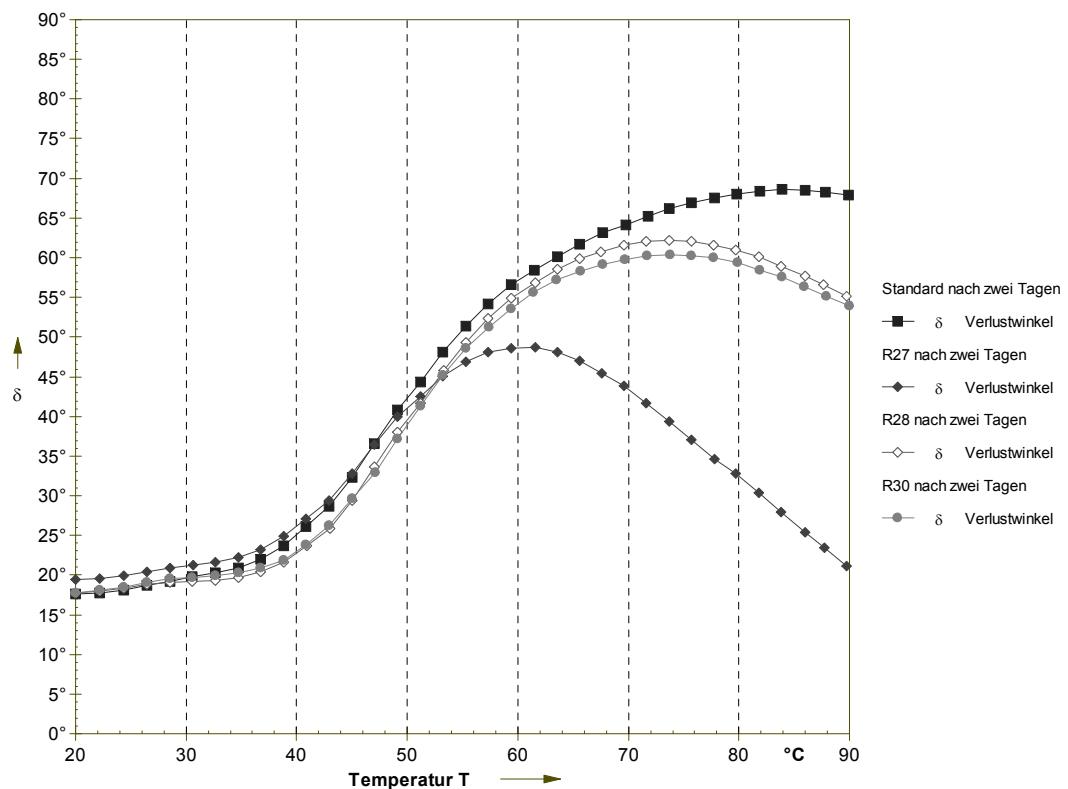


Abb. 4.19.: Mittelwert der rheologischen Untersuchungen nach zwei Tagen bei BSK mit SP1, SP2 und SC

4. Ergebnisse und Diskussion

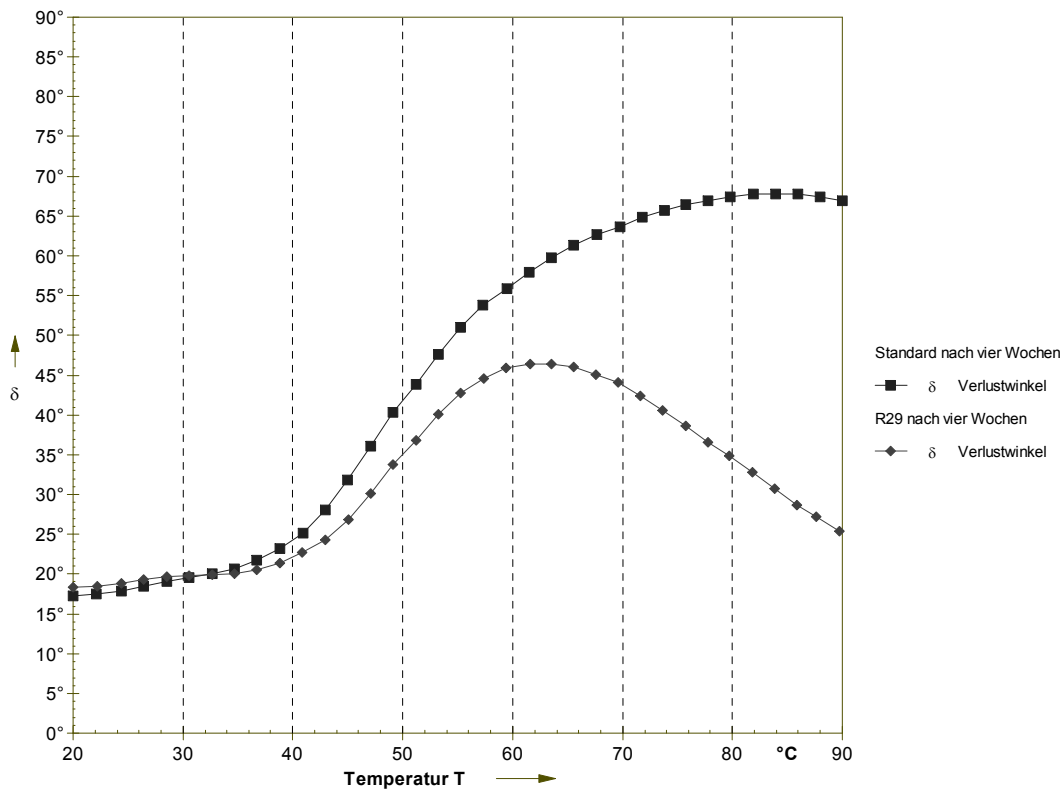


Abb. 4.20.: Mittelwert der rheologischen Untersuchungen nach vier Wochen bei BSK mit SP1, SP2 und SC

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

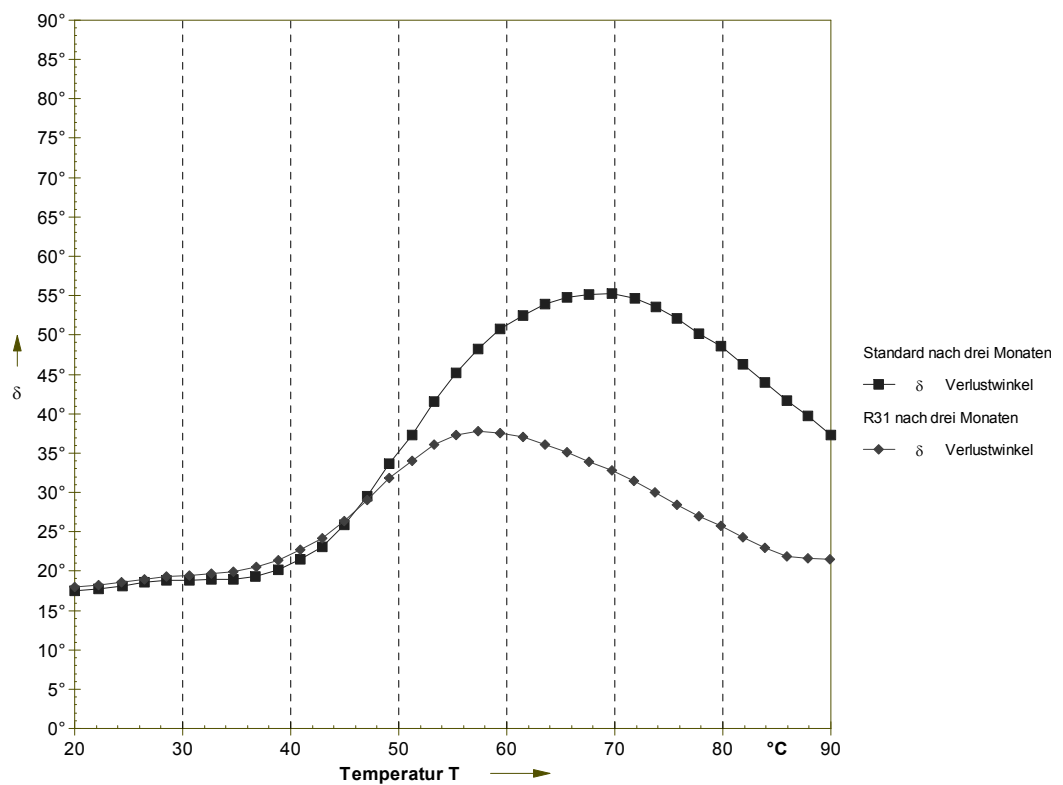


Abb. 4.21.: Mittelwert der rheologischen Untersuchungen nach drei Monaten bei BSK mit SP1, SP2 und SC

Optimierung der BSK mit Natriumpolyphosphat SP1/SP2 und Trinatriumcitrat

Eine Optimierung scheint bei den oben genannten Ergebnissen nicht zielführend. Es ist festzuhalten, dass bei einer Kombination der Natriumpolyphosphate SP1/SP2 und Trinatriumcitrat kein Käse zu vergleichbaren Werten wie der Standard-BSK gekommen ist. Aus den Rezepturen R28-R31 resultierten zwar ähnliche funktionelle Eigenschaften, doch ist dafür eine erhöhte Schmelzsalmenge und meist mehr Natrium nötig. Demnach bringt eine Kombination der drei Einzelkomponenten zunächst keinen Vorteil.

4.2.6. Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP1 und Trikaliumcitrat (R32-42)

In den Versuchen mit R32-42 wurde Trinatriumcitrat in den gleichen Konzentrationen wie bei R1-11 durch Trikaliumcitrat ausgetauscht. SP1 wurde hier für den P_2O_5 -Gehalt auf 10,2 g eingestellt. Ziel der Versuche war es herauszufinden, ob es möglich ist, Natriumschmelzsalze durch Kaliumschmelzsalze auszutauschen, um damit eine Natriumreduktion zu erreichen.

Folgende Rezepturen wurden 3-5 mal gefahren:

Tab. 4.10.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 32-42

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
R32	2,21	1,25	1,98	3,09
R33	2,21	1,76	2,80	3,09
R34	2,21	2,50	3,69	3,09
R35	2,21	5,62	8,95	3,09
R36	2,21	3,74	5,95	3,09
R37	2,21	3,06	4,87	3,09
R38	2,21	4,76	7,75	3,09
R39	2,21	7,27	11,54	3,09
R40	2,21	8,33	13,24	3,09
R41	2,21	9,16	14,56	3,09
R42	2,21	11,23	17,84	3,09

Beobachtungen bei der Herstellung

Ausgehend von der Standardkonzentration wurde beobachtet, dass beim erhöhten prozentualen Einsatz von SP1 die hergestellten BSK stets eine sandige Oberfläche und einige unaufgelöste Caseinstücke aufwiesen. Bei der Verwendung von mehr als 22,5 g Trikaliumcitrat wurden die Käse wiederum weicher und klebten an den Abfüllutensilien fest. Dies könnte allerdings daran liegen, dass bei niedrigeren Konzentrationen von Natriumpolyphosphat SP1 mehr Gesamt-ES eingesetzt werden musste.

Wiederschmelzbarkeit

In Abbildung 4.22 ist die Wiederschmelzbarkeit der BSK mit PC und SP1 abgetragen.

Es ist zu erkennen, dass bei der ersten Untersuchung nach zwei Tagen die BSK zwischen 8,35 g und 15,3 g Trikaliumcitrat (R35-R37) standardähnliche Schmelzeigenschaften hatten. Ihre Flächen lagen bei $34,05 \pm 0,5 \text{ cm}^2$.

Nach vier Wochen waren dieselben BSK mit dem Standard-BSK identisch und lagen bei $28,00 \pm 0,5 \text{ cm}^2$.

Nach drei Monaten Kaltlagerung hatten alle BSK deutlich an Wiederschmelzbarkeit verloren. R36 und R37 waren dem Standard wiederum sehr nahe und besaßen eine Schmelzfläche von $12,75 \pm 0,5 \text{ cm}^2$. Damit konnten BSK mit insgesamt 6,8 g weniger Schmelzsatz hergestellt werden. Bei der Zusammensetzung konnte der Natriumgehalt von 5,80 g auf 2,20 g reduziert werden, wobei die Kaliummenge auf 3,06 g erhöht wurde. *Es bleibt festzuhalten, dass bei der Verwendung von SP1/PC die gleichen Konzentration wie bei SP1/SC zu ähnlichen Wiederschmelzbarkeiten führen.*

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

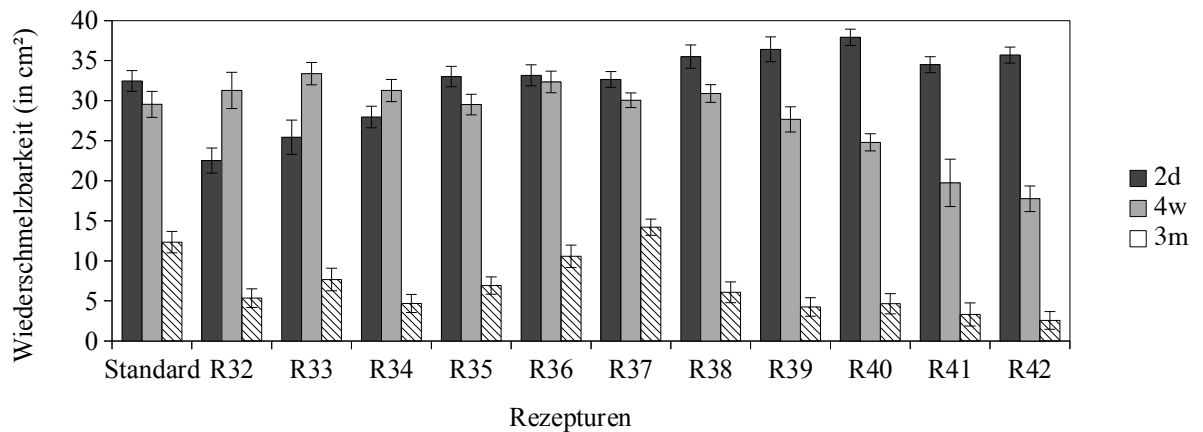


Abb. 4.22.: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 der BSK mit SP1 und PC

Fettlässigkeit

Die Fettlässigkeit der BSK mit SP1/PC kann aus Abbildung 4.23 abgelesen werden.

Es ist zu erkennen, dass wiederum die Rezepturen, die schon bei der Wiederschmelzbarkeit ähnliche Ergebnisse wie der Standard-BSK hatten, auch bei der Fettlässigkeit in die engere Auswahl kommen. Erneut veränderten sich die Werte bei den ausgewählten BSK nach vier Wochen nicht. Erst bei der dritten Untersuchung nach drei Monaten ist eine Verringerung der Fettlässigkeit erkennbar, wobei erneut R35-37 dem Standard ähnliche Ergebnisse lieferten und damit der Natriumgehalt um 2,40 g gesenkt werden konnte, ohne dass es negative Auswirkungen auf die Qualitätseigenschaften der BSK hatte.

4. Ergebnisse und Diskussion

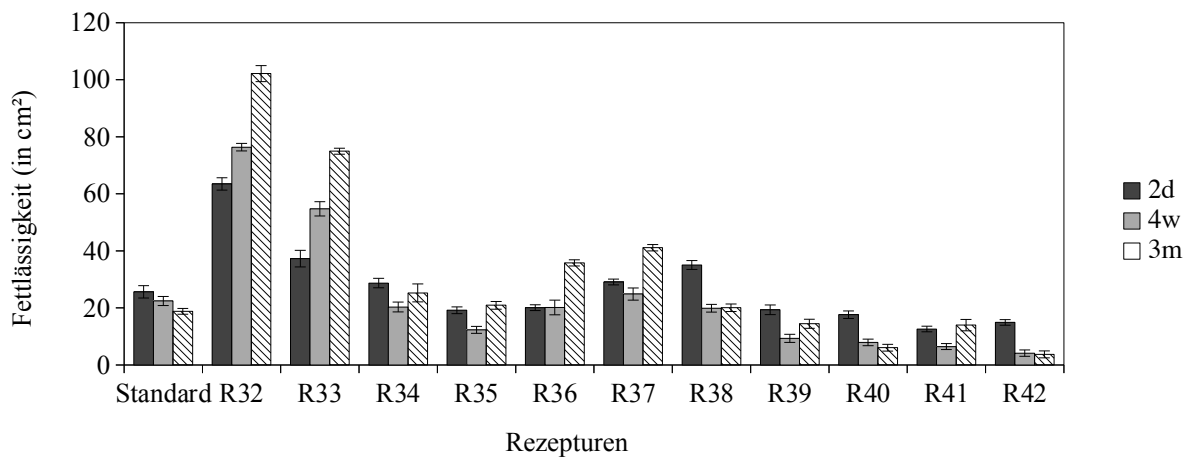


Abb. 4.23.: Fettlässigkeit in cm^2 der BSK mit SP1 und PC

Rheologische Untersuchungen

In Tabelle 4.11 sind die Mittelwerte der Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten abgetragen.

Es ist zu erkennen, dass über den gesamten Lagerzeitraum hinweg die Rezeptur 35 mit dem Standard-BSK vergleichbar war. Der maximale Verlustwinkel δ_{max} lag nach zwei Tagen bei $69,9^\circ$ und dessen Temperatur bei $T\delta_{max} = 88^\circ\text{C}$. Auch $T45^\circ$ war im Bereich der Standardwerte. Ebenfalls schien die Rezeptur R38 am Anfang noch ähnliche Textureigenschaften zu besitzen, fiel aber in ihren gemessenen Werten nach dem langen Kaltlagerungszeitraum ab. Damit war es möglich, den Natriumgehalt um über 50 % zu reduzieren und den Kaliumgehalt auf 5,62 g bei ähnlichen Citrat und Phosphatwerten zu erhöhen.

Bei der zweiten Untersuchung besaß wiederum die Rezeptur 35 die besten Vergleichswerte.

Die dritte Untersuchung nach drei Monaten Kaltlagerung zeigte, dass kein BSK so stabil in seinen rheologischen Eigenschaften wie der Standard-BSK war. Auch der BSK R35 erreichte nicht die angestrebten Werte.

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Tab. 4.11.: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse zu den BSK mit SP1 und PC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			$T45^\circ$ [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 $\pm 1,09$	67,5 $\pm 1,06$	56,4 $\pm 0,90$	89,0 $\pm 0,88$	83,7 $\pm 0,75$	69,3 $\pm 0,61$	51,2 $\pm 0,03$	50,7 $\pm 0,06$	53,6 $\pm 0,04$
R32	51,8 $\pm 0,98$	56,4 $\pm 1,01$	37,4 $\pm 0,98$	90,0 $\pm 0,13$	73,7 $\pm 0,98$	53,3 $\pm 1,10$	59,5 $\pm 0,09$	55,3 $\pm 0,11$	-
R33	50,8 $\pm 1,21$	56,2 $\pm 1,17$	36,9 $\pm 1,23$	82,9 $\pm 0,97$	71,6 $\pm 1,13$	53,2 $\pm 1,17$	58,4 $\pm 0,96$	55,3 $\pm 0,84$	-
R34	58,0 $\pm 1,13$	63,3 $\pm 1,15$	44,3 $\pm 1,19$	86,0 $\pm 0,98$	76,7 $\pm 1,15$	55,3 $\pm 1,07$	53,3 $\pm 0,05$	53,3 $\pm 0,03$	-
R35	69,9 $\pm 1,13$	66,9 $\pm 1,09$	47,2 $\pm 1,17$	88,0 $\pm 1,21$	79,8 $\pm 1,08$	57,3 $\pm 0,97$	49,1 $\pm 0,03$	51,2 $\pm 0,03$	53,3 $\pm 0,00$
R36	63,0 $\pm 1,31$	66,0 $\pm 1,17$	44,1 $\pm 1,24$	81,8 $\pm 0,98$	79,8 $\pm 1,13$	55,3 $\pm 0,95$	53,3 $\pm 0,04$	51,2 $\pm 0,01$	-
R37	57,9 $\pm 1,13$	65,6 $\pm 1,21$	59,4 $\pm 1,17$	79,8 $\pm 1,14$	75,7 $\pm 0,89$	54,7 $\pm 0,97$	53,3 $\pm 0,04$	51,2 $\pm 0,03$	47,1 $\pm 0,09$
R38	69,8 $\pm 1,13$	69,2 $\pm 1,13$	39,8 $\pm 1,23$	87,8 $\pm 1,16$	80,8 $\pm 1,21$	53,3 $\pm 1,08$	51,2 $\pm 0,01$	51,2 $\pm 0,05$	-
R39	64,7 $\pm 1,13$	60,1 $\pm 1,11$	37,1 $\pm 1,32$	79,8 $\pm 1,16$	71,6 $\pm 1,19$	55,3 $\pm 1,09$	49,1 $\pm 0,05$	50,2 $\pm 0,09$	-
R40	62,7 $\pm 1,23$	52,9 $\pm 1,16$	38,6 $\pm 1,14$	87,6 $\pm 1,18$	61,5 $\pm 1,22$	53,7 $\pm 1,07$	47,0 $\pm 0,11$	51,2 $\pm 0,09$	-
R41	75,3 $\pm 1,14$	50,0 $\pm 1,24$	35,0 $\pm 1,06$	82,9 $\pm 1,06$	57,3 $\pm 1,15$	53,3 $\pm 1,13$	47,1 $\pm 0,13$	49,1 $\pm 0,00$	-
R42	60,6 $\pm 1,12$	47,95 $\pm 1,19$	63,6 $\pm 1,02$	75,7 $\pm 1,09$	59,5 $\pm 0,98$	77,7 $\pm 1,21$	49,1 $\pm 0,04$	52,2 $\pm 0,06$	49,1 $\pm 0,03$

4. Ergebnisse und Diskussion

In den Abbildungen 4.24, 4.25 und 4.26 sind vergleichende Messungen der Verlustwinkel der BSK mit SP1 und PC nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten abgetragen.

Die erste Untersuchung wird von der Rezeptur R35 dominiert. Ihr Kurvenverlauf ist nahezu identisch mit dem des Standards. R38 hat die stärksten Abweichungen im Kurvenverlauf.

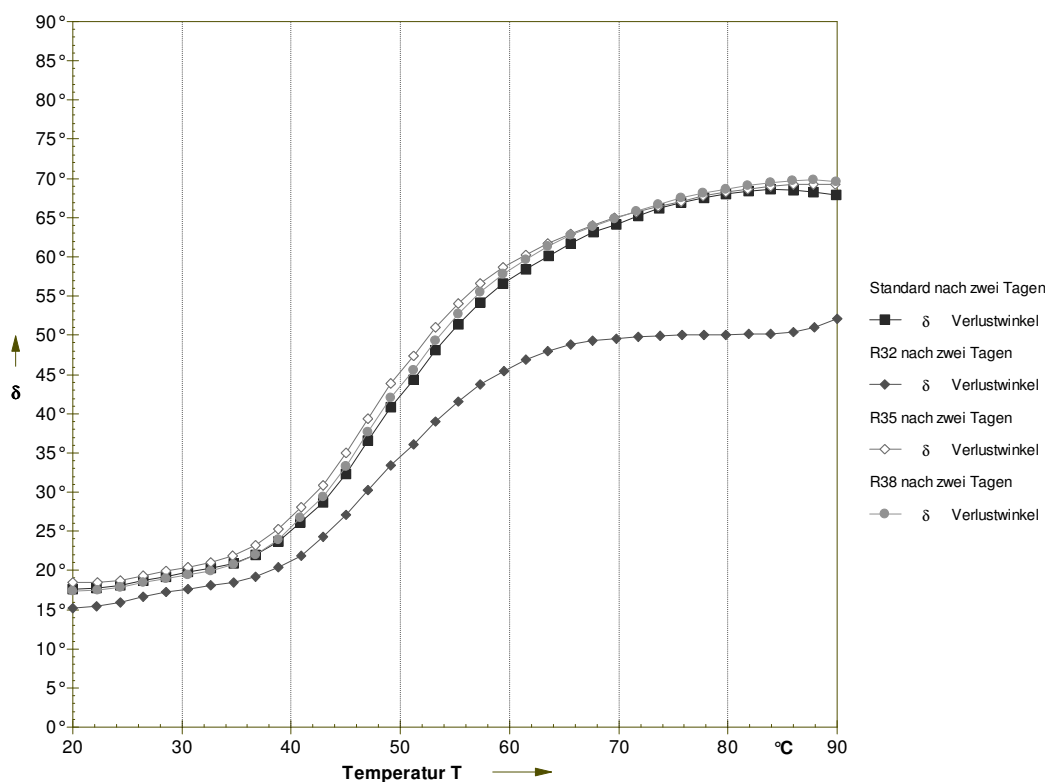


Abb. 4.24.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1 und PC nach zwei Tagen

Nach vier Wochen veränderten sich die Verlustwinkel des Standards und R35 kaum.

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

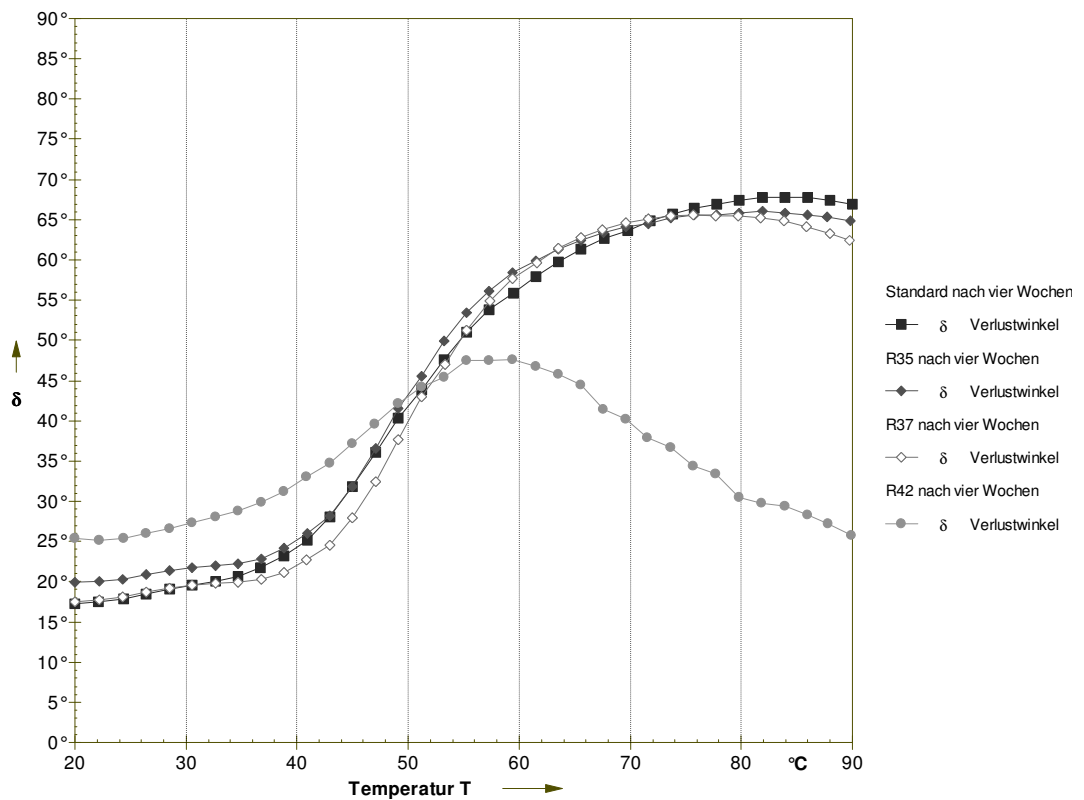


Abb. 4.25.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1 und PC nach vier Wochen

4. Ergebnisse und Diskussion

Nach drei Monaten lassen sich leichte Unterschiede erkennen. Der Verlustwinkel von R35 erreichte früher und nur knapp den Schmelzpunkt von 45° , doch wiesen die anderen Rezepturen noch frühere und niedrigere δ_{max} und $T\delta_{max}$ auf.

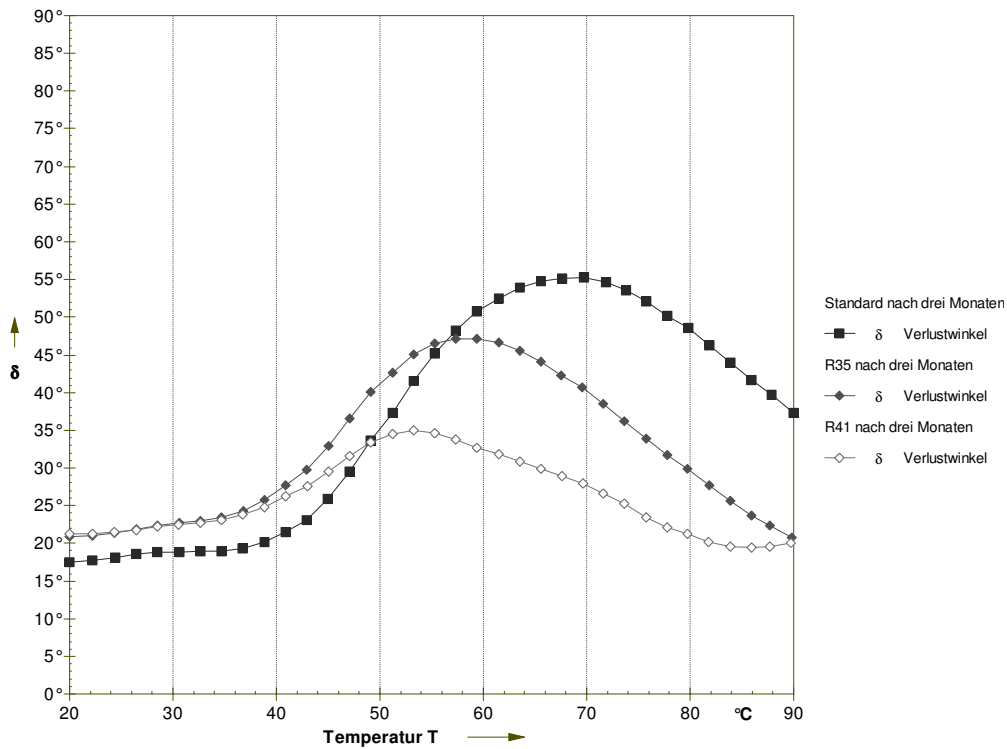


Abb. 4.26.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1 und PC nach drei Monaten

Optimierung der BSK mit SP1 und PC

Bei allen vergleichenden Messungen dieses Kombinationsansatzes lieferte immer der BSK mit der Rezeptur 35 vergleichbare Ergebnisse. Es ist anzumerken, dass die Kombination der einzelnen Schmelzsatzkomponenten in dieser Rezeptur die gleichen Verhältnisse wie der standardähnlichste BSK bei der Verwendung von SP1 und Trinatriumcitrat aufweist. Es scheint, dass die Verwendung von Trikaliumcitrat keine Auswirkungen auf die Textur von BSK hat und Trinatriumcitrat beliebig in gleicher Menge durch Trikaliumcitrat ausgetauscht werden kann. Der Natriumgehalt kann daher um fast 62% gesenkt werden, wobei sich der Kaliumgehalt auf 5,62 g erhöht. Die Gesamtschmelzsatzzugabe bleibt allerdings gleich.

Als optimaler BSK über alle Textureigenschaften wird nach Berechnung mit der Design-Software ein BSK gesehen, der 11,45 g Trikaliumcitrat und 10,2 g Natriumpolyphosphat SP1 enthält. Daraus resultiert ein Kalium- bzw. Natriumgehalt von 4,71 g bzw. 2,21 g.

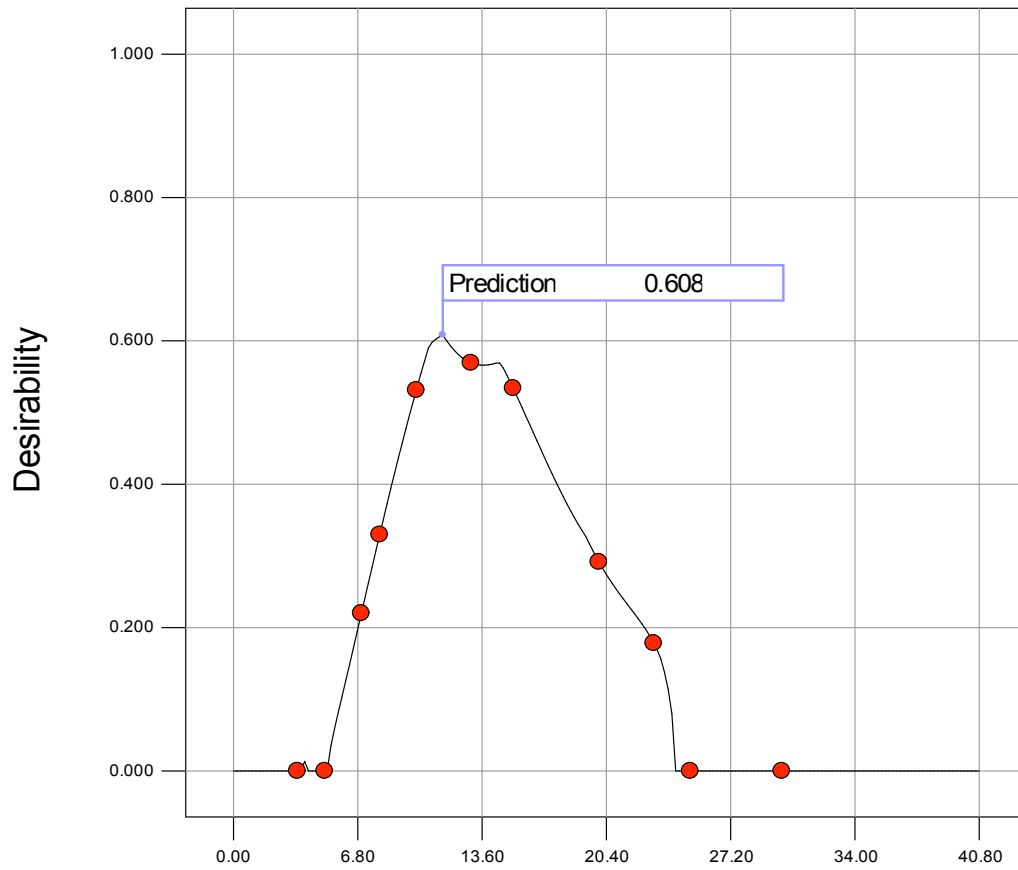


Abb. 4.27.: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und PC (x-Achse: Zugabe PC in g)

4.2.7. Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP2 und Trikaliumcitrat (R43-50)

Die Gehalte von Trinatriumcitrat aus den Rezepturen 13-25 wurden auf die Versuche R43-50 mit Trikaliumcitrat und Natriumpolyphosphat SP2 (10,39 g) übertragen. Es ergaben sich dann folgende Natrium-, Kalium-, Citrat- und Phosphatgehalte in den Rezepturen:

Tab. 4.12.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 43-50

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
R43	2,34	2,54	4,04	3,11
R44	2,34	3,00	4,76	3,11
R45	2,34	2,91	4,63	3,11
R46	2,34	8,90	14,41	3,11
R47	2,34	8,11	12,88	3,11
R48	2,34	7,40	11,76	3,11
R49	2,34	5,72	9,09	3,11
R50	2,34	4,66	7,41	3,11

Beobachtungen bei der Herstellung

Insgesamt hatten alle hergestellten BSK dieser Reihe eine weichere Textur. Wurden $\geq 65\%$ Trikaliumcitrat eingesetzt, so mussten die BSK stets eine Minute länger nachgerührt werden, um eine homogene Käsemasse zu erreichen. Sie waren weich, gelblich und besaßen eine feuchte Oberfläche. Die BSK mit $\geq 40\%$ Natriumpolyphosphat SP2 waren etwas fester, erreichten aber nicht die Portionierbarkeit des Standards. Einzig der BSK mit R 49 wies augenscheinlich standardähnliche Qualitätseigenschaften auf. Er war glatt, glänzend, kompakt und portionierbar.

Wiederschmelzbarkeit

Die Wiederschmelzbarkeit der BSK mit SP2 und PC ergab ähnliche Ergebnisse wie bei der Verwendung von SP2 und SC. Die gleichen Verhältnisse zueinander und damit der gleiche Phosphat-Gehalt, aber stark reduziert bei der Natriumkonzentration, führten zu gleich großen Schmelzflächen. Nach zwei Tagen war die Rezeptur 49 dem Standard am ähnlichsten ($33,36 \text{ cm}^2$). In ihr waren nur $2,23 \text{ g}$ Natrium enthalten, was einer Reduzierung um mehr als 50% entspricht. Nach vier Wochen kam es zu einem stärkeren Abfall der Flächenkennzahl als beim Standard-BSK ($25,32 \text{ cm}^2$). Die Rezeptur 45 rückte in den Vordergrund, doch fiel die Wiederschmelzbarkeit nach drei Monaten so stark ab, dass dieser BSK als nicht stabil bezeichnet werden kann.

Es ist zu bemerken, dass alle in dieser Kombinationsreihe hergestellten BSK eine schwache Lagerstabilität im Bezug auf ihre Proteinmatrix und damit auf ihre technofunktionellen Eigenschaften aufwiesen. *Die Verwendung der Kombination Natriumpolyphosphat SP2 und Trikaliumcitrat scheint daher für Käse mit langer Haltbarkeit ungeeignet.*

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

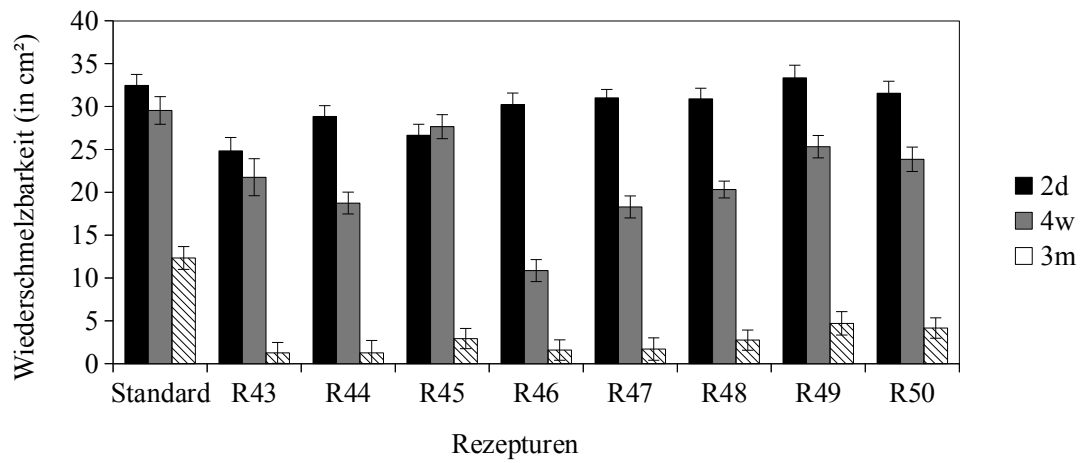


Abb. 4.28.: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 der BSK mit SP2 und PC

Fettlässigkeit

Nach der ersten und zweiten Untersuchung war wiederum *der Käse mit insgesamt 2,34 g Na/5,72 g K/9,09 g Citrat/3,11 g Phosphat dem Standard am ähnlichsten* (Fettlässigkeitskennzahl: 34,96 cm^2 bzw. 34,41 cm^2), doch auch hier waren nach drei Monaten die Werte stark abweichend.

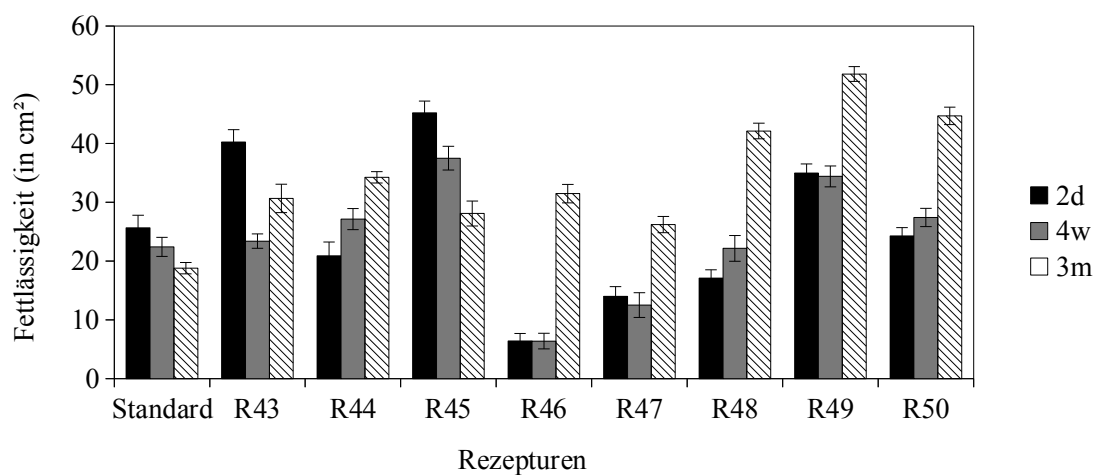


Abb. 4.29.: Fettlässigkeit in cm^2 der BSK mit SP2 und PC

Rheologische Untersuchungen

In Tabelle 4.13 sind die Mittelwerte der rheologischen Untersuchungen abgetragen. Es konnte gezeigt werden, dass die BSK mit R48-50 mit dem Standard vergleichbar waren. Nach zwei Tagen lagen ihre δ_{max} zwischen 63,8 und 68,1 ° bei $T_{\delta_{max}}$ 80-89,0 °C. Der Schnittpunkt zwischen Elastizität und Viskosität wurde bei 51,2 °C gemessen. Die BSK besaßen also alle einen großen Schmelzbereich. Bei der zweiten Untersuchung waren nur noch die BSK mit R49 und R50 vergleichbar.

Die Tabelle zeigt ebenfalls, dass nach drei Monaten kein hergestellter BSK die Standardwerte erreichen konnte. Die BSK erreichten keinen 45 ° Winkel mehr. Damit konnten die hergestellten BSK nicht mehr geschmolzen werden.

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Tab. 4.13.: Mittelwerte der rheologische Ergebnisse der BSK mit SP2 und PC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			$T45^\circ$ [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 ±1,09	67,5 ±1,06	56,4 ±0,90	89,0 ±0,88	83,7 ±0,75	69,3 ±0,61	51,2 ±0,03	50,7 ±0,06	53,6 ±0,04
R43	58,6 ±0,81	54,2 ±1,02	34,6 ±1,13	75,7 ±1,14	71,6 ±0,98	48,2 ±0,93	51,2 ±0,03	55,3 ±0,15	-
R44	58,7 ±1,13	53,6 ±1,21	34,2 ±1,16	71,6 ±0,98	68,6 ±1,08	48,2 ±1,09	51,2 ±0,05	55,3 ±0,08	-
R45	62,3 ±1,10	57,5 ±1,12	38,1 ±1,12	73,6 1,24	69,6 ±1,16	51,4 ±0,93	51,2 ±0,07	53,3 ±0,00	-
R46	58,5 ±0,98	47,5 ±1,11	35,6 ±1,23	69,6 ±1,16	58,4 ±1,05	49,7 ±0,95	49,1 ±0,05	52,2 ±0,04	-
R47	61,4 ±1,12	50,5 1,03	35,3 ±1,07	79,8 ±1,24	61,5 ±1,16	49,6 ±1,05	49,1 ±0,03	51,2 ±0,00	-
R48	63,2 ±0,94	49,8 ±0,99	41,8 ±1,14	79,6 ±1,16	61,5 ±0,97	51,5 ±1,17	49,1 ±0,00	53,3 ±0,03	-
R49	65,2 ±0,95	62,1 ±0,98	43,4 ±1,09	80,8 ±1,18	72,6 ±1,24	52,0 ±1,06	51,2 ±0,08	51,2 ±0,02	-
R50	63,8 ±1,21	63,0 ±1,16	42,5 ±1,03	79,8 ±1,06	74,7 ±1,13	51,9 ±1,24	51,2 ±0,09	51,2 ±0,04	-

4. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.30 ist zu erkennen, dass R48 und R49 zwei Tage nach Herstellung deckungsgleiche Kurven mit dem Standard aufwiesen.

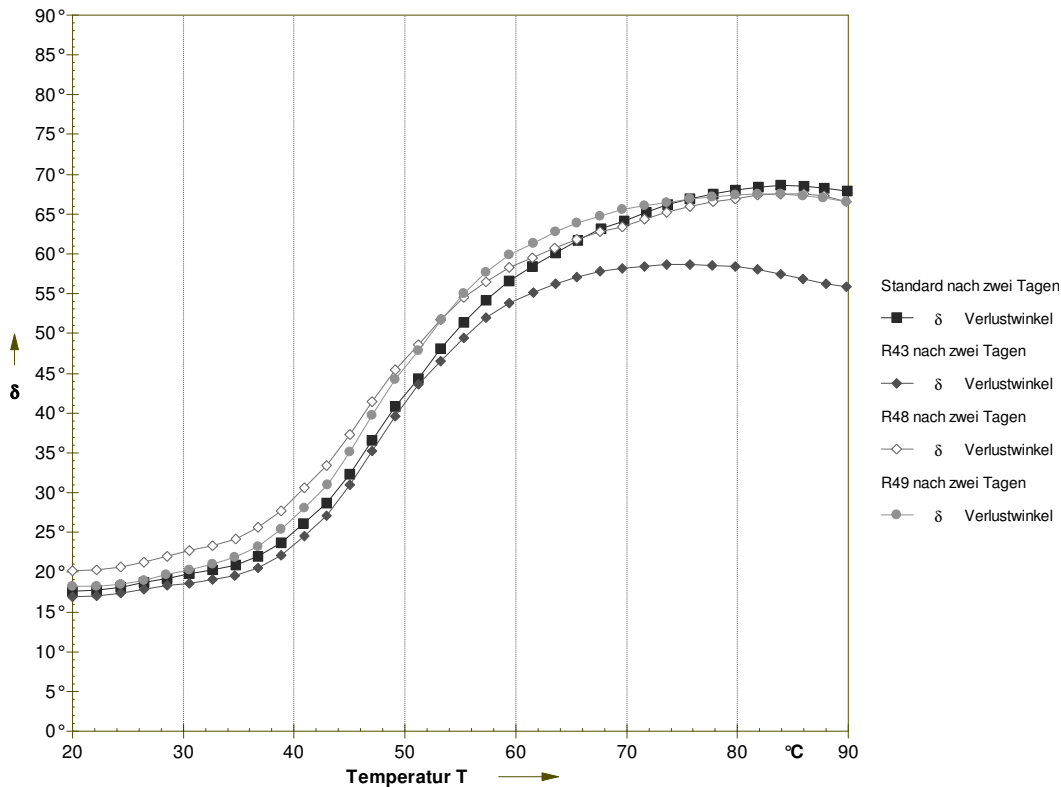


Abb. 4.30.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP2 und PC nach zwei Tagen

Nach vier Wochen Kaltlagerung wurden die BSK erneut untersucht. Es wurde bestätigt, dass R49 und R50 bis zum δ_{max} mit dem Standard identisch verliefen. Nach $T_{\delta_{max}} 72,74^\circ$ fielen die Kurven aber stark ab, wobei der Standard seine größeren maximalen Verlustwinkel bei höheren Temperaturen erreichte (siehe Abbildung 4.30 und 4.31).

Nach drei Monaten war keine der hergestellten Proben so lagerstabil wie der Standard-BSK.

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Also scheint die Verwendung von PC mit SP2 für BSK mit langer Haltbarkeit nicht ausreichend.

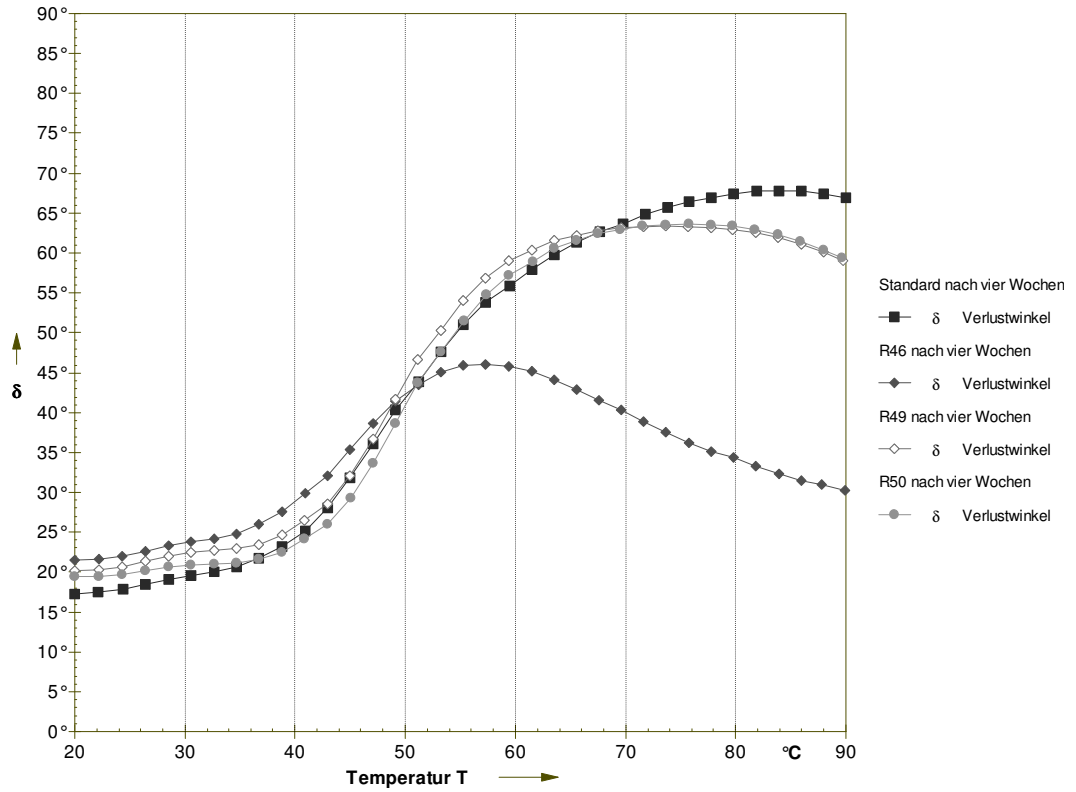


Abb. 4.31.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP2 und PC nach vier Wochen

Optimierung der BSK mit SP1 und PC

Auf Grund des schlechten Abschneidens bei den Dreimonatstests, wird hier nur *eine Empfehlung für BSK ausgesprochen, die schnell verbraucht werden*. Werden Trikaliumcitrat und Natriumpolyphosphat SP2 eingesetzt, so kann eine Mischung mit 13,00 g PC und 10,39 g SP2 gewählt werden, die keine negativen Auswirkungen auf die Textur der Proben hat. *Der BSK erhält dann nur noch 2,34 g Natrium, was einer Reduktion um 40,3 % entspricht*.

4.2.8. Wirkungsweise von Natriumpolyphosphat SP1/SP2 und Trikaliumcitrat (R51-55)

Mischungen aus SP1/S2/PC wurden in den Rezepturen R51-55 angewendet. Auf Grund der Zugabe von PC wurden die Kaliumgehalte der ES-Mischungen erhöht und gleichzeitig der Natriumgehalt gesenkt. In der Tabelle 4.16 sind die Einzelgehalte der Rezepturen aufgelistet.

Tab. 4.14.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalte in den Rezepturen 51-55

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
R51	2,24	5,65	8,96	3,10
R52	2,31	5,69	9,05	3,10
R53	2,26	5,65	8,98	3,10
R54	2,29	5,68	9,02	3,10
R55	2,28	5,67	9,00	3,10

Beobachtungen bei der Herstellung

Bei allen hergestellten BSK dieser Gruppe wurde stets eine weichere Textur wahrgenommen. Die BSK waren gelblich und bei der Abfüllung gießbar. Ein Grund dafür könnte eine nicht ausreichende Emulgierung des Fettes sein. Einzig R52 mit 2,31 g Natrium und 5,69 g Kalium war kompakter und in der Farbe dem Standard ähnlich.



Abb. 4.32.: Beispiel für die nicht ausreichende Emulgierung des Fettes bei der Verwendung von SP1, SP2 und PC

Wiederschmelzbarkeit

Werden diese Ergebnisse näher angeschaut, konnte nur das Rezept R52 als standardähnlich bezeichnet werden. Es erzielte über den gesamten Zeitraum von drei Monaten hinweg nahezu die Werte des Standard-BSK. Nach zwei Wochen waren beide Proben bei ca. $32,5 \text{ cm}^2$. Nach vier Wochen kam es zu einem leichten Abfall der Flächenkennzahl um $3-4 \text{ cm}^2$. Die Untersuchungen nach drei Monaten ergaben Werte um $11,5 \text{ cm}^2$.

Die Mittelwerte sind zum Vergleich in der Abbildung 4.33 abgetragen. *Hieran wird erneut deutlich, dass R52 eine Alternative für die Standardrezeptur wäre.*

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

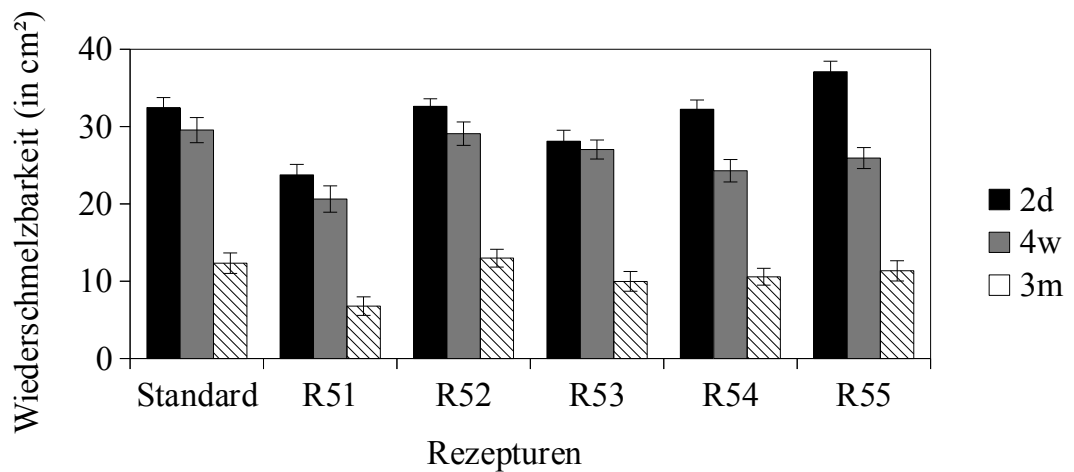


Abb. 4.33.: Wiederschmelzbarkeit in cm^2 der BSK mit SP1, SP2 und PC

Fettlässigkeit

Die Bestimmung der Fettlässigkeit zeigte, dass die Werte der Rezepturen R52, 54 und 55 genauso wie die des Standard-BSK mit längerem Lagerzeitraum abfallen. Die Kennzahlen bei den BSK mit R51 und 53 nahmen dahingegen zu. Abbildung 4.34 zeigt die Mittelwerte als Säulendiagramm im Vergleich. Mit nur geringfügiger Abweichung war auch die Probe mit R52 vergleichbar mit dem Standard. Die Flächen lagen bei der ersten Untersuchung bei 25,6 bzw. 26,9 cm^2 .

Nach vier Wochen fielen die Werte leicht auf 22,42 bzw. 23,54 cm^2 .

Bei der letzten Untersuchung nach drei Monaten wurden Fettlässigkeiten von 18,7 bzw. 19,6 cm^2 gemessen.

4. Ergebnisse und Diskussion

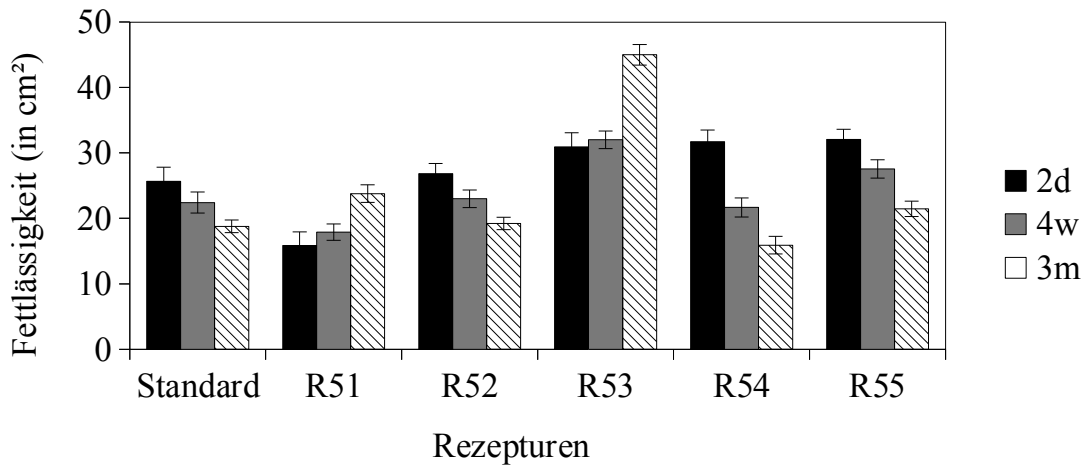


Abb. 4.34.: Fetflässigkeit in cm² der BSK mit SP1, SP2 und PC

Tab. 4.15.: Mittelwerte der rheologischen Ergebnisse der BSK mit SP1, SP2 und PC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			T_{45° [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 $\pm 1,09$	67,5 $\pm 1,06$	56,4 $\pm 0,90$	89,0 $\pm 0,88$	83,7 $\pm 0,75$	69,3 $\pm 0,61$	51,2 $\pm 0,03$	50,7 $\pm 0,06$	53,6 $\pm 0,04$
R51	58,9 $\pm 1,13$	57,1 $\pm 1,08$	43,5 $\pm 1,24$	69,5 $\pm 1,04$	69,6 $\pm 0,99$	61,5 $\pm 1,08$	53,2 $\pm 0,04$	55,3 $\pm 0,09$	-
R52	65,9 $\pm 1,06$	64,4 $\pm 0,95$	45,1 $\pm 1,14$	77,7 $\pm 1,05$	62,6 $\pm 1,11$	61,3 $\pm 1,03$	53,3 $\pm 0,03$	53,2 0,05	61,5 $\pm 0,02$
R53	56,2 $\pm 1,23$	52,7 $\pm 1,16$	41,4 $\pm 1,24$	65,5 $\pm 1,06$	65,5 $\pm 1,13$	57,3 $\pm 1,14$	49,1 $\pm 0,08$	53,3 $\pm 0,04$	-
R54	58,9 $\pm 1,25$	52,9 $\pm 1,13$	39,1 $\pm 1,17$	69,8 $\pm 1,21$	65,5 $\pm 1,24$	57,3 $\pm 1,17$	51,2 $\pm 0,04$	53,3 $\pm 0,00$	-
R55	58,7 $\pm 1,12$	49,8 $\pm 1,27$	39,0 $\pm 1,18$	77,8 $\pm 0,99$	65,6 $\pm 1,10$	57,5 $\pm 1,05$	51,2 $\pm 0,06$	55,2 $\pm 0,03$	-

Rheologische Untersuchungen

Tabelle 4.15 zeigt die Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse. Darin ist zu erkennen, dass die Rezeptur 52 wieder zu standardähnlichen Ergebnissen führt.

In Abbildung 4.35, 4.36 und 4.37 sind die Kurvenverläufe der Verlustwinkel abgetragen. Es lassen sich bei den oben genannten BSK keine Unterschiede nach zwei Tagen bzw. nach vier Wochen feststellen. BSK, die schon abweichende Ergebnisse bei den vorherigen Praxistests lieferten, haben auch bei den rheologischen Untersuchungen Abweichungen und damit andere Kurvenverläufe.

In der Abbildung 4.35 sind vergleichend die Verlustwinkel nach zwei Tagen abgetragen. Mit δ_{max} -Werten um $65,9^\circ$ war der BSK mit R52 dem Standard sehr ähnlich.

Die Untersuchung nach vier Wochen (Abb. 4.36) ergab geringfügig flachere Kurvenverläufe, was den Verlust von Wiederschmelzbarkeitsvermögen erklärt.

Abbildung 4.37 zeigt die Verlustwinkel nach drei Monaten. Bis zur Erhitzung auf 50°C bleiben alle Kurven dicht zusammen. Allerdings erreicht der BSK R52 seinen maximalen, aber niedrigeren Verlustwinkel schon bei kleineren Temperaturen.

4. Ergebnisse und Diskussion

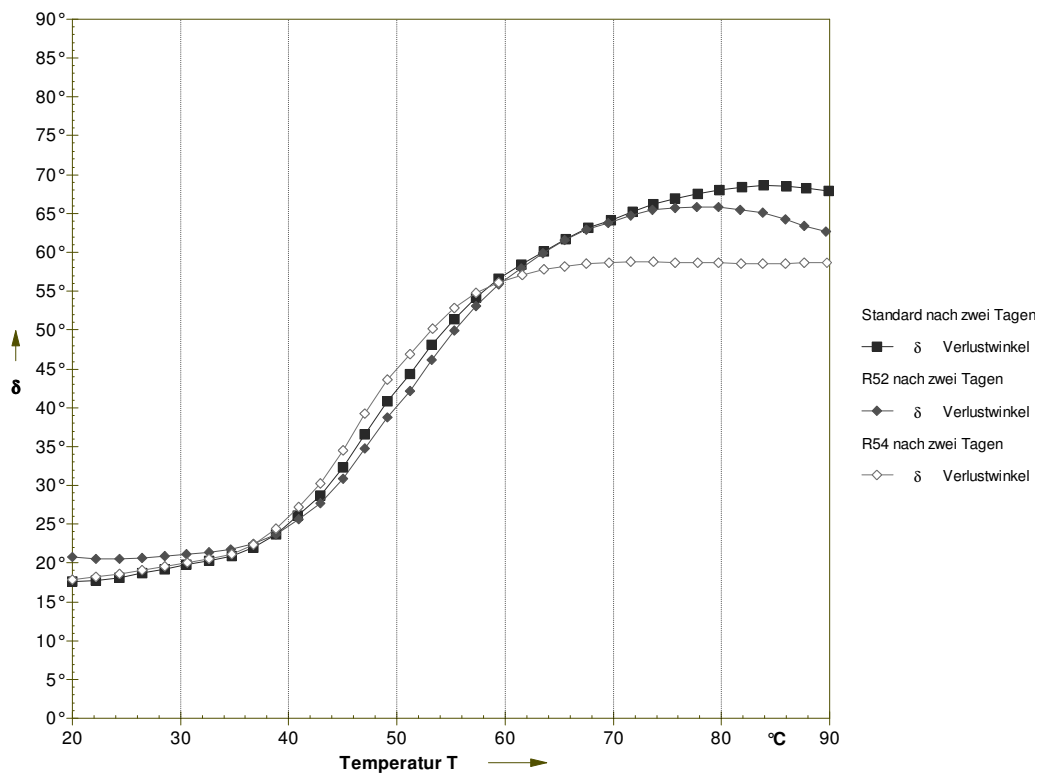


Abb. 4.35.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1, SP2 und PC nach zwei Tagen

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

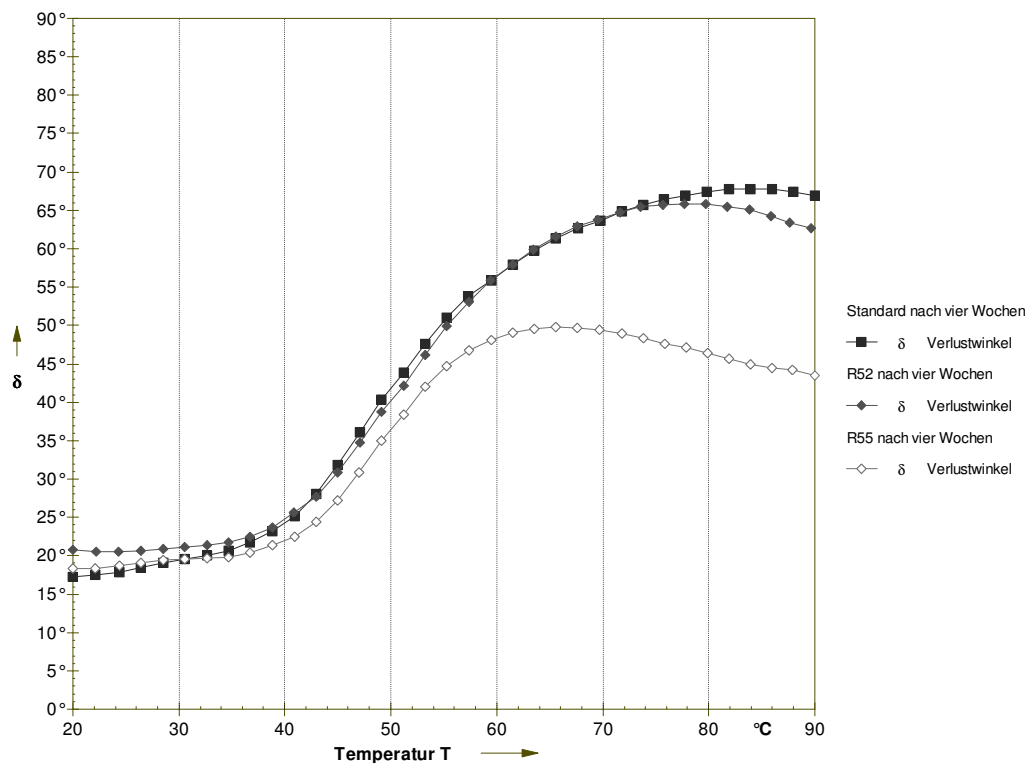


Abb. 4.36.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1, SP2 und PC vier Wochen

4. Ergebnisse und Diskussion

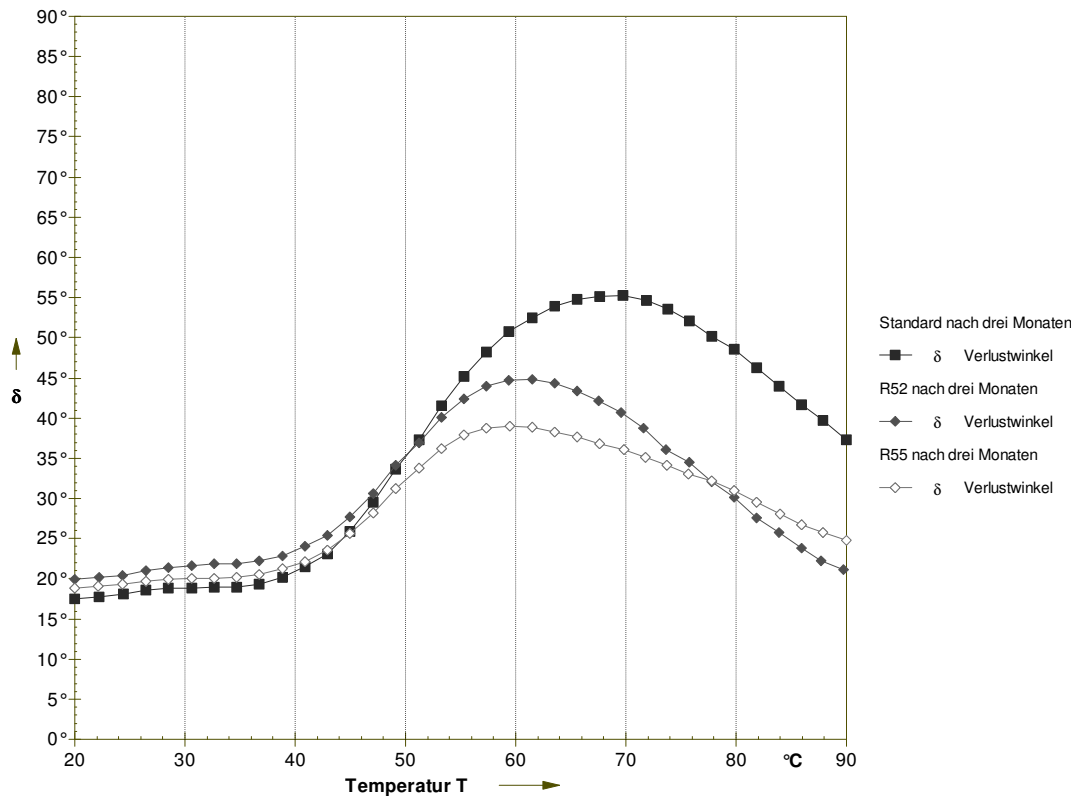


Abb. 4.37.: Verlustwinkel der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP1, SP2 und PC drei Monaten

Optimierung der BSK mit SP1, SP2 und PC

Mit Hilfe der Optimierungsfunktion der Design Expert Software lässt sich der optimale BSK über alle Eigenschaften festlegen. Eine Zusammensetzung aus 7,76 g SP1, 2,59 g SP2 und 15,48 g PC und ein resultierender Natriumgehalt von 2,24 g sind erfolgversprechend.

Abbildung 4.38 zeigt die Optimierungsfunktion der BSK mit den beiden Natriumpolyphosphaten und dem Trikaliumcitrat. Die Desirability von 0,824 spricht für eine standardnahe Alternative.

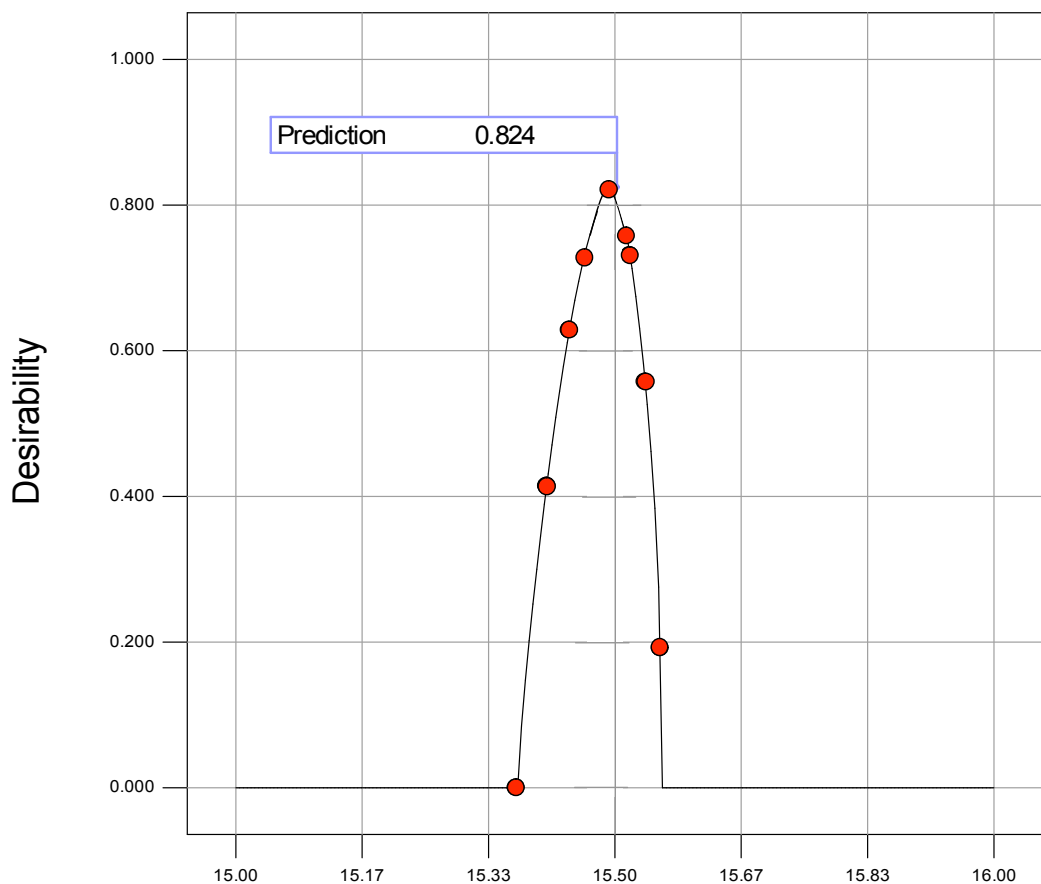


Abb. 4.38.: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1, SP2 und PC (x-Achse: Zugabe von PC in g)

4.2.9. Wirkungsweise von Mono-, Di- und Trikaliumphosphat (R56-65)

In den Versuchen mit den Rezepturen R56-60 wurde geprüft, ob die bisher verwendeten polyphosphathaltigen Schmelzsalze SP1 oder SP2 teilweise oder ganz gegen andere, weniger phosphathaltige Schmelzsalze Monokalium-, Dikalium- und/oder Trikaliumphosphat ausgetauscht werden können. Alle Schmelzkäse in Kombinationen aus MK, DK und/oder TK als Austausch für das SP1 und SP2 waren bereits nach der Herstellung zu weich, obwohl die BSK sehr gut schmolzen, doch war die Austrocknung und der Fettaustritt zu groß. Daher wurden die BSK nicht unter dem Rheometer und auch nicht im Zeitverlauf weiter untersucht. Die verwendeten Schmelzsalze sind zu schwach, da sie weder Phosphorsäurereste noch langkettige Phosphorketten besitzen, die notwendig für einen guten Käseaufschluss beim Schmelzen und für eine feste Gelbildung beim Abkühlen sind.

In den Käsechargen mit R61-65 wurde SP1 nur teilweise mit DK und/oder TK ersetzt. Diese Blockschmelzkäse ließen sich zwei Tage nach der Herstellung für die Untersuchungen sehr schlecht schneiden, da sie sehr weich und leicht brüchig waren. Auch diese BSK besaßen eine zu große Wiederschmelz- und Fettlässigkeitskennzahl. Die Mischung dieser zwei Schmelzsalze eignete sich ebenfalls nicht für die Herstellung von Blockschmelzkäse.

Die Rezepturen R56-65 konnten verdeutlichen, dass langkettige, phosphathaltige Natriumschmelzsalze für einen Blockschmelzkäse von guter Qualität unverzichtbar sind. Chargen, die ausschließlich 15 g oder 30 g MK, DK und/oder TK enthielten, waren sehr weich und schmolzen im Wiederschmelzbarkeitstest sehr großflächig (Flächen zwischen 42,4 und 57,1 cm²) mit einer hohen Austrocknung und Bräunung.

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Weder Monokaliumphosphat noch die beiden anderen Phosphate sind daher für die Herstellung von BSK geeignet. Das Ziel der Natrium- und Phosphatreduzierung konnte mit dieser Auswahl an Schmelzsalzen nicht erreicht werden. Als Grund kann der mangelnde Ionenaustausch angemerkt werden. Auch die Cremierung, die durch die Citrate weitestgehend unterstützt wird, fehlte.

4.2.10. Optimierte Rezepturen und zusammenfassende Beurteilung

Schmelzsalze sind unverzichtbar bei der Schmelzkäseherstellung, da sie zur Entstehung einer homogenen Struktur während des Schmelzens beitragen. Phosphate und Citrate sind die am häufigsten eingesetzten Schmelzsalze (Maurer-Rothmann und Scheurer, 2004). Diese Salze bestehen aus einwertigen Kationen und polyvalenten Anionen. Sie sind dabei aber keine Emulgatoren, sondern rufen eine Reihe von wichtigen physikalisch-chemischen Änderungen in der Käsemischung mit Hilfe von thermischer und mechanischer Energie hervor. Sie sind in der Lage, die Rehydratation des aggregierten Paracaseins zu beschleunigen und damit ihren Umbau in einen aktiven Emulgator zu bewerkstelligen. (Awad et al., 2002 und Dimitreli et al., 2005)

Eine Gegenüberstellung der Desirability-Funktionen der Rezepturen mit Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat (R1-R11), mit Natriumpolyphosphat SP2 und Trinatriumcitrat (R12-24) (Abbildung 4.39), Natriumpolyphosphat SP1 und Trikaliumcitrat (R42-52) und einer Mischung der beiden Natriumpolyphosphate SP1/SP2 mit Trikaliumcitrat (R51-R55) (Abbildung 4.40) zeigt, dass die Rezeptur mit 7,76 g SP1, 2,59 g SP2 und 15,48 g PC theoretisch die geeignetste Alternative zum Standardsalz liefert. Diese Schmelzsalzkombination hat einen Natriumgehalt von 2,24 g und würde damit einer Na-Reduzierung von über 70 % entsprechen ohne negative Effekte auf die Textur auszuüben.

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

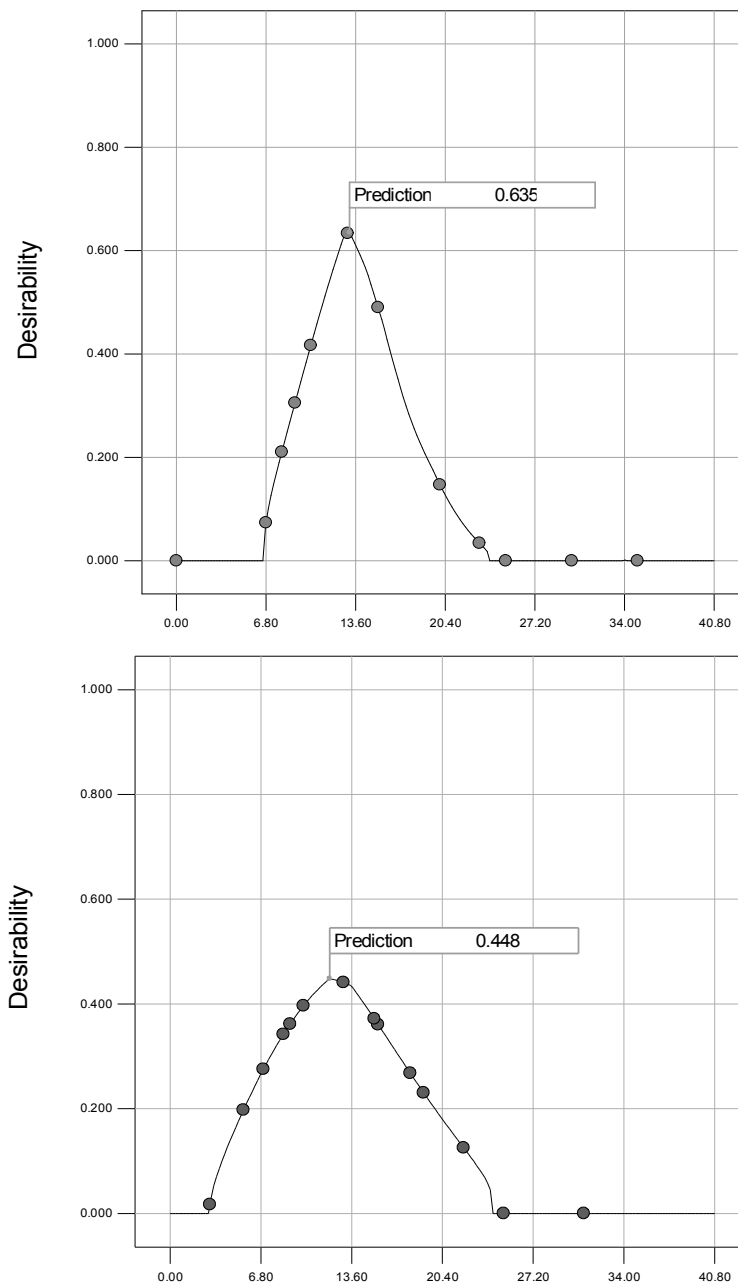


Abb. 4.39.: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und SC (oben) bzw. mit SP2 und SC (unten); x-Achse: Zugabe von SC in g/Charge.

Jeweils höchste Desirability:

10,20 g SP1 / 12,74 g SC

10,39 g SP2 / 11,96 g SC

4. Ergebnisse und Diskussion

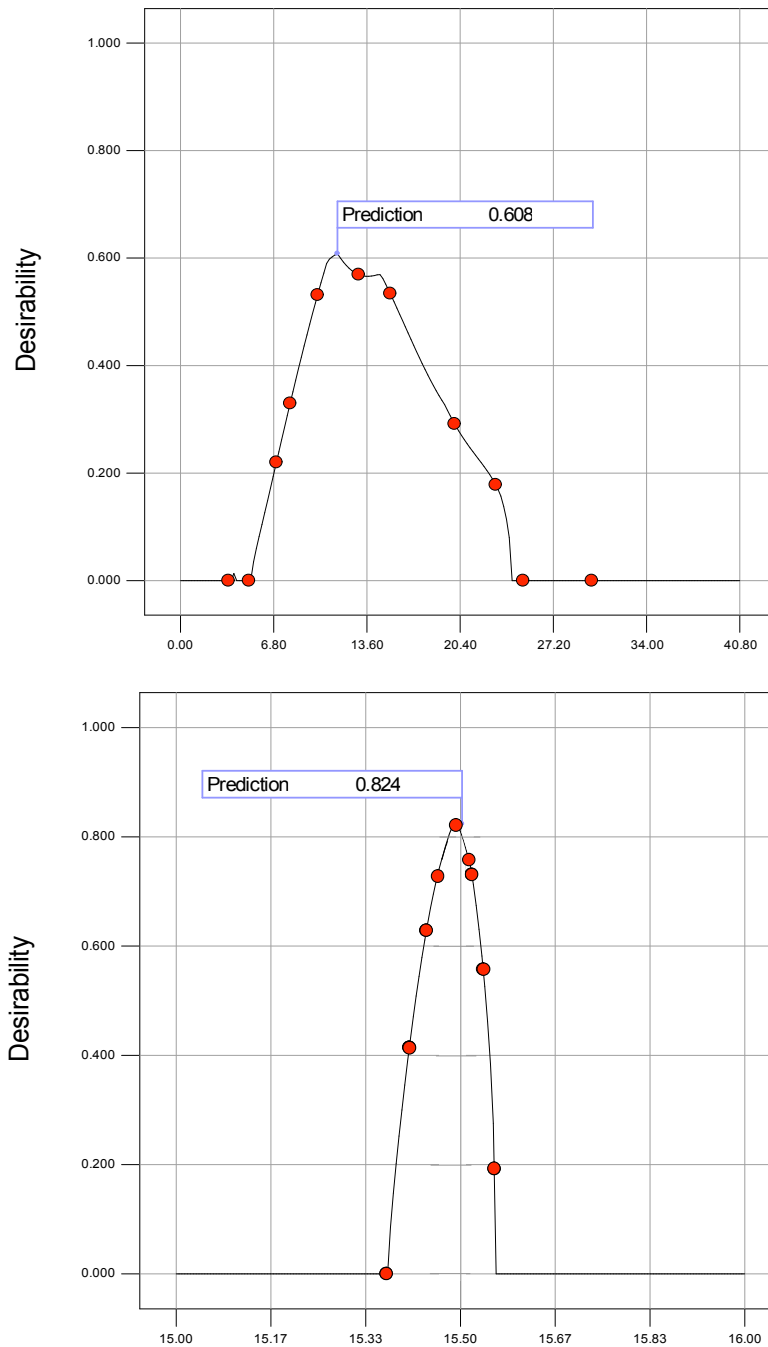


Abb. 4.40.: Optimierungsfunktion bei BSK mit SP1 und PC (oben) bzw. mit SP1, SP2 und PC (unten); x-Achse: Zugabe von PC in g/Charge. Jeweils höchste Desirability:
10,20 g SP1 / 11,45 g PC
7,76 g SP1 / 11,96 g PC / 2,59 g SP2

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

Im Folgenden wurde der nach dieser berechneten Optimalrezeptur hergestellte Analogkäse (Optimum) mit dem Standard verglichen. Als dritte Probe wurde R 66 gewählt, die zwar den gleichen Natrium- und Phosphatgehalt wie das Optimum aufwies (s. Tabelle 4.16), in Vorversuchen aber sehr unbefriedigende technofunktionelle Eigenschaften zeigte. Beide Rezepturen differieren stark in ihrem Kalium- und Citratgehalt. Der Standard- und der Optimum-BSK besaßen ähnliche Citratgehalte, nur dass diese unterschiedliche Kationen enthielten. Der Analogkäse mit der optimalen Rezeptur bestand aus Trikaliumcitrat, wohingegen der Standard mit Trinatriumcitrat gefertigt wurde.

Tabelle 4.16 zeigt die unterschiedlichen Natrium-, Kalium-, Citrat- und Phosphatkonzentrationen genauer.

Tab. 4.16.: Übersicht der Natrium-, Kalium, Phosphat- und Citratgehalten in den hergestellten BSK je 1700 g Käsemasse

Rezeptur	Gehalte in g			
	Natrium	Kalium	Citrat	Phosphat
Standard	5,80	0	9,85	3,09
Optimum	2,24	5,66	9,00	3,10
R66	2,24	0,95	1,51	3,10

Beobachtungen bei der Herstellung

Der BSK mit der berechneten Optimalrezeptur wies gleiche Eigenschaften bei der Herstellung wie der Standard auf. Das Analogprodukt besaß eine glatte und glänzende Oberfläche, war lang ziehbar und hatte eine cremige Masse. Der BSK aus Rezeptur R 66 war sehr kurz, stückig, wirkte sehr kompakt und hatte eine raue Oberfläche.

Die Abbildung 4.41 zeigt die BSK mit den oben erwähnten Eigenschaften direkt nach der Herstellung.

Da der Optimum-BSK das gleiche Phosphat-Citrat-Verhältnis von 1:3 wie der Standard hat, besaßen die beiden auch ähnliche technofunktionelle Eigenschaften. Ein Grund für die Texturverfestigung bei R66 ist die höhere Phosphatkonzentration im Vergleich zum Citratgehalt (Phosphat-Citrat-Verhältnis von 1:0,5). Eine größere Anzahl an Calciumionen können bei einer höheren Konzentration an Polyphosphaten gebunden werden, wobei es zu einem stärkeren Viskositätsanstieg kommt. (Deuritz, 1993 Baldwin, 1996; Lucey, 2004 und Zhang und Cremer, 2006)

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration



Abb. 4.41.: Abfüllung des optimalen BSK mit glatter und glänzender Oberfläche, sowie langen Ziehfäden (oben).
Abfüllung des BSK mit R66. Sichtbar ist die höhere Festigkeit und die stückige, raue Oberfläche (unten)

Wiederschmelzbarkeit

In Abbildung 4.42 sind die Mittelwerte der Untersuchungen der Wiederschmelzbarkeit nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten im Vergleich abgetragen. Die BSK Standard und Optimum zeigten sehr ähnliche Wiederschmelzbarkeiten über den gesamten Lagerzeitraum. Der BSK mit der Rezeptur 66 konnte kaum geschmolzen werden.

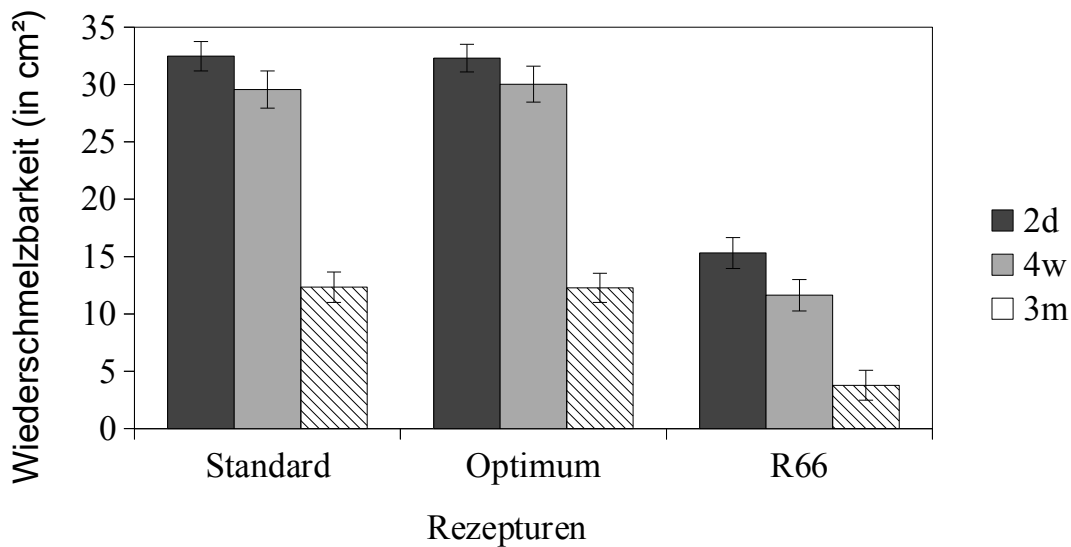


Abb. 4.42.: Mittelwerte der Wiederschmelzbarkeit im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Gründe dafür sind die unterschiedlichen Gehalte der Einzelsubstanzen im BSK. So besteht bei allen gut schmelzenden Käsen das jeweilige verwendete Schmelzsalz aus Citrat- oder Polyphosphat-Anion mit einem Kalium- oder Natrium-Kation, wobei beim Einsatz von mehr Citrat besser geschmolzen werden konnte. Dies stellten Gupta et al., 1984, Guinee et al., 2004, Mizuno und Lucey, 2005, und Fawzia et al., 2005, ebenfalls fest. Sie fanden heraus, dass die Verwendung von Phosphaten anstelle von Citraten zu einer geringeren Wiederschmelzbarkeit

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

fürte. Als Grund dafür gilt, dass die Phosphat-Anionen mit zunehmender Kettenlänge zu einem höheren Ionenaustausch der Ca^{2+} -Ionen im Stande sind, was eine bessere Quervernetzung und eine stärkere innere Proteinmatrix zur Folge hat. Doch können dabei zusätzlich noch weitere Faktoren wie Molekülgröße, Polarität und die Stärke der Ca^{2+} -Brücken unter den Anionen eine Rolle spielen. (Becker und Ney, 1966, und Kapoor und Metzger, 2008)

Fettlässigkeit

Abbildung 4.43 zeigt, dass auch bei den Untersuchungen der Fettlässigkeit der Standard und der optimale BSK gleiche Fettlässigkeiten aufweisen.

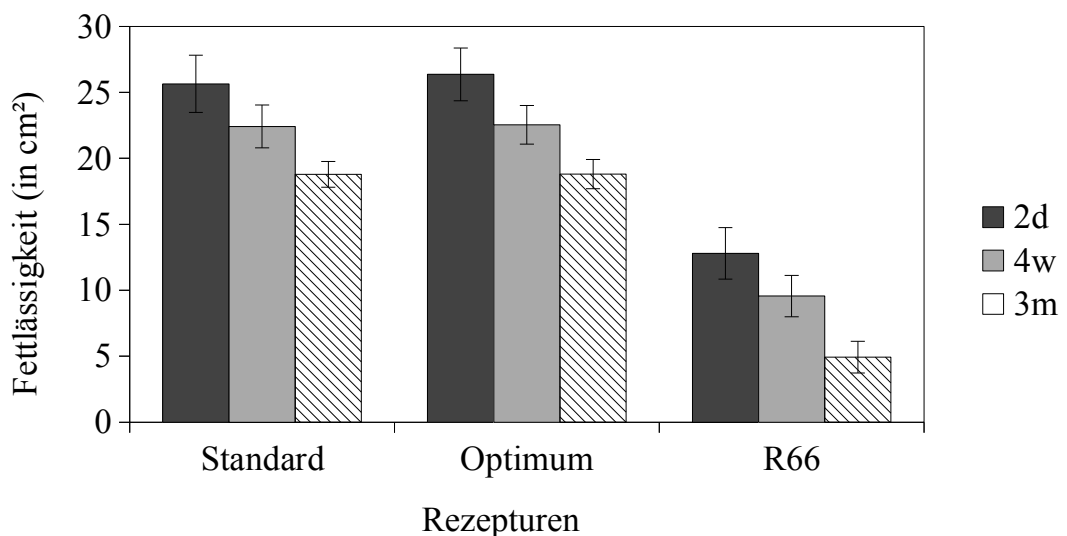


Abb. 4.43.: Mittelwerte der Fettlässigkeit im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Die prozentuale Verwendung von mehr Phosphat führt zu einer Verringerung der Fettlässigkeit, da mehr Calciumionen ausgetauscht werden können und das Fett

stärker emulgiert wird. Doch sind eine geeignete Textur und damit gute Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit besonders wichtig für die Verwendung der Blockschmelzkäse z.B. als Pizza-Topping (Röck et al., 2005). Diese Eigenschaften sollten in dieser Arbeit besonders untersucht werden, da vermutet wurde, dass der Ersatz von Natrium- durch Kaliumschmelzsalz starke Auswirkungen haben würde.

Wenn Käse erhitzt werden, können Veränderungen wie Schmelzen, Erweichen, Phasentrennung, Fließen und Ausdehnung beobachtet werden. Vom physikalischen Standpunkt aus bedeutet das Schmelzen einen Übergang von einem elastischen in einen viskosen Zustand. Fett ist dabei der einzige Bestandteil der Trockenmasse, der wirklich schmelzen und dann aus der Matrix austreten kann, wobei zu beachten ist, dass Milchfett aus verschiedenen Triglyzeriden zusammengesetzt ist, die alle spezifische Schmelztemperaturen aufweisen. Zum Schmelzen aller Fettbestandteile werden Temperaturen von über 37 °C benötigt (Töpel, 2004). Die anderen wertgebenden Bestandteile der Trockenmasse in Käse sind die Caseine und einige Serumproteine. Die Proteine können nicht schmelzen, doch verändern sie ihre Wechselwirkungen untereinander (Lucey et al., 2003). Bei steigender Temperatur werden die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Caseinen stärker (Bryant and McClements, 1998), was die Kontaktabstände zwischen den einzelnen Caseinpartikeln vergrößert. Dadurch wird die Gelstärke herabgesetzt (Zoon et al., 1988).

Zur Charakterisierung der oben erwähnten wichtigen Eigenschaften wurden die in der Praxis häufig angewendeten Methoden verwendet.

Die Fettlässigkeit ist ein weiteres Kriterium zur Charakterisierung der Blockschmelzkäse. Diese Eigenschaft sorgt dafür, dass der Käse eine geeignete Wiederschmelzbarkeit hat (Stenz et al., 2006). Bei Erhitzung kommt es meist zu Feuchtigkeitsverlusten auf der Oberfläche des Blockschmelzkäses, die zu Austrocknung und einer Hautbildung führen. Daher ist es von großer Bedeutung, dass ein Käse in der Lage ist, sein Fett partiell austreten zu lassen, um einen Feuchtigkeitsverlust und die Bildung einer harten Käsehaut zu verhindern. (Röck et al., 2005)

Rheologische Untersuchungen

Die Ergebnisse der drei Proben werden mit dem Schmelztest in den Abbildungen 4.44, 4.45 und 4.46 dargestellt.

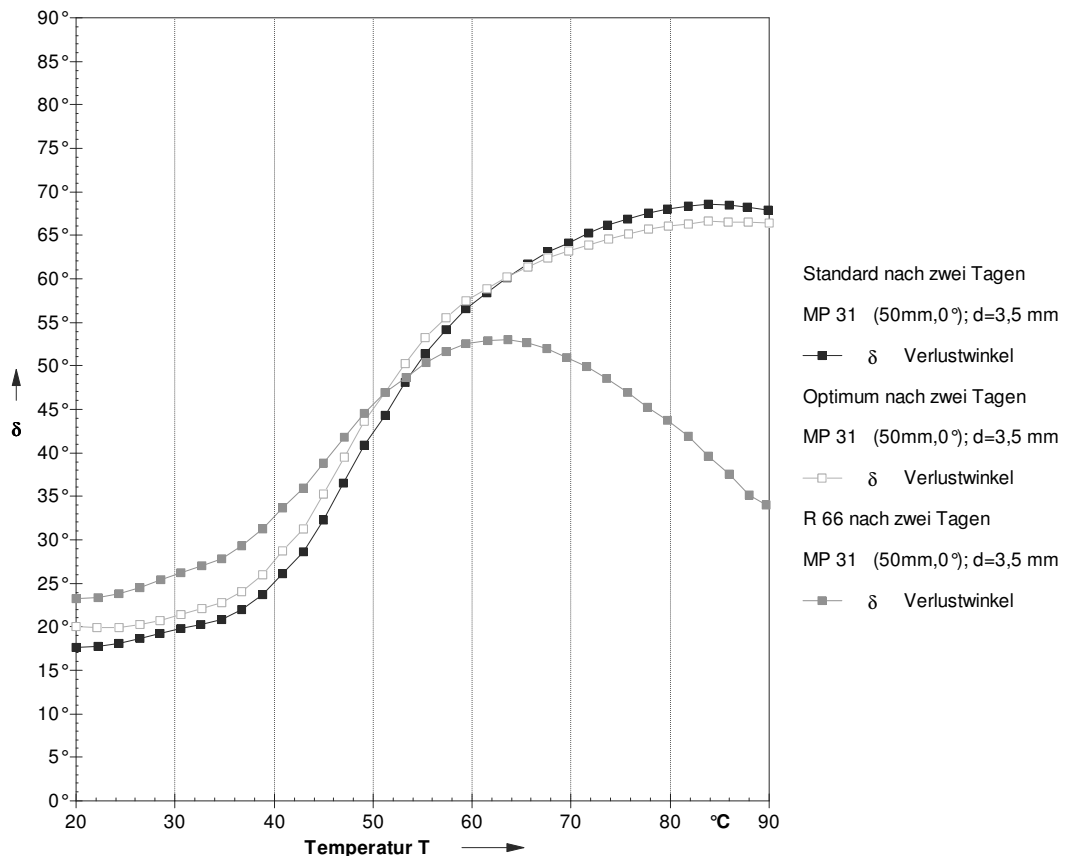


Abb. 4.44.: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln bei drei Rezepturen nach zwei Tagen

Mit 0,95 g K und 1,51 g Citrat (R 66) lag ein zu starker Strukturaufbau vor. Die Kurve des Optimum-BSK war dagegen über den gesamten Lagerzeitraum hinweg deckungsgleich mit der des Standards.

Die Kurvenverläufe scheinen vor allem abhängig von der Citratzugabe. Mit steigender Konzentration erreichen die BSK ein höheres δ_{max} bei höheren Tempe-

4. Ergebnisse und Diskussion

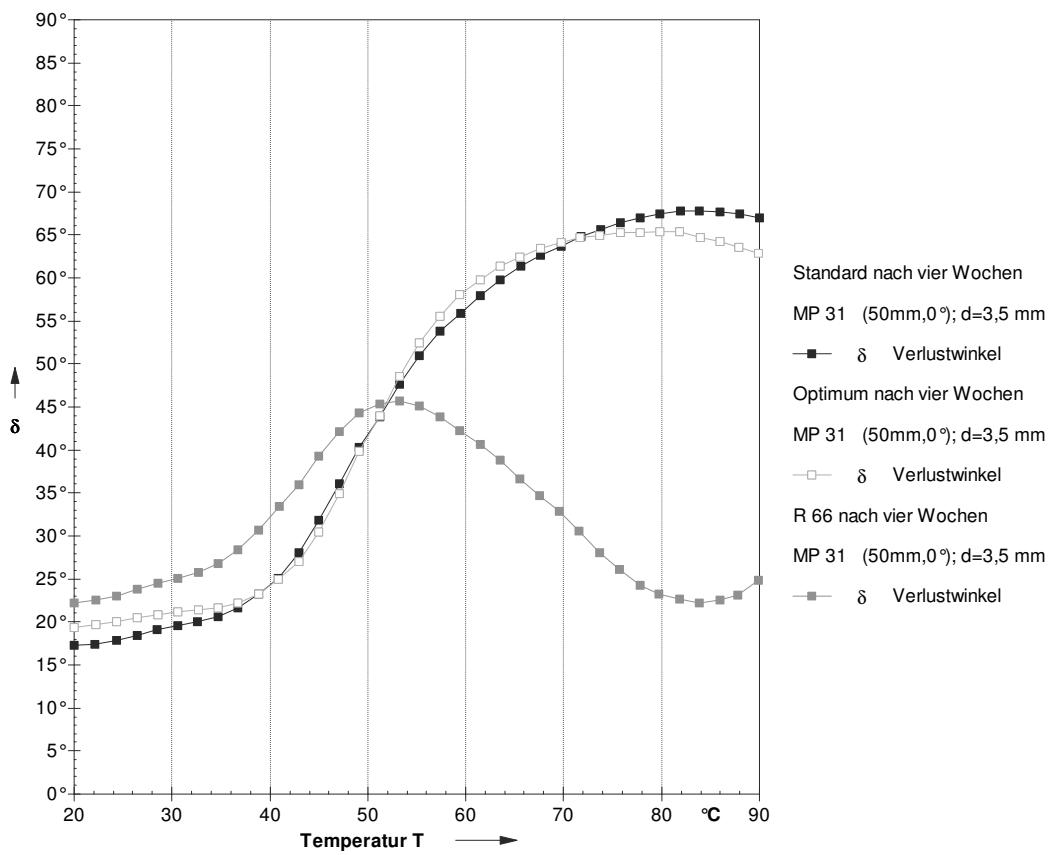


Abb. 4.45.: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln bei drei Rezepturen nach vier Wochen

4.2. Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration

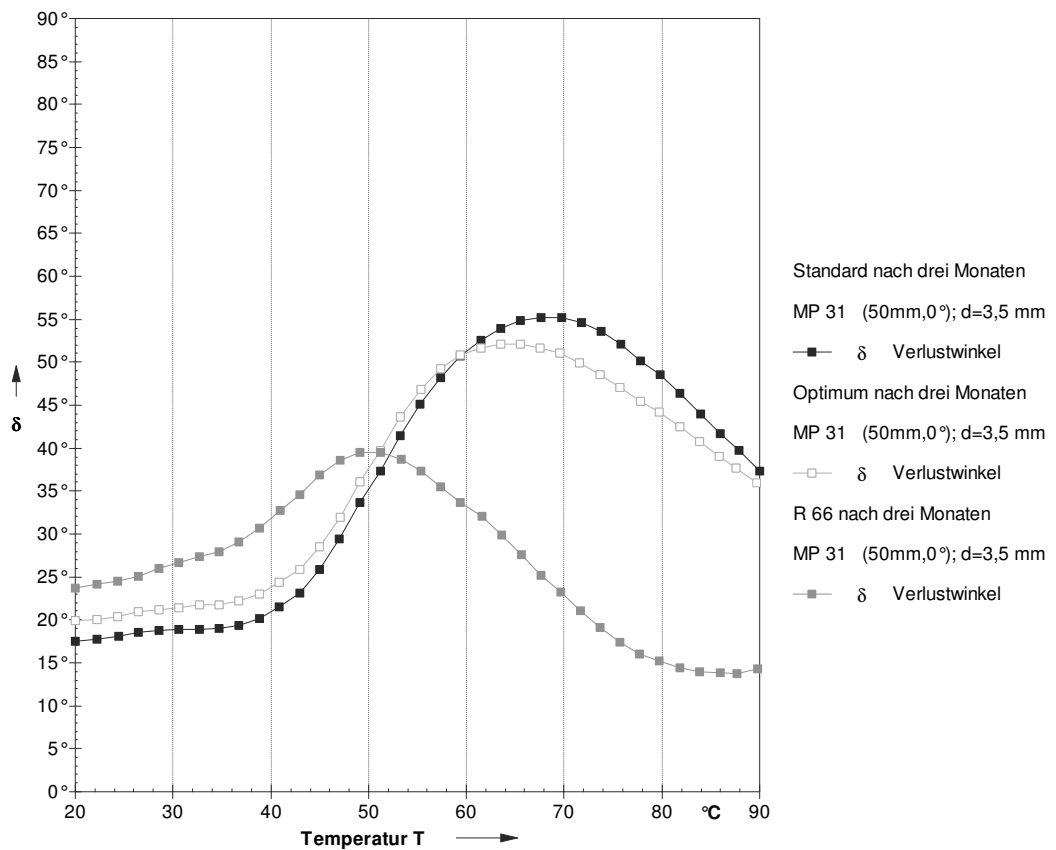


Abb. 4.46.: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln bei drei Rezepturen nach drei Monaten

raturen, was zu einer besseren Wiederschmelzbarkeit führt.

Auch Senge et al., 2010, fanden heraus, dass die Kurvenverläufe abhängig vom Schmelzsatzanteil sind. Ursache für die erhöhte Festigkeit und damit niedrigeren δ_{max} ist die prozentuale Zunahme der Anionenkonzentration. Je höher die Ionenstärke der genannten Gruppen, desto stärker sind die Wechselwirkungen in der Matrix.

Da hier die Menge der Phosphatgruppen konstant gehalten wurde, können die Unterschiede des Verhaltens nur auf Citratgehalte zurückgeführt werden. Ähnliche Aussagen wurden durch Gupta et al., 1984; Caric et al., 1993, und Engstrom et al., 1997, getroffen.

Als Schlussfolgerung wird eine Mindestkonzentration von 2,24 g Na, 5,69 g K, 9,05 g Citrat und 3,10 g Phosphat empfohlen. Dieser Vorschlag unterstützt den Trend der Natriumreduzierung und stellt gleichzeitig das technofunktionelle Optimum dar.

Zusammenfassende Beurteilung

Auswirkung der verschiedenen Schmelzsatzbestandteile auf die technofunktionellen Eigenschaften

Über alle untersuchten technofunktionellen Eigenschaften hinweg lässt sich festhalten, dass ein BSK mit steigendem Citratgehalt kontinuierlich an Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit zunimmt. Je mehr Citrat eingesetzt wird, desto höher liegt δ_{max} (Korrelation von $r = 0,863$).

Einen negativen Zusammenhang haben dagegen die Verwendung von Citrat und $T45^\circ$ (Korrelation $r = -0,890$). Je mehr Citrat eingesetzt wird, desto niedriger liegt die Anfangsschmelztemperatur. Es ist zu vermuten, dass dadurch größere Schmelzflächen entstehen können, da der Schmelzbereich (Temperaturbereich zwischen Anfangsschmelztemperatur $T45^\circ$ und Temperatur beim maximalen Verlustwinkel $T\delta_{max}$ (siehe Stenz et al., 2006) breiter wird. *Dabei spielt es bis zu einer Konzentration von 6 g Kalium/1700 g Käsecharge keine Rolle, ob das Kation Na^+ oder K^+ ist, da der Austausch in diesem Bereich keine negativen Effekte auf die technofunktionellen Eigenschaften von analogem BSK hat.*

Zusammenfassend lassen sich folgende Zusammenhänge erkennen (Tabelle 4.17):

Tab. 4.17.: Zusammenhänge zwischen untersuchten, technofunktionellen Eigenschaften und Citrat- und Polyphosphatgehalt

Anion	Wiederschmelzbarkeit	Fettlässigkeit	δ_{max}	$T\delta_{max}$	$T45^\circ$
Citrat ↑	↑	↑	↑	↑	↓
Phosphat ↑	↓	↓	↓	↓	↑

Diese Beobachtungen können mit Hilfe der *Hofmeisterschen* Reihe (siehe Abbildung 4.47) erklärt werden. Das Löslichkeitsverhalten von Proteinen ist sehr unterschiedlich und hängt laut Belitz et al., 2008, von der Anzahl polarer und apolarer Gruppen und von deren Anordnung im Molekül ab. Im Allgemeinen sind Proteine nur in stark polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, löslich. Doch ist dies vom pH-Wert und von anwesenden Salzen und damit von der Ionenstärke abhängig.

Neutralsalze haben dabei grundsätzlich einen zweifachen Einfluss auf die Löslichkeit von Proteinen. In niedrigen Konzentrationen (0,5-1 mol/L) erhöhen Salze mit zunehmender Ionenstärke die Löslichkeit von Proteinen, da die Aggregation der Moleküle in Folge der Zurückdrängung von elektrostatischen Protein-Protein-Wechselwirkungen durch Bindung der hydratisierten anorganischen Ionen an der Proteinoberfläche verhindert wird. Auf Grund der dadurch entstehenden vergrößerten Kapillaren kann das Protein mehr Wasser aufnehmen. Dies wird als sogenannter Einsalz-Effekt bezeichnet (Zhang und Cremer, 2006). Der Logarithmus der Löslichkeit (S) ist in diesem Bereich der Ionenstärke (μ) proportional (Belitz et al., 2008). Je nach Art der Ionen ist der Einsalz-Effekt unterschiedlich stark (*Hofmeistersche* Reihe).

In Konzentrationen über 1 mol/L und damit sehr hohen Ionenstärken entziehen Salze in Folge der Hydratationsneigung der Ionen den Proteinen das Hydratwasser und setzen so ihre Löslichkeit herab. Bei entsprechender Salzkonzentration reichen die vorliegenden Wassermoleküle nicht mehr für die Solvatisierung der Proteine aus, da das Wasser nun durch die Salze gebunden ist. Damit überwiegen die Protein-Protein-Wechselwirkungen die Protein-Wasser-Wechselwirkungen. Es kommt zu Proteinaggregationen und -ausfällungen (Aussalz-Effekt) (Baldwin, 1996).

Die präzipitierende Wirkung des Salzes nimmt mit seiner Hydratationsenergie und seinem Molekülvolumen zu (Deuritz, 1993). Daher kann das Ausmaß der aggregierenden Wirkung eines Salz-Ions durch die *Hofmeistersche* Reihe ausgedrückt werden. Auf der linken Seite stehende Ionen begünstigen die Ausfäll-

4.2. *Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration*

lung und Aggregation, also den Aussalz-Effekt. Dagegen fördern die Ionen am rechten Ende der Reihe die Auffaltung und Dissoziation und damit den Einsalz-Effekt. Beide Auswirkungen sind für Anionen aber ausgeprägter als für Kationen (Zhang und Cremer, 2006). Doch werden hier vollständigere beide Reihen aufgeführt (Abbildung 4.47):

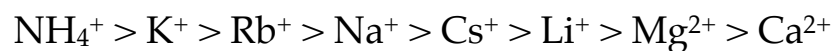


Abb. 4.47.: Darstellung der *Hofmeisterschen* Reihe (Deuritz, 1993, Baldwin, 1996, Zhang und Cremer, 2006, und Belitz et al., 2008)

Es ist festzustellen, dass multivalente Anionen im Hinblick auf den Aussalz-Effekt wirksamer als monovalente sind. Eine umgekehrte Reihenfolge ist bei den Kationen zu sehen (Belitz et al., 2008). Weiterhin bemerkt Baldwin, 1996, dass Ionen mit kleinerer Hydrathülle (z.B. Kalium) effektiver als Ionen mit großer Hülle (z.B. Natrium) sind. Die *Hofmeistersche* Reihe kann auch bei den hier verwendeten Schmelzsalsen herangezogen werden. Kalium-Ionen vollziehen einen größeren Aussalz-Effekt, da ihre Ionenstärke höher als die von Natrium ist. Auch ist der Radius des hydratisierten Kalium-Ions wegen der niedrigeren Ladungsdichte kleiner als der des Natriums. Daher ist es auch reaktiver (Lechner, 1992). Aus diesem Grund können Kalium-Ionen eigentlich mehr Casein ausfällen. Folglich müssten so mehr Calcium-Ionen durch Präzipitation frei und zusammen mit einem geeigneten Anion ein festeres Proteinnetzwerk gebildet werden. Bis zu einer Kaliummenge von knapp 6 g/1700 g Käse hat dies anscheinend keine Auswirkungen auf die Eigenschaften der Blockschmelzkäse. Werden die Anionenkomponenten näher untersucht, so besitzen Phosphate eine höhere Ionenstärke als Citrate. Auch sahen Kirchmeier et al. schon 1978, dass sich die Ionenstärke mit steigender Anzahl der Phosphat-Anionen erhöht und

damit auch der Aussalz-Effekt. Nach diesen Ausführungen könnte die Ionenstärke und damit verbunden die Calcium-Bindungs-Kapazität und der Aussalz-Effekt die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Schmelzsalze sein.

Unterstützt wird diese Annahme durch die Aussagen von Gupta et al., 1984. Die Arbeitsgruppe fand heraus, dass Schmelzsalze mit dem jeweiligen Kaliumanteil an Stelle von Natrium zu ähnlichen Schmelzeigenschaften führen und daher zur Herstellung von Blockschmelzkäse, die als Pizza-Topping verwendet werden, geeignet sind. Allerdings sind sowohl der Natriumgehalt als auch der Gehalt an funktionellen Polyphosphaten zusätzlich von Bedeutung. So verbessert Natrium die Proteinlöslichkeit (siehe *Hofmeistersche* Reihe) und das Polyphosphat den Ca^{2+} -Austausch. Orthophosphate und Citrate haben eine niedrigere Ionenstärke und sind daher weniger funktionell. Bei ihrem Einsatz müssen ihre Dosierungen aus diesem Grund sehr viel höher gewählt werden, was wiederum negative Effekte auf die Eiweißlöslichkeit hat.

Auf Grund der gefahrenen Rezepturen lässt sich festhalten, dass ein *Mindestanteil von 0,13 % Natrium und 0,18 % Phosphat in der Käsecharge enthalten sein müssen, um den Ionenaustausch zu bewerkstelligen. Damit der BSK ausreichend wiederschmelzen kann, muss die ES-Mischung mindestens 0,53 % Citrat enthalten. Eine zusätzliche Verwendung von 0,33 % Kalium ohne signifikante Auswirkung auf die technofunktionellen Eigenschaften von analogem Blockschmelzkäse ist möglich.* Damit kann mit diesem Produkt fast das ernährungsphysiologisch wünschenswerte Verhältnis zwischen Natrium und Kalium erreicht werden.

Auswirkung der Lagerzeit auf die technofunktionellen Eigenschaften

Bei den Analysen wurde festgestellt, dass es nach vier Wochen Kaltlagerung kaum zu Änderungen bei den technofunktionellen Eigenschaften kommt. Nach drei Monaten jedoch können große Modifikationen beobachtet werden. Eine Theorie, die solche Veränderungen erklärt, ist in der Literatur bisher nicht zu finden. Dazu muss allerdings zuerst der Strukturbildungsprozess beim Analogkäse genauer betrachtet werden, da in der Literatur meist vereinfacht nur der Ionenaustausch als verantwortlicher Mechanismus herangezogen wird, doch die Entstehung der Textur sehr komplex ist.

Fox et al., 2000, Bachmann, 2001, Guinee, 2003, und Guinee et al., 2004, Foeeding, 2007, Kapoor, 2008, sowie Röck, 2010, beschreiben den aktuellen Wissensstand über den Strukturbildungsprozess während der Schmelzkäse- bzw. Analogkäseherstellung. Dabei wird meist zwischen den chemisch-physikalischen Veränderungen während des Herstellungsprozesses und der Abkühlungsphase in der Verpackung unterschieden.

Im Allgemeinen lassen sich die Mechanismen in drei Phasen unterteilen.

In der ersten Phase wird bei Analogkäse das eingesetzte Labcasein durch die Ionenaustauschreaktion (zweiwertige Calciumionen werden durch einwertige Kationen ausgetauscht) partiell umstrukturiert. Es beginnt je nach Wirkung des Schmelzsalzes die schrittweise Auflösung und der Umbau des Caseingerüsts (Fox et al., 2000; Guinee, 2003). Da jedes Natriumion von einer großen Hydrathülle umgeben ist, wird Wasser zwischen die para-Caseinsubmicellen eingelagert, d.h. die Schmelzsalze wirken peptisierend und dispergierend. Die Proteine werden zunehmend hydratisiert und es kommt zu einem Viskositätsanstieg.

Anschließend läuft eine *Restrukturierungsphase (Phase 2)* ab, was auch als Cremieren bezeichnet wird. Die Proteinmoleküle überlappen und die Protein-Protein-Wechselwirkungen nehmen zu. Die Proteinbruchstücke können sich nun wieder kettenförmig verbinden, indem sie auf Grund der Freilegung der hydrophilen Molekülabschnitte mit Wassermolekülen über Ionen-Dipol-Kräfte (Bonell, 1971) reagieren, was zu einer Größenzunahme führt. Die puffernde Wir-

kung der Citrate führt zu zunehmendem pH-Wert, was die negative Ladung der Proteine verstärkt. Dies erhöht die Hydratation der Proteinstränge und trägt zur Viskositätssteigerung der heißen Schmelzkäsemasse bei. Über hauptsächlich ionische Bindungen (Chambre und Daurelles, 2000) kommt es zu molekularen Wechselwirkungen, die zwischen den Proteinketten ein netzwerkartiges Gel entstehen lassen. Durch das dispergierte und hydratisierte para-Casein kommt es zusätzlich zum verbesserten Emulgiervermögen, so dass das freie Fett eingebunden wird.

Beim *Abkühlen (Phase 3)* der Käsemasse schließen sich die Proteineinheiten zunehmend zusammen, was zu kompakten Proteinstrukturen führt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 4.48 auf Seite 169 zeigen den Herstellungsverlauf. Zu Beginn wurde das Labcasein in Zusammenarbeit von Wärme, Scherung und Schmelzsalzen in punktförmige Proteineinheiten zerteilt (A). Zugleich konnten teilweise verknüpfte Proteinstruktur gezeigt werden. Gründe dafür könnte der noch nicht ausreichende Ionenaustausch sein. Auch Heertje et al., 1993, beschreiben eine schnelle Proteinphasenauflösung nach Erhitzung und Zugabe des Schmelzsalzes.

Danach verbanden sich die Proteine über die oben beschriebenen Mechanismen zu einer netzwerkartigen Struktur (B), die nach zwei Tagen Kühlung bei 5 °C kompakter erschien. An der Grenzfläche zwischen Fett und kontinuierlicher Phase nahm die Proteinkonzentration ab und es entstanden „Molkenseen“ (C) (Lee et al., 2003).

Anscheinend ziehen Proteinstrukturen Proteinmonomere oder auch ganze Stränge an, so dass ein stabiles Gleichgewicht entsteht. Ähnliche Ergebnisse konnte auch Röck, 2010, finden.

Die Interaktion der Proteine spricht dafür, dass sie bei der Strukturbildung die wichtigste Rolle spielen und je nach Schmelzsalzeinsatz die Phasen des Prozesses über Ionenaustausch und pH-Wert Pufferung beeinflusst werden.

4.2. *Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration*

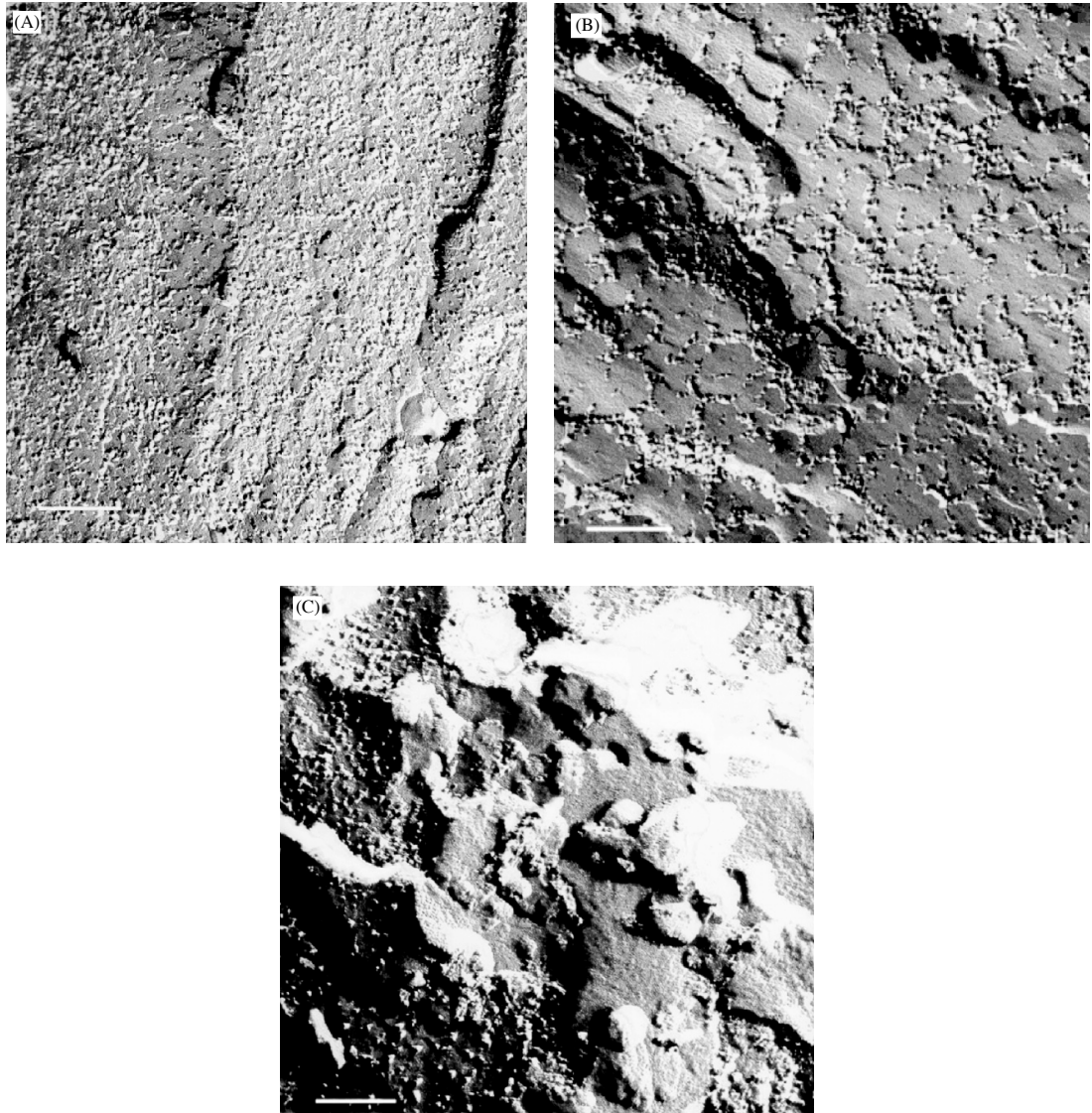


Abb. 4.48.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines Modellschmelzkäse im Herstellungsverlauf. Maßstab = $0,2 \mu\text{m}$ (Lee et al., 2003)

In *gelagerten BSK* veränderten sich die Eigenschaften wie Wiederschmelzbarkeit, Fettlässigkeit, Elastizität, Viskosität und Festigkeit. Nach vier Wochen ließen sich kaum Unterschiede in den technofunktionellen Eigenschaften feststellen. Erst nach drei Monaten waren deutliche Änderungen feststellbar, vermutlich durch mikrostrukturelle Umlagerung induziert.

Kawasaki, 2008a, fand heraus, dass die Tendenz dieser Veränderung der ähnelt, die durch das Cremieren verursacht werden. Durch pH-Wert-Änderung wird das an das Phosphat gebundene Calcium wieder abgegeben und liegt teilweise in löslicher Form vor. Die löslichen Caseinsubmicellen, die durch die Wirkung der Schmelzsalze dispergiert wurden, können nun rekonstruiert werden, so dass ein unlösliches Caseinnetzwerk in etwa 60 Tagen bei 5 °C Lagerung entsteht.

Eigene Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop (Abbildung 4.49) mit dem Standard-BSK nach zwei Tagen und drei Monaten Kaltlagerung zeigten diesen Vorgang. Hieran lässt sich erkennen, dass der Standard-BSK nach zwei Tagen eine heterogene Fettkugelverteilung aufwies. Es waren viele unterschiedliche Fettkugelgrößen vorhanden. In der Detailsicht wird gezeigt, dass sich um die Fettkugeln eine Flüssigkeit, so genannte „Molkenseen“, ansammelte. Dies sind serumgefüllte Hohlräume. Die Proteinmatrix wirkte geschlossen und einheitlich (Abbildung 4.49 oben).

Eine erneute Untersuchung erfolgte nach drei Monaten Lagerung bei 5 °C. Bei der Lagertemperatur konnte sich beim Analogkäse nur die Proteinstruktur verändern, da sich aus physikalischen Gründen keine Veränderung der Fettkugelgröße vollziehen kann. Eine Bewegung innerhalb der „Molkenseen“ war aber möglich.

Der pH-Wert sank graduell, was auf die Hydrolyse der verwendeten Polyphosphate in die jeweiligen Pyrophosphate zurückzuführen ist. Berger et al., 1998, bestätigt diesen Zusammenhang. Die gebundenen Calcium-Ionen werden abgegeben und es bildet sich CaHPO_4 , das in die Caseinmicellen wandert und dadurch die Proteinstruktur umformt. Die TEM-Aufnahme (Abbildung 4.49) zeigt deutlich, dass erneut Proteinnetzwerke detektiert werden konnten, deren Struk-

4.2. *Eigenschaften von BSK in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration*

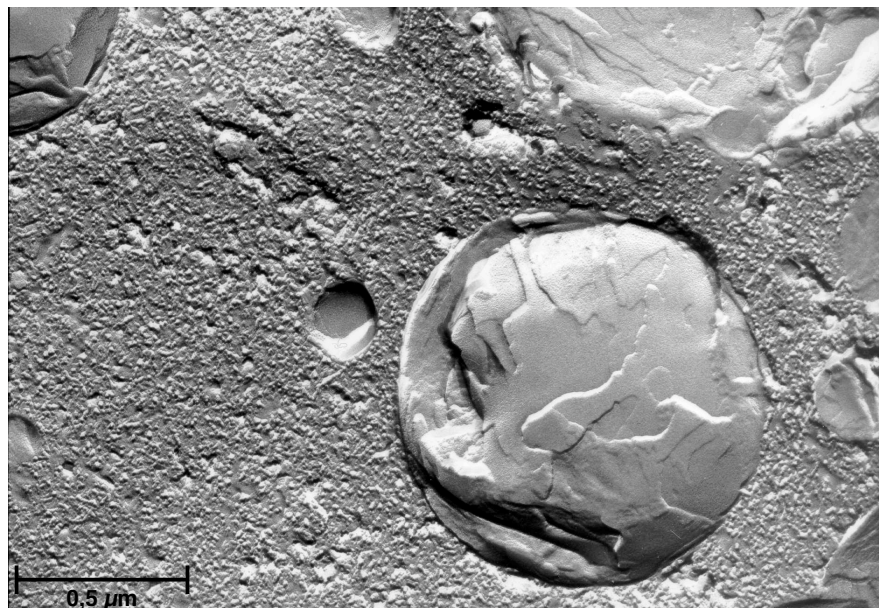


Abb. 4.49.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Standard-BSK nach zwei Tagen (oben) und drei Monaten (unten) Kaltlagerung

tur andere technofunktionellen Eigenschaften hervorrufen. Nach drei Monaten waren bei dem Standard-BSK Veränderungen zu sehen. Es bestanden weiterhin „Molkenseen“ um die Fettkugeln herum, deren Anzahl sich aber verringerte. Die Proteinmatrix bei den Aufnahmen besaß eine agglomerierte, gröbere Struktur.

Da laut Savello et al., 1989, eine abgeschlossene Emulgierung (keine Molkenseen, homogene Proteinmatrix und Fettverteilung/-größe) in schlechterer Wiederschmelzbarkeit und geringerer Festigkeit resultiert, lässt sich feststellen, dass beim Standard, der als optimal schmelzend gilt, „Molkenseen“ nach zwei Tagen gefunden werden konnten. Diese Thesen über die Mikrostrukturen in Kombination mit der Wiederschmelzbarkeit bestätigen auch die Untersuchung nach ca. drei Monaten, da hier kaum noch „Molkenseen“ zu sehen waren und dies mit einer Verringerung der Wiederschmelzbarkeit einherging, dessen Ergebnisse laut Stenz et al., 2006, wiederum direkt mit der Fettlässigkeit korreliert.

Graphik 4.50 zeigt zusammenfassend die oben beschriebenen Strukturierungsprozesse der BSK-Herstellung und die Erklärung der Veränderungen der technofunktionellen Eigenschaften nach drei Monaten, die durch die partielle Hydrolyse der Polyphosphate ausgelöst werden. Aus dieser Graphik wird klar, dass die Zugabe von Schmelzsatz ein kritischer Faktor bei der Herstellung von Analogkäse ist, da die Textur der Produktes dadurch direkt beeinflusst werden kann.

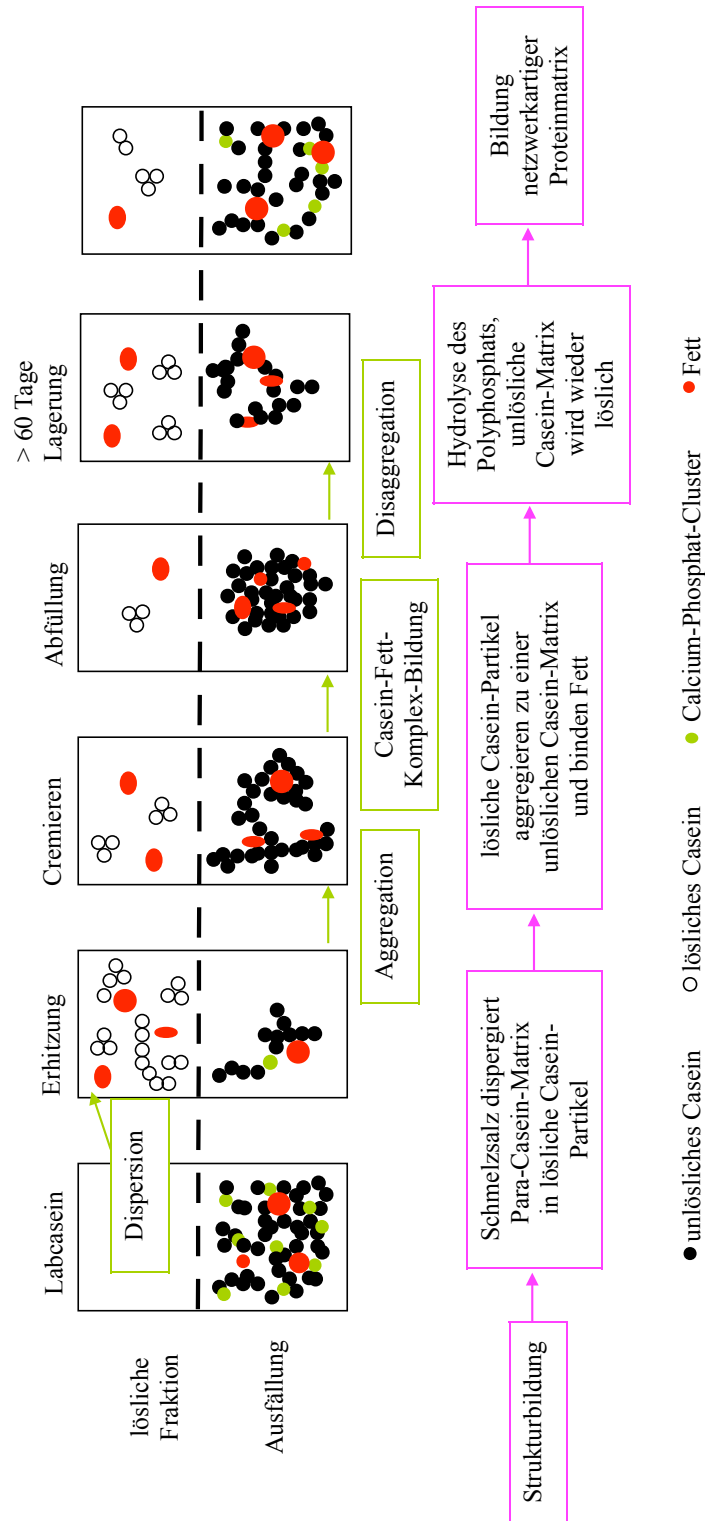


Abb. 4.50.: Caseinumwandlung bei Analogkäseherstellung und -lagerung (eigene Darstellung modifiziert nach Kawasaki, 2008a)

4.3. BSK-Herstellung mit Caseinophosphopeptiden (R67-R82)

Caseinophosphopeptide erhöhen die Löslichkeit von Calcium und anderen Spurenelementen wie Zink und Eisen und fördern die Aufnahme im Verdauungstrakt. Eine Studie von Arla Foods ergab, dass 205 mg CPP ausreichen, um 19,9 mg Calcium zu binden. Die Aufnahme im Körper wird jedoch durch den anteiligen anorganischen Phosphorgehalt bestimmt. Dieser darf nicht über einem Verhältnis von 4:5 mit Calcium liegen. Ist dies der Fall, so ergaben Studien, wird die Calciumaufnahme wieder reduziert. Lacprodan[®] DI-2021 kann also als funktioneller Zusatzstoff zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Calcium zu Lebensmitteln gegeben werden, wenn der Phosphoranteil im Produkt einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Die Besonderheit der Caseinophosphopeptide in Lacprodan[®] liegt darin, dass diese auf Grund einer Monoesterbindung zwischen Phosphat und Serylrest sehr negativ geladen sind und somit sehr leicht Verbindungen mit freien Ionen wie Ca^{2+} , Zn^{2+} oder Fe^{3+} eingehen. Es entstehen so sehr stabile Moleküle, die auch verschiedensten pH-Werten Stand halten (N.N., 2004).

Da bei der Schmelzkäseherstellung der Ionenaustausch die Hauptaufgabe der Schmelzsätze ist, ist es vielleicht möglich, ihre Konzentration durch den Austausch von CPP zu reduzieren bzw. zu ersetzen. Dies wird kurz in diesem Kapitel getestet.

4.3.1. Versuchsplanung

Ausgehend vom Standardsatz (aus 4.1: Zugabe von 1,5 % ES (25,5 g) aus Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat) wurde bei den Rezepturen R67-R82 schrittweise die Schmelzsatzmenge reduziert und gleichzeitig gegen eine Zutat für funktionelle Lebensmittel, das Lacprodan[®] DI-2021 mit einem Caseinophosphopeptid-Anteil von 20,5%, ausgetauscht.

4.3. BSK-Herstellung mit Caseinophosphopeptiden (R67-R82)

Wenn im folgenden der Begriff CPP verwendet wird, ist die Konzentration an Lacprodan[®] gemeint. Tabelle 4.18 zeigt die Versuchplanung und gleichzeitig die jeweiligen Natrium-, Citrat- und Phosphatgehalte der jeweiligen Rezepturen. Kaliumhaltige Schmelzsalze wurden nicht verwendet. Die pH-Werte der Produkte wurden nicht ausgeglichen, da sie sich noch im Rahmen zwischen 6,0-6,2 bewegten.

Tab. 4.18.: Versuchsplanung beim Einsatz von CPP bei der Herstellung analoger Blockschmelzkäse und deren resultierende Natrium-Citrat und Phosphatgehalte pro Charge (1700 g)

Rezeptur	Schmelzsatz (%)	CPP (%)	Gehalte(%)		
			Natrium	Citrat	Phosphat
R67	1,25	0,25	0,28	0,48	0,15
R68	1,25	0,5	0,28	0,48	0,15
R69	1,25	0,75	0,28	0,48	0,15
R70	1,0	0,5	0,23	0,39	0,12
R71	1,0	1,0	0,23	0,39	0,12
R72	0,9	1,5	0,20	0,35	0,11
R73	0,9	2,0	0,20	0,35	0,11
R74	0,9	2,5	0,20	0,35	0,11
R75	0,8	2,0	0,18	0,31	0,10
R76	0,8	2,5	0,18	0,31	0,10
R77	0,8	3,0	0,18	0,31	0,10
R78	0,8	3,5	0,18	0,31	0,10
R79	0,75	3,0	0,17	0,29	0,09
R80	0,75	3,5	0,17	0,29	0,09
R81	0,7	3,5	0,16	0,27	0,08
R82	0,7	4,0	0,16	0,27	0,08

4.3.2. Beobachtungen bei der Herstellung

Bei der Herstellung lässt sich beobachten, dass bis zur Rezeptur R74 die hergestellten Analogkäse eine glatte und glänzende Oberfläche, eine kompakte Textur und lange Ziehfäden aufwiesen. Wurde die Schmelzsaltzugabe unter 0,9 % gesenkt, waren die Produkte weicher, gelber und leicht grießig. Bei R79-R82 trat sogar Wasser an der Oberfläche aus.

Anscheinend muss im analogen BSK ein ES-Gehalt von mindestens 0,9 % enthalten sein. Auch eine Zugabe von 4,0 % CPP konnte nicht genügend Calcium binden, so dass keine vollständige Emulgierung von Fett, Protein und Wasser erreicht wurde.

4.3.3. Wiederschmelzbarkeit

Als wichtige technofunktionelle Eigenschaft gilt die Wiederschmelzbarkeit. In Abbildung 4.51 sind die Wiederschmelzbarkeiten im Vergleich mit dem Standard-BSK nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten abgetragen.

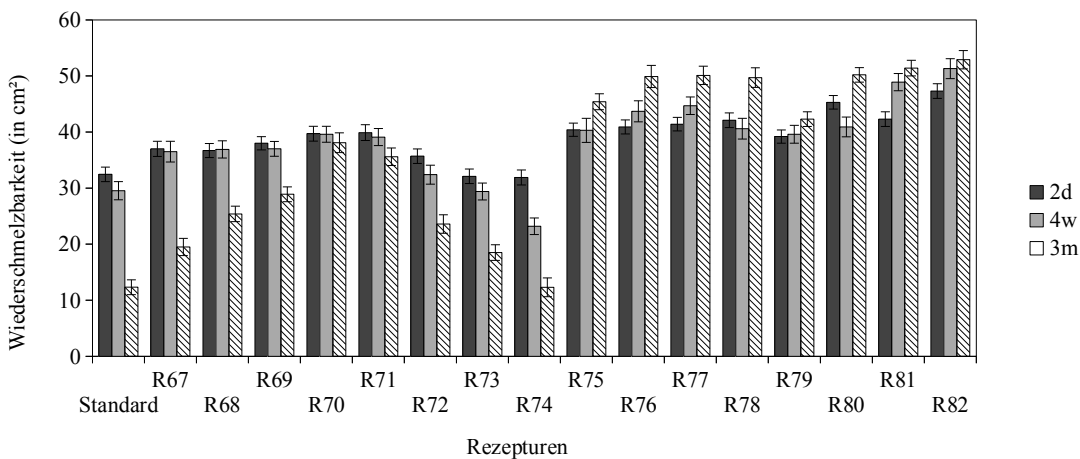


Abb. 4.51.: Wiederschmelzbarkeit der Rezepturen R67-R82 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

Es ist zu erkennen, dass die BSK bis einschließlich zur Schmelzsatzreduzierung auf 0,9 % eine ähnliche Wiederschmelzbarkeitsentwicklung wie der Standard durchliefen. Die Ergebnisse bei den Untersuchungen nach zwei Tagen und vier Wochen zeigten keinen Flächenverlust. Bei der dritten Untersuchung nach drei Monaten Kaltlagerung bei 5 °C kam es einer Wiederschmelzbarkeitsreduzierung.

Die BSK mit < 0,9 % ES besaßen sehr große Wiederschmelzbarkeiten. Nach drei Monaten nahmen die Werte sogar zu.

Festzuhalten ist, dass der BSK mit 0,9 % ES und 2,0 % CPP mit dem Standard vergleichbar war.

Literaturstellen für die Verwendung von CPP in Schmelzkäse waren bisher nicht zu finden, doch beweisen diese Beobachtungen, dass es durchaus möglich ist, den Schmelzsatzgehalt um 10 g zu senken und mit 34 g CPP zu ersetzen ohne die technofunktionelle Eigenschaft Wiederschmelzbarkeit und damit auch die Verwendungsmöglichkeiten der BSK zu beeinträchtigen.

4.3.4. Fettlässigkeit

Da die Wiederschmelzbarkeit proportional von der Fettlässigkeit abhängt, ist sie ein weiteres Kriterium zur Bewertung der Qualität eines analogen Blockschmelzkäses (Stenz et al., 2006).

In Abbildung 4.52 sind die Untersuchungsergebnisse der technofunktionellen Eigenschaft Fettlässigkeit für die BSK mit CPP im Vergleich mit dem Standard nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten abgetragen.

Es ist dargestellt, dass die Fettlässigkeit der BSK mit einer Schmelzsatzreduzierung von 1,25 - 0,9 % über den Zeitverlauf hinweg eher abnahm, während die Fettlässigkeit bei den BSK mit <0,9 % ES nach drei Monaten eher zunahm. Damit scheint eine Verwendung von <0,9 % ES vom Standard abweichende Veränderungen hervorzurufen, die nicht mehr durch die Verwendung von CPP unterdrückt werden können.

4. Ergebnisse und Diskussion

Der BSK, der mit dem Standard vergleichbar war, war erneut der BSK mit R73. Eine Reduzierung von 0,6 % ES mit der gleichzeitigen Zugabe von 2,0 % CPP ohne Qualitätsverlust in den technofunktionellen Eigenschaften scheint möglich. Auch hier lässt sich keine vergleichende Literatur finden.

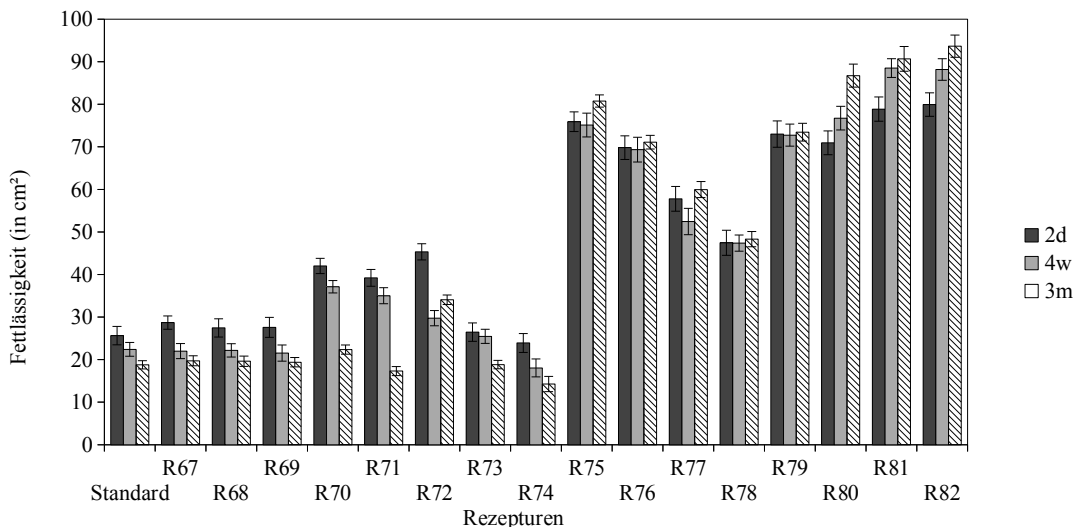


Abb. 4.52.: Fettlässigkeit der Rezepturen R67-R82 im Vergleich mit dem Standard nach 2d, 4w und 3m

4.3.5. Rheologische Untersuchungen

Bei den rheologischen Untersuchungen nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten wurde festgestellt, dass der BSK, der mit 0,9 % Standardschmelzsatz und 2,0 % CPP hergestellt worden war, die gleichen Werte wie der Standard lieferte (vgl. Tabelle 4.19).

4.3. BSK-Herstellung mit Caseinophosphopeptiden (R67-R82)

Tab. 4.19.: Mittelwerte der rheologischen Untersuchungen der BSK mit SP2 und SC

	δ_{max} [°]			$T\delta_{max}$ [°C]			T 45° [°C]		
	2d	4w	3m	2d	4w	3m	2d	4w	3m
Standard	68,1 ±1,09	67,5 ±1,06	56,4 ±0,90	89,0 ±0,88	83,7 ±0,75	69,3 ±0,61	51,2 ±0,03	50,7 ±0,06	53,6 ±0,04
R67	64,8 ±1,15	64,8 ±1,12	53,9 ±1,09	75,8 ±1,03	75,4 ±0,98	65,5 ±0,92	51,2 ±0,07	51,2 ±0,09	53,3 ±0,03
R68	64,6 ±1,02	64,8 ±1,14	54,1 ±0,98	77,8 ±0,96	77,8 ±1,21	65,5 ±0,85	51,2 ±0,09	51,2 ±0,04	55,3 ±0,03
R69	62,8 ±1,13	62,8 ±1,06	60,4 ±1,17	71,6 ±0,95	71,4 ±1,14	69,6 ±1,12	49,1 ±0,09	49,1 ±0,11	52,8 ±0,06
R70	57,6 ±1,19	57,6 ±1,21	52,5 ±0,96	90,0 ±0,00	90,0 ±0,00	69,6 ±0,93	53,2 ±0,04	53,0 ±0,04	56,4 ±0,09
R71	60,1 ±1,16	60,1 ±1,14	58,8 ±1,17	71,8 ±1,10	71,8 ±0,98	71,6 ±0,87	51,2 ±0,07	50,7 ±0,04	54,9 ±0,06
R72	62,8 ±1,28	62,5 ±1,13	61,3 ±1,19	79,8 ±0,87	77,8 ±1,08	73,8 ±0,92	51,2 ±0,06	50,6 ±0,04	53,7 ±0,00
R73	67,2 ±1,03	67,1 ±0,99	55,7 ±1,17	87,7 ±0,94	81,8 ±1,02	69,5 ±1,12	51,2 ±0,02	50,9 ±0,06	53,3 ±0,00
R74	61,9 ±1,13	61,9 1,05	60,9 ±1,17	73,9 ±1,21	75,7 ±0,98	67,3 ±1,11	51,2 ±0,03	52,1 ±0,09	54,8 ±0,07

4. Ergebnisse und Diskussion

Auch der Kurvenverlauf vom Standard- und vom R73-BSK waren über den gesamten Untersuchungszeitraum hinweg deckungsgleich (siehe Abbildung 4.53).

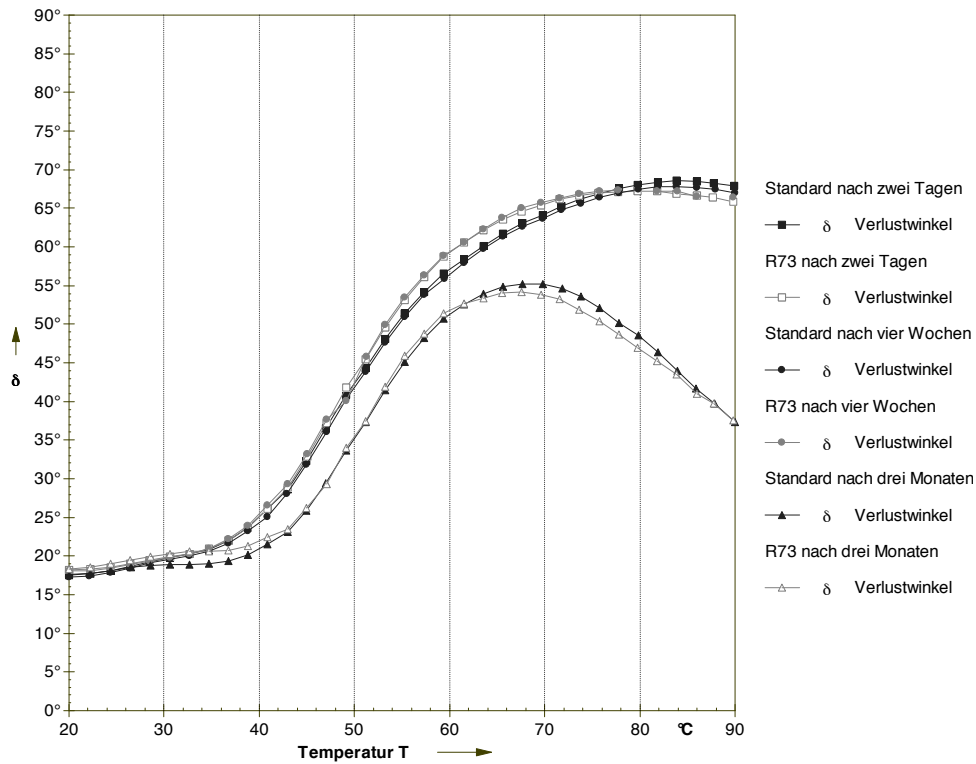


Abb. 4.53.: Vergleichende Darstellung von Verlustwinkeln vom Standard-BSK und R73 nach 2 Tagen, 4 Wochen und 3 Monaten

4.3.6. Zusammenfassende Beurteilung

Als Alternative zum Standardsalz kann die Verwendung von 2,0 % CPP gesehen werden, wobei immer noch 0,9 % Schmelzsatz aus Natriumpolyphosphat und Trinatriumcitrat hinzugefügt werden muss. Es sind damit nur noch 3,5 g Natrium in der Rezeptur enthalten, was einer Natriumreduzierung von ca. 40 % und einer Gesamtschmelzsatzreduzierung von 60 % entspricht. Weiterhin müsste getestet werden, ob die Natrium-haltigen Schmelzsätze hier auch durch Kalium-haltige ausgetauscht werden können.

Es wurde gezeigt, dass die BSK bei gleicher Konzentration durch die Verwendung von höheren Dosagen an CPP ihre technofunktionellen Eigenschaften verändern. Hiremath, 2007, stellte bei der CPP-Anwendung fest, dass sich Kaugummi mit zunehmendem Gehalt verfestigt, was bis zu einer Konzentration von 3 % vom Verbraucher noch toleriert wurde. Eine zu starke Verfestigung ist bei Analogkäse aber nicht gewünscht, da so besonders die Wiederschmelzbarkeit gesenkt werden könnte. Der Einsatz von CPP in Milchprodukten zur besseren Bioverfügbarkeit von Calcium ohne einen signifikanten Effekt auf technofunktionellen Eigenschaften auszuüben, scheint laut FitzGerald, 1998, von großer Bedeutung. Auch auf Grund ihrer weiteren positiven Eigenschaften könnten sie damit als so genannte „Lebensmittelhormone“ bezeichnet werden und ihren Einsatz in funktionellen Lebensmitteln finden (Meisel und Bockelmann, 1999).

4.4. BSK-Herstellung mit Milchsalzen (R91-R104)

Ziel dieses Abschnittes war es, auszutesten, ob ein Austausch bzw. eine Reduzierung von Schmelzsatz gegen Milchsatz ohne negativen Effekt auf die Textur des BSK möglich ist. Es wurde eine modifizierte, synthetische Milchsatzlösung (MZL) angewendet, die in ihrem Calciumgehalt im Gegensatz zu normalen Milchsatzprodukten um 90 % reduziert wurde, um den denkbaren Ionenaustausch zwischen Calcium und den einwertigen Kationen gegen eine Diffusionsgradienten voranzutreiben. Anschließend werden die hergestellten Käse im Hinblick auf ihre Textur mit der üblichen Standardrezeptur verglichen.

4.4.1. Versuchsplanung

Ausgehend von der Standardrezeptur wurde das Salz in 0,25% Schritten reduziert und 25-125 ml synthetische Milchsatzlösung hinzugegeben. Im letzten Versuch wurde auf ES verzichtet und nur die Milchsatzlösung hinzugegeben. Die Zugabe von Wasser zu den Rezepturen wurde zur Trockenmassekonstanz um die Menge der MZL subtrahiert.

Tab. 4.20.: Versuchsplanung zum Einsatz von synthetischer Milchsalzlösung

Rezeptur	Ziel	Schmelzsalmischung			Synthetische Milchsalmischung Menge/ Charge (1700 g)
		Gemisch	Zusammensetzung	Menge/ Charge (1700 g)	
R91-96	Schmelzsalmischung reduzierung	Standard- salmischung	E452, E331	21,25 g	25 g, 50 g, 75 g, 100 g, 125 g
R97-101	Na- und PO_3 - Redu- zierung	Standard- salmischung	E452, E331	17,00 g	25 g, 50 g, 75 g, 100 g, 125 g
R101- 104	kein Na oder PO_3	kein ES			150 g, 200 g, 400 g

4.4.2. Beobachtungen bei der Herstellung

Schon bei der Herstellung waren alle hergestellten BSK mit MZL grießig, breiig, sandig, sehr weich und ölig, die Käse aus der Versuchsreihe R97-101 sogar alle wasserlässig. Die BSK, die nur mit MZL hergestellt wurden, konnten nicht abgefüllt werden, da der Käse komplett flüssig war und keine Struktur gebildet hatte. Der pH zwischen 6,0 und 6,2 wurde aber erreicht. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden nur die Käse der R91-96 untersucht, da schon eine Reduzierung des ES um 0,25% zu großen Veränderungen führte.

4.4.3. Wiederschmelzbarkeit

Die Käse der R91-96 wurden nach zwei Tagen nach ihrer Herstellung auf ihre Wiederschmelzbarkeit untersucht. Die Textur durch Fingerprobe konnte schon im Anschnitt als sehr weich und leicht sandig, bröckelig beschrieben werden. Auch im Anschnitt und an der Oberfläche waren die BSK sehr fettig. Alle BSK dieser Gruppe waren im Vergleich mit dem Standardkäse großflächig

geschmolzen. Die Fläche lag bei allen untersuchten Produkten um $97,0 \text{ cm}^2$. Auch nach vier Wochen wurden die Flächen kaum reduziert.

Es scheint so, als ob bei geringerer ES-Zugabe trotz der erhöhten MZL-Menge keine Struktur gebildet werden konnte. Anscheinend wird nicht genügend Calcium aus dem Casein gelöst und anschließend wieder gebunden. Die pH-Werte lagen aber im errechneten Bereich. Es ist zu beobachten, dass mit steigender MZL-Menge anscheinend die Wiederschmelzbarkeit nachlässt.

Auch scheint es, dass mit längerer Kühlung die BSK tendenziell etwas weniger schmolzen.

Es ist aber festzuhalten, dass die BSK alle eine sehr große Wiederschmelzbarkeit aufweisen und damit nicht für den Einsatz z.B. auf Pizza geeignet sind.

4.4.4. Fettlässigkeit

Bei der Fettlässigkeit zeigen sich ähnliche Tendenzen wie beim Schmelzen. Die hergestellten BSK sind sehr stark fettlässig. Das gesamte Filterpapier wurde ausgenutzt, so dass jeweils Flächen über 120 cm^2 entstanden.

Ein möglicher Grund für die große Ausdehnung könnte eine nicht ausreichende Emulgierung des Fettes sein. Eine heterogene Fettkügelchenverteilung und -größe führt zu diesen Ergebnissen.

4.4.5. Zusammenfassende Beurteilung

Auf Grund der negativen Ergebnisse der Praxistests Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit wurden die BSK nicht weiter am Rheometer untersucht.

Es ist festzuhalten, dass eine calciumreduzierte MZL keine Möglichkeit bildet, um BSK herzustellen, da nicht genügend freies Calcium ausgetauscht und gebunden werden konnte. Auch die Emulgierung des Fettes scheint unzureichend. Milchsäure im Allgemeinen könnten aber in ihrer Originalzusammensetzung ein guter Kochsalzersatz bei der Geschmackgebung sein. (N.N., 1993).

4.5. BSK-Herstellung mit Kaliumcaseinat

Der vorliegende Abschnitt der Arbeit soll zeigen, inwieweit die erforderliche Schmelzsalmenge bei der Herstellung von BSK durch die Substitution von Labcasein mit Kaliumcaseinat reduzierbar ist. Die Versuche wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeföhrt (Strobl, 2010). Dabei soll ein natriumarmer, ernährungsphysiologisch sinnvoller BSK hergestellt werden, der in seinen Textureigenschaften den mit Labcasein angefertigten Analogkäsen entspricht.

Caseinate, wie das Kaliumcaseinat, sind im Gegensatz zum Labcasein, dessen natürliche Emulgierfähigkeit durch die Bindung mit Calcium- und Magnesiumionen genommen wird (Berger et al., 1989), ausgezeichnet wasserlöslich, thermostabil und hoch wasserbindend (Kessler, 1996). Einerseits resultieren diese Eigenschaften aus dem geringeren Calciumgehalt, da sich die Calciumionen der Caseinmizellen während der Säurefällung mit den Anionen der Säure verbinden (Spreer, 2005). Andererseits wird das Caseinat nach der Säureausfällung mittels Alkalizugabe auf einen pH-Wert von ca. 6,7 gebracht und dadurch löslich gemacht (Kessler, 1996). Das Löslichkeitsverhalten der Caseine in Wasser ist vom pH-Wert und von den anwesenden Salzen (Ionenstärke) abhängig (Belitz et al., 2008). Somit muss das Kaliumcaseinat nicht mehr durch die Schmelzsalmenge in eine hydratisierte und peptisierte Form überführt werden, während beim Labcasein der Anteil des wasserlöslichen Eiweißes erst durch die Wirkung der Schmelzsalmenge zunimmt (Renner, 1977).

4.5.1. Versuchsplanung

Als Standard-BSK wurde der Analogkäse aus 4.1 mit 100 % Labcasein und 1,5 % Schmelzsatz (Kombination aus Natriumpolyphosphat SP1 und Natriumcitrat) verwendet. Als Säureregulator wurde 10 %ige Citronensäure verwendet. In Tabelle 4.21 sind die einzelnen Versuche und ihre Ziele abgetragen.

Tab. 4.21.: Versuchsplanung zum Einsatz von Kaliumcaseinat

Rezeptur	Ziel	Durchführung in 25 % - Schritten LC reduzieren	Schmelzsatzmischung		
			Gemisch	Zusammen- setzung	Menge/ Charge (1700 g)
R107- 111	Wirkungs- weise von KC analysieren	KC in der gleichen Menge↑	Standard	Na/Citrat/ P ₂ O ₅	25,5 g
R111- 115	Phosphat- reduktion	KC in der gleichen Menge↑, SP1 in 25 % - Schritten ↓, SC in 25 % Schritten ↑	SP1/SC	Na/Citrat/ P ₂ O ₅	25,5 g
R115- 119	Phosphat- und Natriumre- duktion	KC in der gleichen Menge↑, SP1 in 25 %-Schritten ↓, SC bleibt →	SP1/SC	Na/Citrat/ P ₂ O ₅	25,5 g
R120	Schmelzsatz- reduktion	keine Schmelz- salzzugabe bei 100 % KC, Anpassung des pH-Wertes mit Citronensäure			0 g

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

- Standard: 100 % Labcasein mit 25,5 g Schmelzsatz (R107)
- KC25: Substitution mit 25 % Kaliumcaseinat mit 25,5 g Schmelzsatz (R108)
- KC50: Substitution mit 50 % Kaliumcaseinat mit 25,5 g Schmelzsatz (R109)
- KC75: Substitution mit 75 % Kaliumcaseinat mit 25,5 g Schmelzsatz (R110)
- KC100 m: Substitution mit 100 % Kaliumcaseinat mit 25,5 g Schmelzsatz (R111)
- KC100 o: Substitution mit 100 % Kaliumcaseinat ohne Schmelzsatz (R120)

4.5.2. Ergebnisse

Im weiteren Verlauf werden nur die Ergebnisse der Rezepturen R107-111 und R121 dargestellt, da es bei den anderen Rezepturen zu technischen Problemen bei der Temperaturführung des Herstellungsprozesses kam, deren Auswirkungen erst bei den Untersuchungen zu sehen waren. Die BSK wurden nach zwei Tagen und nach vier Wochen Kaltlagerung bei 5°C untersucht.

Beobachtungen bei der Herstellung

Die Prüfung der technofunktionellen Eigenschaften ergab, dass das Versuchsprüfungsergebnis KC25 Ähnlichkeiten mit dem Standard aus 4.1 hatte. Er war glatt und glänzend mit langen Ziehäden. KC50 hatte schon nach der Aufheizzeit im Schmelzkutter und kurz vor der ES-Zugabe eine cremigere, festere Struktur als der Standard. KC75 zeigte schon vor der ES-Zugabe einen sehr cremigen und glatten Zustand. Der Käse KC75 war schon vor der ES-Beimengung am cremigsten von allen Käsen. Dieses führt zu der Annahme, dass die Schmelzsätze hier kaum einen Einfluss auf die Konsistenz des Käses hatten. Der Grund für die geschilderten Eigenschaften ist darin zu sehen, dass das Kaliumcaseinat kaum

Calcium enthält und folglich kein Ionenaustausch durch die Schmelzsalze im Käsegerüst stattfand. Auch KC75 klebte stark im heißen Zustand. KC100 wurde mit und ohne die Schmelzsalze hergestellt. Beide Produkte wiesen während der Aufheizphase und vor der ES-Zugabe eine cremige, glatte und goldgelbe Struktur auf. Nach der Zugabe der Schmelzsalze veränderte sich die Struktur nur unwesentlich. Die Konsistenz des Käses KC100 mit Schmelzsalzen war geringfügig fester als KC50 und KC75, während der Käse KC100 ohne Schmelzsalz die gleiche Beschaffenheit wie KC50 und KC75 hatte. Die Wiederholungsversuche lieferten annähernd die gleichen Ergebnisse. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der analoge Blockschmelzkäse mit 25 % Kaliumcaseinat die standardähnlichsten Ergebnisse erzielte. Eigenschaften wie Festigkeit, Farbe, Glanz und Cremigkeit glichen einander annähernd.

Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit

Das Wiederschmelzverhalten ist ein wichtiges Kriterium für einen analogen Blockschmelzkäse, wenn er zum Toasten oder als Pizza-Topping eingesetzt wird. Die Ergebnisse, die aus der Messung des Schmelzverhaltens hervorgingen, sollten daher zeigen, inwiefern das Kaliumcaseinat einen Einfluss auf diese Eigenschaft hatte. Die Messung der Wiederschmelzbarkeit wurde nach zwei Tagen und vier Wochen durchgeführt. Die Wiederschmelzbarkeit der BSK mit Kaliumcaseinat ergab zu große, trockene Flächen bei 220 °C an, so dass nur eine Reduzierung auf 200 °C zu berechenbaren Werten führte, die aber nur bei den letzten Käsen angewendet wurde.

Die Ergebnisse zeigten, dass Analogkäse KC25 mit dem Standard vergleichbar war. Dies ist in Abbildung 4.54 Seite 189 dargestellt.

Es wird deutlich, dass bei den Untersuchungen nach zwei Tagen und vier Wochen kaum Unterschiede festgestellt werden konnten. Einzig der BSK ohne die Zugabe von Schmelzsalz hatte keine größere Wiederschmelzfläche nach vier Wochen.

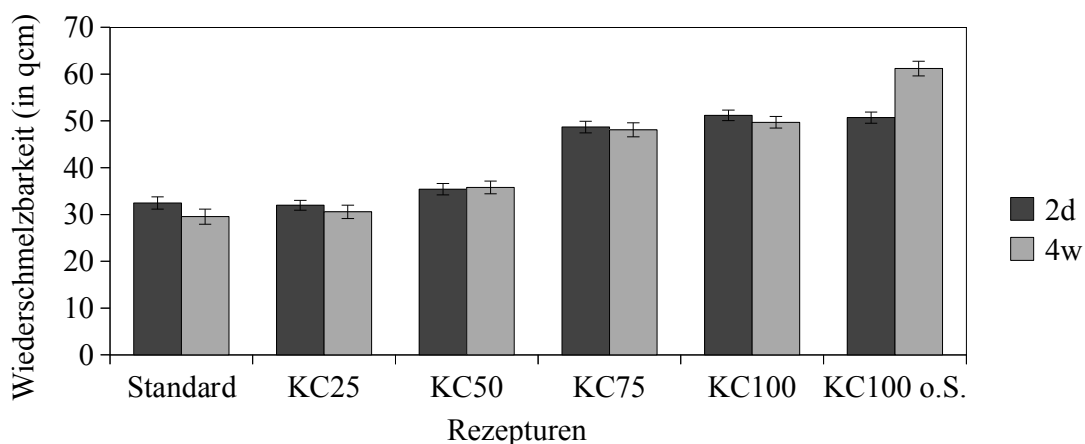


Abb. 4.54.: Wiederschmelzbarkeit bei BSK mit Kaliumcaseinat

Gründe dafür sind sicherlich in der Verwendung von Kaliumcaseinat im Austausch zu Labcasein zu finden. Ein Gel aus ausschließlich KC ist nicht so stabil und löst sich langsam auf. Diese Beobachtungen sind in der Literatur nicht zu finden.

Die Ergebnisse bei der Fettlässigkeit waren nicht an verschiedenen Versuchstagen reproduzierbar. KC100 ohne Schmelzsatz zeigte aber den größten Fettaustritt.

Rheologische Untersuchungen

Die Ergebnisse der rheometrischen Untersuchung im Oszillationsverfahren wurden an Hand der Parameter Speichermodul G' und Verlustmodul G'' dargestellt, aus deren Werten der Verlustwinkel δ berechnet wurde. Die rheometrischen Messungen wurden nach zwei Tage und nach 28 Tagen Kühlagerung bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Da sich der Verlauf des Verlustwinkels bei der erneuten Untersuchung nach vier Wochen nicht verändert hatte, wurden in Tabelle 4.22 auf Seite 190 nur die Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse nach zwei Tagen abgetragen.

Der Schnittpunkt zwischen Elastizitäts- und Viskositätsmodul (Verlustwinkel $\delta = 45\text{ }^{\circ}$) wird als Schmelzpunkt bezeichnet und lag bei den BSK im Mittel

Tab. 4.22.: Mittelwerte der rheologischen Untersuchungen nach zwei Tagen

BSK	δ_{max} [°]	T bei δ_{max} [°C]	T bei 45 ° [°C]
Standard	68,1 ±1,09	89,0 ±0,88	51,2 ±0,03
KC25	67,7 ±1,14	87,1 ±1,36	51,2 ±0,06
KC50	61,2 ±0,98	64,4 ±1,15	47,6 ±0,13
KC75	67,8 ±1,45	68,4 ±1,21	45,4 ±0,19
KC100 m. ES	58,4 ±1,12	66,3 ±1,08	49,5 ±0,03
KC100 o. ES	58,1 ±1,23	66,1 ±1,17	49,1 ±0,04

bei 45,4-50,7 °C, wobei KC25 und KC100m den Eigenschaften des Standard-BSK am ähnlichsten waren. Die Temperatur des maximalen Verlustwinkels war bei allen BSK mit Kaliumcaseinate sehr niedrig, was dazu führte, dass die BSK einen kleineren Schmelzbereich hatten. Nur der BSK, der mit 25 % Kaliumcaseinat hergestellt worden war, kam in der Höhe des Verlustwinkels und damit mit seinem Wert für die Wiederschmelzbarkeit an den Standard heran.

Wie aus Tabelle 4.22 zu ersehen ist, weist der KC25 ($\delta_{max}=67,7^\circ$) Werte auf, die mit dem Standard vergleichbar sind. Dieses führt zu einer übereinstimmenden Wiederschmelzbarkeit. Dieses lässt vermuten, dass die modifizierte Rezeptur hinsichtlich der Proteinquelle (mehr Kaliumcaseinat, weniger Labcasein) keine Texturänderungen hervorruft. Die Schmelzsalmenge (Verhältnis Natriumpolyphosphat zum Trinatriumcitrat-Dihydrat), die zum Aufschließen des Lab-Caseingerüsts nötig ist, wurde ebenfalls den geänderten Proteinanteilen angepasst. Wird mehr als 25 % Kaliumcaseinat eingesetzt, sind Veränderungen bei den Werten zu beobachten. Die Käse schmolzen zwar, hatten aber eine geringere Schmelzkapazität. Beim KC75 war ein früherer Schmelzpunkt im Vergleich zum Standard-BSK zu beobachten. Der KC100 (100 % Kaliumcaseinat) besaß mit einem maximalen Verlustwinkel von 58,4 ° den kleinsten Schmelzbereich.

4.5.3. Zusammenfassende Beurteilung

In den oben beschriebenen Untersuchungen sollte zur Herstellung von analogen Blockschmelzkäsen das bevorzugt eingesetzte Labcasein in mehreren Konzentrationsstufen (25 % / 50 % / 75 % / 100 %) durch Kaliumcaseinat ersetzt werden, um so möglicherweise den Einsatz von Schmelzsatz zu reduzieren zu können.

Beim Labcasein, das im Prinzip einem jungen Käse entspricht, ist ein hoher Calciumgehalt von 2,5 % vorhanden, während das Kaliumcaseinat, das aus calciumarmen Säurecasein hergestellt wird, nur einen geringen Gehalt von 0,6 % aufweist (analysiert nach N.N., 2003). Demnach sind beim Herstellungsprozess von Käse mit Labcasein höhere Zugaben an Schmelzsätzen erforderlich als bei der Verwendung von Kaliumcaseinat. Da ES einen hohen Anteil an einwertigen Natrium- und mehrwertigen Phosphationen enthalten, die als Ionenaustauscher den Emulgierungsprozess unterstützen, könnte durch diese Substitution nicht nur die Menge an ES, sondern auch die Aufnahme an Natrium und Phosphat reduziert werden.

Bei der Herstellung der Käse waren schon Unterschiede zum Standard feststellbar. Im Rahmen des Schmelzprozesses erreichten die Käse ab einer Zugabe von 50 % Kaliumcaseinat bereits vor dem Beimischen der Schmelzsätze eine festere Konsistenz als der Standard-BSK. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass Kaliumcaseinat wasserlöslich ist. Somit überwiegt ab KC50 die emulgierende Wirkung vom Kaliumcaseinat gegenüber dem Labcasein. Der KC100, der aus 100 % löslichem Kaliumcaseinat besteht, ist folglich die stabilste Emulsion mit der höchsten Viskosität. Dies wird u.a. durch die mechanische Beanspruchung (Rührwerk im Schmelzkutter) hervorgerufen, was zur Verkleinerung der Fettkügelchen führt. Nach Zugabe der Schmelzsätze veränderte sich die Struktur bei den Käsen ab 50 % Kaliumcaseinat nur marginal.

Werden die Rezepturen KC100 mit und ohne Schmelzsätze näher betrachtet, so wird bei den rheologischen Untersuchungen kaum eine Veränderung festge-

stellt. Der Verlustwinkel des KC100 wird durch die Verwendung von Schmelzsalz nur minimal größer. Das führt zu der Annahme, dass die Schmelzsalze hier verzichtbar sind. Nach Berger et al. ,1989, und Cavalier-Salou und Cheftel, 1991, sind Caseinate durch ihren geringeren Calciumgehalt kaum zur Gerüstbildung fähig und tragen wenig zu einer festen Struktur bei. Sie sind eher wie ein funktioneller Zusatz zu sehen, der sich unproblematisch in das Schmelzkäsesol einbauen lässt und dabei über eine ausgezeichnete Emulgierfähigkeit verfügt. Auf Grund ihrer kolloidalen Löslichkeit wird bei der Verwendung von Caseinaten kaum Schmelzsalz benötigt, doch beeinflussen die Schmelzsalze die Rehydratisierung positiv, unterstützen die Emulgierfähigkeit und die pH-Wert-Regulierung.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde vermutet, dass die Menge an Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat mit Zunahme des Kaliumcaseinatanteils reduziert werden könnte. Allerdings konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Kaliumcaseinatmenge die Fähigkeit zur Wiederschmelzbarkeit der BSK sinkt. Diese Erkenntnis könnte durch den strukturellen Aufbau des BSK bedingt werden. Es wird angenommen, dass die Fettkügelchen im Labcaseinkäse mit unterschiedlicher Größe heterogen im Proteingerüst vorliegen und dabei von „Molkenseen“ umgeben sind. Aufgrund der größeren Beweglichkeit der Fettkügelchen innerhalb dieser Molkenseen kann das Fett leichter schmelzen. Die Käse mit Kaliumcaseinat haben aber auf Grund der emulgierenden Wirkung vom Kaliumcaseinat eine ähnliche Struktur, die mit streichbarem Schmelzkäse vergleichbar ist. Die Fetttröpfchen liegen hier homogen in Größe und Verteilung vor und werden von fein zerteilten Caseinstücken umhüllt (Kiermeier und Möhler, 1999). Daher sind sie durch Hitzeeinwirkung weniger angreifbar.

Folgende Tendenzen waren zu beobachten:

- Die Viskosität im heißen und kalten Zustand der Käseproben stieg mit zunehmender Kaliumcaseinatmenge. Daraus ergab sich eine geringere Wiederschmelzbarkeit, mit der auch eine verringerte Fettlässigkeit einherging.

- Der analoge Blockschmelzkäse mit 25 % Kaliumcaseinat wies Eigenschaften auf, die mit denen vom Standard-BSK vergleichbar waren.
- War der Anteil von Kaliumcaseinat größer als der von Labcasein, überwogen die Emulgatoreigenschaften des Kaliumcaseinats und der Analogkäse zeigte die Struktur einer stabilen Emulsion, bei der es zu einer vollständigen Umhüllung der neu formierten Fettkügelchen durch emulgierenden Caseinmoleküle kam. Diese Veränderung in der Mikrostruktur wirkte sich aber nachteilig auf die Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit aus, die wichtige Qualitätskriterien der analogen Blockschmelzkäse sind.

Als Additive zu Analogkäse kann Kaliumcaseinat in Betracht gezogen werden, doch darf die Zugabe nicht mehr als 5 % von der Gesamtkäsemasse betragen, da es sonst zu Strukturverfestigung kommt und negative Auswirkung auf den Geschmack zu erwarten wären (Berger et al., 1998). Eine Reduzierung des Natriumgehalts konnte nicht gesichert erreicht werden.

4.6. Herstellung von Blockschmelzkäse mit Cheddar

Ziel dieses Abschnittes ist es, die bisherig erzielten Ergebnisse mit analogem BSK auf das komplexe Systems eines Schmelzkäse zu übertragen, der mit Cheddar hergestellt wurde. Der Natrium- und Phosphatgehalt wurde durch Austausch mit kaliumhaltigen Schmelzsalzen mit Citraten in verschiedenen Konzentrationen, sowie durch Zugabe von CPP, gesenkt und mit der üblichen Standardrezeptur aus 4.1 verglichen. Zudem werden einige Käse sensorisch beurteilt, um den Schmelzsalzaustausch auf Geschmacksunterschiede zu testen. Somit sollen nicht nur „ernährungsphysiologisch sinnvollere“ sondern auch „funktionelle“ Blockschmelzkäse für die Weiterverarbeitung erzielt werden. Die Versuche wurden im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt (Gärtner, 2010).

Als Cheddar (Hawangen, Germany) wurde ein Batch mit relativ niedrigem Natriumgehalt verwendet, so dass der ausgewählte Käse keine Auswirkung auf die Eigenschaften des Schmelzkäses haben konnte (Kapoor et al., 2007). Der Käse hatte eine Trockenmasse von 62,7 %, 35 % Fett (55,8 % F in Tr.), 24,2 % Protein, 3,31 % Asche (1,18 % NaCl (0,46 % Natrium), 0,1 % Kalium und 0,76 % Calcium, was normale Werte für einen Cheddar sind (Lucey und Fox, 1993). Nur der Gehalt an NaCl konnte als niedrig bezeichnet werden, da die normalen Gehalte >1,5 % sind (Hassan et al., 2004). Die Blockschmelzkäse wurden 60-120 Tage nach der Cheddarproduktion hergestellt. Um gleiche Prozessbedingungen für jeden Schmelzkäse zu schaffen, wurden die Käse von 8°C auf 4°C heruntergekühlt, um eine Reifung bestmöglich zu verzögern. Diese Vorgehensweise stützt sich auf die Untersuchungen von Brickley et al., 2008, die eine Unterbrechung der Reife bei dieser Temperatur beobachten konnten. Die Käse konnten nicht eingefroren werden, da dies nicht nur die Reifung unterbricht sondern auch die komplette Käsestruktur verändert (Everett und Auty, 2008). Das Standardsalz (E 452, E 331, pH 6.5 1 % Wasserlösung), PZ 40 (E 452, E 332, pH 5.8 (1 %)), Trinatriumcitrat (SC: E 331, pH 8.55 (1 %)), Trikaliumcitrat

(PC: E 332, pH 7.25 (1 %)), Trikaliumphosphat (TK: E 340, pH 11.8 (1 %)), und zwei Natriumpolyphosphate SP1 (E 452, pH 3.9 (1 %)) und SP2 (E 452, pH 6.6 (1 %)) wurden benutzt.

Zur Einstellung der Trockenmasse wurde Magermilchpulver (Nordmilch, Zeven) und zur pH-Wert Einstellung und Erhöhung des Kaliumgehalts wurden Kaliumhydroxidplätzchen (VWR, Darmstadt) eingesetzt.

4.6.1. Versuchsplanung

Es wurden Schmelzkäse mit 50,5-51,0 % TM und 50 % Fett in der Trockenmasse und einem pH von 5,7-6,0 hergestellt. Jede Charge (1690 g) bestand aus 1200 g Cheddar (71 %), 220 g Wasser (13 %), ungefähr 150 g (8,9 %) kondensiertem, direktem Dampf, 8 g (0,47 %) Kaliumhydroxid und 60-75 g (3,55-4,44 %) Magermilchpulver und 36,3-51,5 g (2,15-3,05 %) Schmelzsalz. Als Schmelzsalzkomponenten wurden Natriumpolyphosphat SP1 und SP2, Trinatriumcitrat (SC), Trikaliumcitrat (PC), Trikaliumorthophosphat (TK). Auch Caseinophosphopeptid (CPP) wurde als ES-Ersatz verwendet. Alle Käse werden nach zwei Tagen und nach 28 Tagen Kaltlagerung untersucht. Die folgenden Ansätze aus Tabelle 4.23 wurden verfolgt.

Eine Zusammenfassung aller Untersuchungsergebnisse liefert die Veröffentlichung im *International Dairy Journal* „Effect of emulsifying salts containing potassium on the quality of block-type processed cheese“ (in Überarbeitung). Daher werden hier die Ergebnisse nur übergreifend abgetragen und diskutiert.

Tab. 4.23.: Versuchsplanung zur Herstellung von Schmelzsalz- und Natrium-reduzierten Blockschmelzkäse

Rezeptur	Ziel	Durchführung	Schmelzsalmischung		
			Gemisch	Zusammensetzung	Menge/Charge (1700 g)
R153-157	Schmelzsalzreduktion	Standardsalz ↓	SP1/SC	E 452, E331	25g, 20 g, 15 g, 12 g
R158-162	Schmelzsalzreduktion, Verwendung von Kalium	PZ 40 ↓	SP2/SC	E 452, E 332	25 g, 20 g, 15 g, 12 g
R163-167	verschiedene Mischverhältnisse	PC↑, SP1 ↓	SP1/PC	E452, E332	15 g
R168-170	verschiedene Mischverhältnisse	PC↑, SP2 ↓	SP2/PC	E452, E332	15 g
R171-174	Kaliumerhöhung	TK-Zugabe	SP1/PC/TK	E 452, E340, E332	15 g
R175-176	Phosphatreduzierung	nur Verwendung von SC	SC	E331	15g, 30 g
R177-178	Phosphatreduzierung	nur Verwendung von PC	PC	E331	15g, 30 g
R179-185	Schmelzsalzreduktion durch CPP	SP1/SC/PC in verschiedenen Konzentrationen	SP1/SC/PC CPP	E452, E 331, E 332	8,5 g, 7 g, 5,5 g, 4 g 15 g

4.6.2. Schmelzsalzreduzierung (R153-162)

Die Experimente starteten mit einer Schmelzsalzzugabe von 25 g (1,48 %) Standardsalz, dessen Menge von BK Giuliani GmbH vorgeschlagen wurde. Danach wurden die Schmelzsalmengen von Standardsalz (R1-4) und PZ 40 (R5-9), das statt SC PC enthielt, reduziert. Weitere Rezepturen mit 15 g Schmelzsalz, aber unterschiedlichen Verhältnissen zwischen PC und SP1 (R10-14) bzw. SP2 (R15-16) wurden gefahren. Auch wurden Kombination zwischen PC, TK und SP1 (R17-20) oder ganz ohne Phosphat (R21-24) benutzt. Der Einsatz von Caseinophosphopeptiden mit einem Salz aus SC, PC und SP1 wurde ebenfalls getestet. Eine Schmelzsalzreduzierung von Standardsalz und PZ 40 hatte verschiedene Effekte auf die Textur der Schmelzkäse. Die genauen Werte sind in der oben genannten Veröffentlichung nachzulesen. Die Ergebnisse der maximalen Kraft am Ende der ersten Kompression werden nicht angezeigt, da sie mit A1, der Fläche unter der Kurve, korrelieren ($r = 0,994$). Ähnliche Ergebnisse konnten bei der Analyse von F2 und A2 festgestellt werden ($r = 0,987$). Es wird beobachtet, dass die Zugabe von 15 g Standardsalz am effektivsten war. Die beste Stabilisierung der Schmelzkäse mit PZ 40 konnte bei 15 oder 12 g erreicht werden.

Weiterhin konnte mit dem Ziehtest festgestellt werden, dass mit reduzierter ES-Menge die Ziehkraft größer wurde (siehe Abbildung 4.55 auf Seite 198).

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen zeigten, dass eine Reduzierung der ES-Zugabe dazu führte, dass der Schmelzpunkt (Verlustwinkel = 45°) bei höheren Temperaturen statt fand. Der maximale Verlustwinkel und dessen Temperatur war bei der Zugabe von 15 g Standardschmelzsatz und 15 g PZ 40 am höchsten. Werden die Kraft, die benötigt wird, um den Käsefaden zu ziehen und die Temperatur beim 45° -Winkel miteinander korreliert, so wird gezeigt, dass mit abnehmender Gesamtschmelzsatzmenge der Schmelzbereich nach oben verschoben wurde. Der Käse schmolz später und gleichzeitig ließ er sich schlechter ziehen, d.h. der Stempel benötigte mehr Kraft, um wieder aus dem Käse herauszufahren ($r = 0,975$). Die Ergebnisse scheinen darauf zurück-

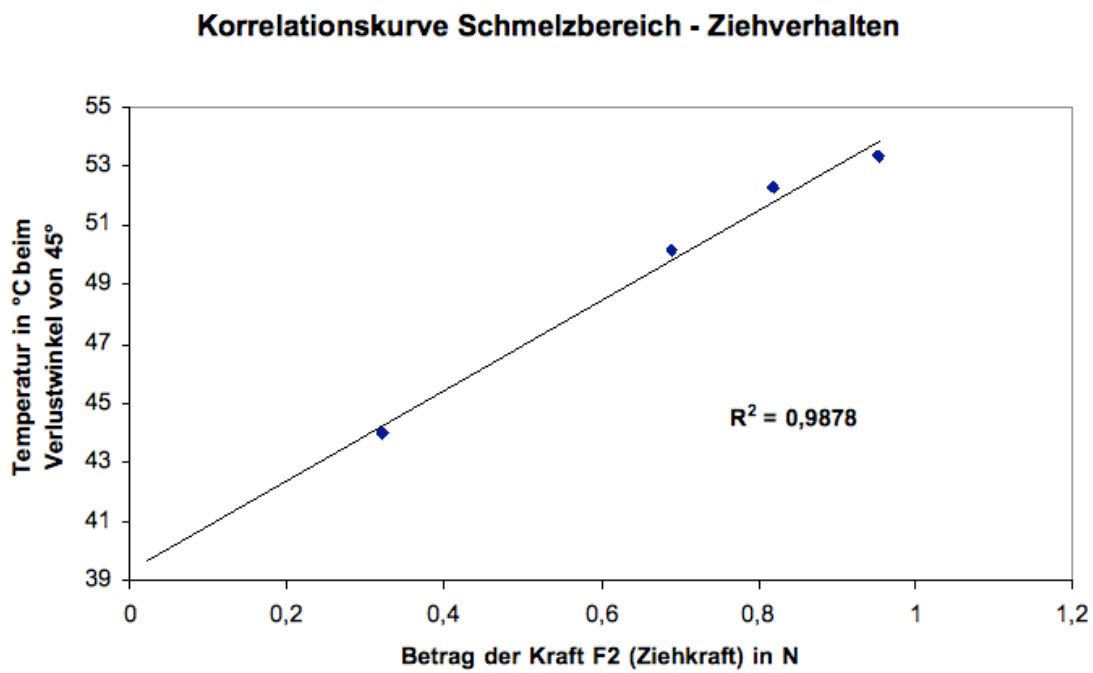


Abb. 4.55.: Ergebnisse des Ziehtests in Korrelation mit der Temperatur des Schmelzpunkts der Blockschnitzkäse (T bei 45°) bei abnehmender Gesamtschmelzsalzmenge

zuführen zu sein, dass der Temperaturbereich, bei dem der 45 °-Winkel auftrat (48-53°C) ähnlich der Temperatur war, bei dem die Käse für den Ziehtest erhitzt wurden (55°C).

Die Ergebnisse zeigen, dass eine ES-Menge von 15 g ausreichend war, um Schmelzkäse mit guter Qualität herzustellen. Vorherige Beobachtungen bei der Herstellung unterstützen die Aussage. Die Käsemasse schmolzte während des Herstellungsprozesses homogen und war nicht klebrig. Auch die für den Zieh-faden benötigte Kraft, die entsprechenden Schmelzeigenschaften gemessen am Rheometer und auch die Praxistests zur Untersuchung der Wiederschmelzbarkeit, führten zu dem gleichen Resultat. 12 g ES waren auf Grund heterogener Schmelzeigenschaften und starker Klebrigkeit bei der Herstellung zu wenig. Die Untersuchung nach vier Wochen ergab keine Änderungen. Dadurch konnte die erforderlich Schmelzsalmenge um 10 g und damit auf einen Natriumgehalt von 0,55 % (vorher 0,75 %) reduziert werden. Eine Substitution des Standardsalzes durch PZ 40 resultierte in einem Natriummenge von 0,43 % und einer Erhöhung von Kalium um 0,19 % (0,47 auf 0,66 %), ohne einen negativen Effekt auf die Qualität der Blockschmelzkäse zu haben. Daher wurden die meisten Käse im weiteren Verlauf der Arbeit mit einer Gesamtschmelzsalmenge von 15 g in verschiedenen Kombinationen hergestellt.

4.6.3. Reduktion des P₂O₅-Anteils und Erhöhung des Kaliumgehalts

Alle Untersuchungsergebnisse der Schmelzkäserezepturen verdeutlichen, dass eine Herstellung ohne Natriumpolyphosphat SP1 nicht möglich war und in einer schwachen Käsestruktur resultierte. Dies konnten die Analysen am Texture Analyzer sehr gut bestätigen. Die Daten der Profilanalyse zeigten sehr große Unterschiede bei der Verwendung der Rezeptur mit oder ohne SP1. A1 lag unter $100 * 10^{-3}$ Nm, A2 $< 50 * 10^{-3}$ Nm und A3 $> 2.6 * 10^{-3}$ Nm und die Gummiartigkeit war < 5 N. Die rheologischen Daten zeigten keine Übereinstimmung.

Meist startete das Schmelzen ($\delta = 45^\circ$) bei niedrigeren Temperaturen und einem δ_{max} von $>70^\circ\text{C}$. Käse, die nur mit SC oder PC (R21-24) hergestellt wurden, entsprachen nicht den Qualitätskriterien. Mit dem Zusatz von TK und SP2 konnten die Eigenschaften zwar verbessert werden, entsprachen aber nicht der erwarteten Textur (R15-20). Die Rezepturen mit SP1 (R10-14) lieferten immer bessere Ergebnisse, auch wenn dazu statt SC PC verwendet wurde. Der Einsatz von TK war für die Herstellung von Blockschmelzkäse ungeeignet, da sich dieser in weniger starken Ziehfäden und stärkerer Produktanhaftung äußerte. Auch war die Käsemasse bei der Produktion heterogen und krümelig.

4.6.4. Schmelzsatzreduzierung mittels Caseinophosphopeptid

Die letzten Versuche dienten dazu, einen Teil der 15 g Schmelzsatz gegen eine Zutat für funktionelle Lebensmittel mit einem Caseinophosphopeptid-Anteil von 20,5 % (CPP) zu ersetzen. Dazu wurden unterschiedliche Schmelzsatz- und CPP-Mischungen (siehe Versuchsplanung Tabelle 4.23) zur Schmelzkäseherstellung verwendet. Es zeigte sich, dass es grundsätzlich für beide Schmelzsatzgemische SC/SP1 und KOHA PC/SP1 möglich ist, die Schmelzsatzmenge auf 8,5 g zu reduzieren. In der folgenden Abbildung sind zur Veranschaulichung ein homogener Schmelzkäseteig (Abbildung 4.56) und ein Schmelzkäseteig des Versuchs R30 mit ungebundenem Wasser (Abbildung 4.57) dargestellt. Bei allen Schmelzkäsen, die weniger als 8,5 g Schmelzsatz enthielten, wurde das Wasser nicht vollständig gebunden. Sie waren feucht, griesig und heterogen in ihrer Struktur.

Im Versuch R13 betrugen die Schmelzsatzmengen in allen Chargen 8,5 g. Die Ergebnisse für die Schmelzsatzgemische S1/S4 und S2/S4 waren, wie in allen vorherigen Versuchen auch, ähnlich. Bei höheren Anteilen an CPP-Pulver (25,4 g bzw. 33,8 g) in den Schmelzkäsechargen waren die Teige nicht so glatt wie in den anderen Versuchen ohne CPP. Der Schmelzbereich der Käse wurde um 1



Abb. 4.56.: Homogener Schmelzkäseteig kurz vor der Abfüllung. Die Oberfläche ist glatt und glänzend



Abb. 4.57.: Schmelzkäseteig kurz vor der Abfüllung. Auf der Oberfläche ist ungebundenes Wasser zu sehen. Die Oberfläche wirkt rauh und stückig.

bis 2 K nach unten verschoben. Fettlässig waren diese Käse nicht. Im Wiederschmelzbarkeitstest waren die Flächen der Käse einen Tag nach der Herstellung vergleichsweise klein (19,9 – 25,6 cm²).

Mit den Untersuchungen am Texture Analyzer konnten für alle fünf Chargen des Versuchs R13 sehr ähnliche Ergebnisse gefunden werden. Deshalb wurde von diesen Blockschmelzkäsen der mit dem geringsten Phosphatgehalt und der geringsten Menge an CPP im nächsten Abschnitt genauer untersucht und mit den drei anderen sehr guten Versuchschargen verglichen.

4.6.5. Vergleich ausgewählter Rezepturen

Rezeptur 3,7, 10 und 30 wurden nochmals gemeinsam hergestellt. Rezeptur 10 enthielt dabei nur 0,39 % Natrium aber 0,73 % Kalium. Bei Rezeptur 3 und 7 wurde der P₂O₅ Gehalt um die Hälfte reduziert.

- Nr. 1 = R155 (15 g SC/SP1)
- Nr. 2 = R159 (15 g PC/SP1)
- Nr. 3 = R163 (15 g PC/SP1, SP1 stark reduziert)
- Nr. 4 = R183 (8,5 g PC/SP1, SP1 stark reduziert + 1,5 % CPP)

Die vorherigen Ergebnisse der Untersuchungen zur Oszillationsrheologie mit Schmelzversuch und Texturprofilanalyse wurden bestätigt und mit den sensorischen Ergebnisse verglichen.

Triangeltest

Die Ergebnisse der drei Triangeltests des ersten (Testnummer 1-3) und des zweiten Tages (Testnummer 4-6) sind in der folgenden Darstellung 4.58 aufgeführt:

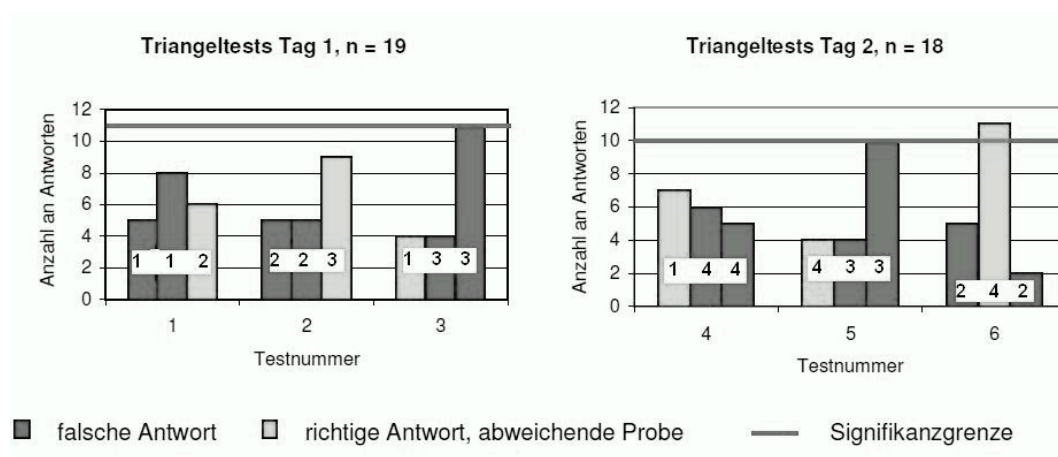


Abb. 4.58.: Auswertung des Triangeltests (Gärtner, 2010)

Die Testergebnisse zeigen, dass die vier ausgewählten Käseproben nicht signifikant voneinander unterschieden werden konnten. Im Test 6 wurde die Signifikanzgrenze, die bei 95 % liegt, knapp überschritten. Jedoch konnte der Käse 4 in den anderen beiden Triangeltests (Nr. 4 und 5) nicht von den anderen unterschieden werden. Somit kann dieses Ergebnis auf Grund der übrigen Ergebnisse, die eindeutig nicht signifikant waren, vernachlässigt werden.

Wie dem Prüfbogen der Dreiecksprüfung (siehe Anhang A.1) entnommen werden kann, sollte jeder Prüfer des Panels beschreiben, worin sich der von ihm als abweichend deklarierte Käse von den anderen, somit für den Prüfer als „gleich“ empfundenen Käseproben, unterscheidet. Die Bemerkungen für die „richtig“ erkannten Käseproben wurden miteinander verglichen. Diese ergaben, dass die empfundenen Unterschiede zwischen den Käseproben sehr verschieden, zum

Teil gegensätzlich, wahrgenommen wurden. Daher fließen die Begründungen der subjektiven Unterschiede nicht mit in die Auswertung ein.

Texturprofil

Da sich die Käse, wie der Triangeltest bewies, in Textur, Geschmack und Mundgefühl nicht signifikant unterschieden, wurde nur mit einem der vier Käse eine Profilanalyse, die für alle ausgewählten Käse gültig ist, mit fünf Prüfern erstellt. Die Käsestücke wurden von jedem Prüfer sensorisch nach den im Prüfbogen festgelegten Kriterien (siehe Anhang A.2) untersucht. Bewertet wurde nach einer Intensitätsskala von 0 bis 5. Die Erläuterungen dazu sind ebenfalls in dieser Abbildung zu sehen.

Die ausgewählten und optimierten Rezepturen ergaben alle sehr feste, elastische Blockschmelzkäse. Die Farbe war immer hellgelb. Lufteinschlüsse im Käse waren herstellungsbedingt durch das manuelle Abfüllen und Pressen, chargenweise unterschiedlich vorhanden.

Abbildung 4.59 zeigt eine Profilspinne des ausgewählten Blockschmelzkäses. Beim Zerkauen im Mund brachen die Käse erst nach einiger Krafteinwirkung durch die Zähne und wurden nur als schwach brüchig eingestuft. Die Käse waren weder sandig, cremig oder schmierig in ihrer Textur. Die Käse schmolzen kaum im Mund und hafteten auch nur minimal an. Vom Geschmack her waren sie schwach salzig und milchsauer, leicht bitter, aber ohne Fremdgeschmack. Ein Nachgeschmack war wahrnehmbar, aber schwach, und wurde als milchtypisch beschrieben. Im Gesamtgeschmack waren die Blockschmelzkäse, im Vergleich zum Cheddar, nur von sehr schwacher Intensität.

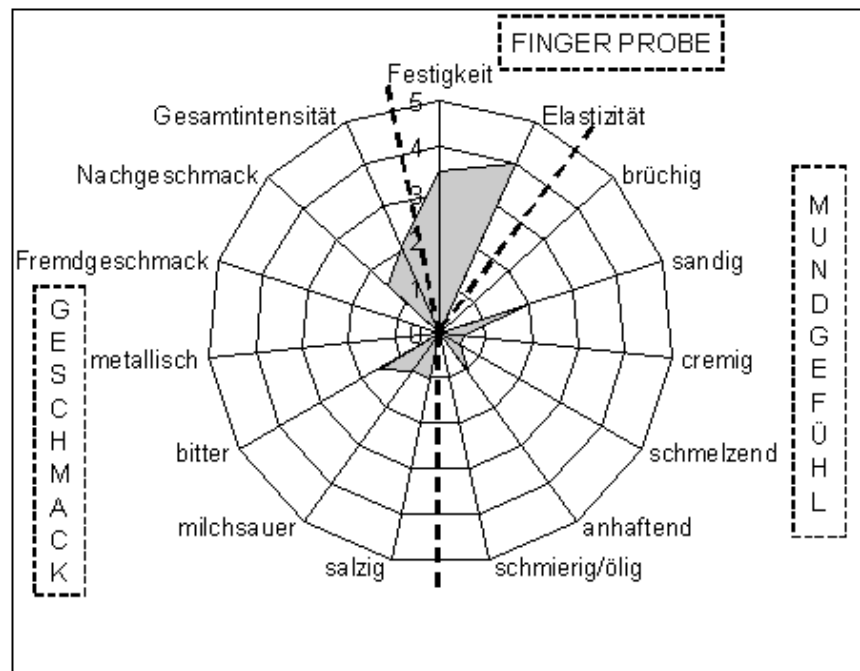


Abb. 4.59.: Profilspinne des ausgewählten Blockschmelzkäses

4.6.6. Zusammenfassende Beurteilung

Die ausgewählten Schmelzkäse erfüllen alle funktionellen Eigenschaften, die ein Käse haben muss, der als Pizza Topping eingesetzt werden soll (vgl. Guinee, 2009). Wenn nötig, könnten die Charakteristika weiterhin über den pH Wert eingestellt werden. Eine kleine Erhöhung um pH 0,2 könnte die Festigkeit erhöhen, die Schmelzfläche und den Verlustwinkel verringern und damit die Möglichkeiten der Verwendung z.B. auf Hamburgern vergrößern. (Marchesseau et al., 1997; Lee und Klostermeyer, 2001 und Guinee, 2009).

Das Ziel dieses Kapitels, die Gesamtschmelzsalzmenge und den Natrium- und Phosphatgehalt durch den Austausch eines kaliumhaltigen Schmelzsalzes zu senken, ohne dabei die Qualität der Blockschmelzkäse zu verringern, wurde erreicht. Dabei sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

- Insgesamt konnte die Ausgangsschmelzsalzmenge von 30 g (1,78 %) pro Charge auf 15 g (0,89 %) bei der Verwendung von Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat bzw. SP1 und Trikaliumcitrat herabgesetzt werden.
- Außerdem wurde durch den Schmelzsalzaustausch eine Natriumreduktion um 80 % und eine Phosphatreduktion um 50 % im Schmelzkäse erzielt. Ein vollständiger Austausch phosphathaltiger Schmelzsalze konnte in dieser Arbeit und mit den angewendeten Methoden nicht erreicht werden.
- Darüber hinaus konnten Resultate mit dem Einsatz von Caseinphosphopeptid erzielt werden, die ähnliche Eigenschaften wie der Standard hatte. Mit CPP konnten zusätzlich 6,5 g der Gesamtschmelzsalzmenge ersetzt werden. Dadurch wurde der restliche Natriumgehalt dieser Blockschmelzkäse nochmals um 43 % und insgesamt um 88,6 %, auf die Ausgangsrezeptur bezogen, gesenkt.

Eine Qualitätsminderung konnte durch die chemisch-physikalischen Analysen und sensorischen Tests nicht nachgewiesen werden. Für die Verwendung z.B. als Pizzatopping, eignen sich die vier Endrezepturen der Blockschmelzkäse.

5. Schlussbetrachtung und Ausblick

Analogschmelzkäse werden durch das Kombinieren von geeigneten Proteinen (z.B. Labcasein), pflanzlichen oder tierischen Fetten (z.B. Butter), Wasser und Schmelzsalzen hergestellt. Beim Erhitzen der Zutaten entsteht eine Emulsion, die heiß abgefüllt werden kann und dann lange haltbar ist. Schmelzsalze spielen bei der Produktion eine wichtige Rolle. Sie sollen den Emulsionscharakter des polydispersen Systems während der Wärmezufuhr und der mechanischen Bearbeitung bewahren und alles zu einem homogenen Endprodukt vereinen. Auch unterstützen sie die Stabilität der Schmelze beim Abkühlen und Lagern und verhindern eine Trennung in die hydrophilen und hydrophoben Bestandteile (Kammerlehner, 2003).

Analoger Blockschmelzkäse wird häufig zur Herstellung von geriebenen oder geschnittenen Produkten verwendet. Er bedarf einer niedrigen Herstellungstemperatur und einer eher geringen Scherbeanspruchung. Dabei muss die korrekte Viskosität und Konsistenz eingestellt werden, um eine Fettabscheidung aus der Matrix zu verhindern. Weitere Ansprüche an den analogen Blockschmelzkäse resultieren aus seiner jeweiligen Verwendung. Gute Ziehfähigkeit und eine gleichmäßige, moderate Schmelze sind beim Plastifizieren nötig (Bachmann, 2001, Lucey et al., 2003, Foegeding und Drake, 2006, und Kapoor und Metzger, 2008).

Aus der Praxis ist bekannt, dass sich die Eigenschaften der Schmelzsalze ändern, sobald man die üblicherweise verwendeten Ionenarten und -konzentrationen auf Basis von Natriumphosphat bzw. Natriumcitrat durch entsprechende kaliumhaltige Verbindungen ersetzt. Obwohl Kalium ebenso wie Natrium zu den monovalenten Alkalikationen zählt, wird es in Schmelzsalzen kaum verwendet. Negative empirische und sensorische Erfahrungen, aber auch das Fehlen eingehender wissenschaftlicher Untersuchungen, haben den zunehmenden Gebrauch bisher verhindert.

Doch führt eine überhöhte Natriumzufuhr bei entsprechender genetischer Prädisposition beim Menschen zur Entwicklung eines Bluthochdruckes. Geeignete diätetische Restriktionen können daher bei der Pathogenese und Behandlung der Hypertonie helfen. Dadurch werden die Lebensmittelhersteller in die Verantwortung genommen, Produkte mit reduziertem Natriumgehalt anzubieten. Bei der Herstellung von Schmelzkäseprodukten, die auch bei der wachsenden Sparte Convenience-Produkte (z.B. als Pizza-Topping) eingesetzt werden, bedeutet dies, den Einsatz von Rohstoffen und Schmelzsalzen mit niedrigem Natriumgehalt zu erhöhen. Ein weiterer Grund für eine Natriumreduktion ist die hohe wirtschaftliche Bedeutung von Analogkäse und die erwartete Kennzeichnungspflicht der Lebensmittelinhaltsstoffe. Eine Phosphatreduktion wäre ebenfalls vom gesundheitlichen und wirtschaftlichen Standpunkt heraus sinnvoll, da die Phosphatressourcen durch den weltweit stark zugenommenen Einsatz von Düngemitteln bald erschöpft sind.

Um erstmals verschiedene, zum Teil noch nicht beschriebene Möglichkeiten zur Natriumreduktion bei analogem Blockschmelzkäse vergleichend zu untersuchen, wurde eine experimentelle Übersichtsarbeit über den *Einfluss natriumarmer Schmelzsalze und alternativer Agenzien auf die technofunktionellen Eigenschaften von Analogkäse* mit folgenden Schwerpunkten durchgeführt:

1. Auswirkungen der Substitution Natrium-haltiger durch Kalium-haltige Schmelzsalze und der Reduzierung der Gesamtschmelzsalzmenge auf die technofunktionellen Eigenschaften analoger Blockschmelzkäse

-
2. Verwendung von Inhaltsstoffen aus Milch (Caseinophosphopeptide und Milchsalze) anstelle von Schmelzsalzen zur Verbesserung der technofunktionellen Eigenschaften von analogen Blockschmelzkäsen
 3. Verringerung des Calcium-Gehalts im Produkt (Einsatz von Kaliumcaseinat als Proteinquelle) zur Einsparung von Schmelzsalzen
 4. Übertragung der Ergebnisse von Analog- auf Schmelzkäse

Mit Hilfe eines in vorlaufenden Untersuchungen entwickelten Messplatzes (nach Lück, 2008) wurden die Auswirkungen der oben genannten Agenzien auf die technofunktionellen Eigenschaften verglichen. Die Analysen wurden an einem schmelzkäseähnlichen Modellsystem im Technikumsmaßstab durchgeführt, bei dem als Protein- und Fettbasis für den analogen Blockschmelzkäse Labcasein und Butter eingesetzt wurden. Nach definierter Lagerung bei 5 °C erfolgten die Untersuchungen der hergestellten Produkte auf relevante chemisch-physikalische, sensorische und mikrostrukturelle Eigenschaften nach zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten. Bisher waren in der Literatur analoge Blockschmelzkäse noch nie über einen so langen Zeitraum untersucht worden. Der Standard-BSK aus Trinatriumcitrat und Natriumpolyphosphat SP1 wurde einmal pro Monat hergestellt und untersucht, um Veränderungen der Rohstoffqualität auszuschließen bzw. zu dokumentieren.

Die Auswirkungen der Substitution Natrium-haltiger durch Kalium-haltige Schmelzsalze und der Reduzierung der Gesamtschmelzsalzmenge auf die technofunktionellen Eigenschaften (Wiederschmelzbarkeit, Fettlässigkeit, Elastizität und Viskosität) analoger Blockschmelzkäse wurden umfassend analysiert. Dabei wurden 67 verschiedene Rezepturen 3-5 mal gefahren, die durch das Kombinieren von sechs verschiedenen Schmelzsalzkomponenten entstanden. Der Kaliumanteil der Rezepturen wurde durch die Verwendung von Kaliumcitrat und von Kaliumorthophosphaten eingebracht. Die Verwendung von Kaliumpolyphosphaten wurde nicht in Betracht gezogen, da sie wasserunlöslich sind.

Um die Blockschmelzkäse untereinander besser vergleichen zu können, wurde der pH-Wert der Produkte nach der Herstellung zwischen 6,0-6,2, die Trockenmasse auf 50-52 % und der P_2O_5 -Gehalt konstant eingestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Citratgehalt die Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit kontinuierlich zunimmt. Dabei konnte das Trinatriumcitrat der Standardrezeptur durch Trikaliumcitrat vollständig ersetzt werden, ohne dass es sich auf die Textur negativ auswirkte. Doch darf die Gesamtmenge von Kalium in der Käsecharge 6 g nicht übertreffen, was einer Trikaliumcitratzugabe von 15,6 g entspricht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Kalium-Ionen eine höhere Ionenstärke (*Hofmeistersche* Reihe) besitzen und folglich einen stärkeren Aussalz-Effekt als Natrium vollziehen, der durch den kleineren Radius des hydratisierten Kalium-Ions unterstützt wird. Dadurch könnten Kalium-Ionen mehr Casein ausfällen und folglich müsste eine größere Anzahl an Calcium-Ionen frei werden, die mit geeigneten Anionen ein festeres Proteinnetzwerk bilden. Citrate haben eine niedrigere Ionenstärke und sind daher im Hinblick auf den Ionenaustausch weniger funktionell als z.B. Polyphosphat, wobei dessen Eigenschaften von der Kettenlänge abhängen. Ähnliche Zusammenhänge fanden auch Lechner, 1992, und Shirashoji et al., 2010.

Allerdings kann Natrium nicht komplett in den Rezepturen fehlen, da es ein Bestandteil der Polyphosphate ist, die verstärkt den Ionenaustausch unterstützen. Die Verwendung von Kaliumpolyphosphat ist auf Grund seiner Wasserunlöslichkeit nicht möglich.

Die verwendeten Polyphosphate SP1 und SP2 unterscheiden sich in ihrer Kettenlängenzusammensetzung (siehe Tabelle 3.5) und ihrem pH-Wert (siehe Tabelle 3.4). Daher wiesen sie unterschiedliche Auswirkungen auf die technofunktionellen Eigenschaften auf. Der Anteil langkettiger Phosphate ($> P_{50}$) lag bei SP1 mit 47,2 % höher. Dadurch konnte eine größere Anzahl an Calcium-Ionen gebunden werden. SP2 war im Hinblick auf den Ionenaustausch nicht so reaktiv, konnte aber auf Grund seiner höheren Konzentration an kurzkettigen Phosphaten ($\leq P_{10}$) die Käsemasse stärker Cremieren. Veröffentlichungen von Dimitreli et al., 2005, Mizuno und Lucey, 2005, und Sadlikova et al., 2010, zei-

gen ebenfalls, dass mit steigender Kettenlänge die Festigkeit der hergestellten Käse ansteigt, was auf den verstärkten Ionenaustausch zurückzuführen ist. Der Austausch der Natriumpolyphosphate gegen Tri-, Di- und Monokaliumphosphate war nicht zielführend, da der Ionenaustausch und auch die Cremierung, die durch die Citrate weitestgehend unterstützt wird, mangelhaft war. Es lässt sich festhalten, dass Schmelzsalze sehr komplexe Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften von analogem Blockschmelzkäse haben. Eine komplette Substitution von Natrium konnten allerdings nicht erreicht werden, da es für jede Komponente anscheinend eine Mindestkonzentration gibt. Doch wurde die Zusammensetzung im Hinblick auf das trophofunktionelle Verhältnis zwischen Natrium und Kalium deutlich verbessert. Eine Rezeptur aus 7,76 g SP1, 2,59 g SP2 und 15,48 g PC hatte keine negativen Auswirkungen auf die technofunktionellen Eigenschaften. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass analoge Blockschmelzkäse 0,13 % Natrium und 0,18 % Phosphat pro Käsecharge enthalten müssen, um den Ionenaustausch zu bewerkstelligen. Damit der BSK ausreichend wiederschmelzen kann, muss die ES-Mischung mindestens 0,53 % Citrat enthalten. Eine zusätzliche Verwendung von 0,33 % Kalium ohne signifikante Auswirkung auf die technofunktionellen Eigenschaften von analogem Blockschmelzkäse ist möglich.

Die Qualität der BSK im Hinblick auf die Lagerzeit konnte mindestens vier Wochen aufrechterhalten werden, doch wurden nach drei Monaten deutliche Veränderungen beobachtet, die auf mikrostrukturelle Umlagerungen zurückzuführen sind, die in Kapitel 4.2.10 genauer beschrieben wurden. Bisher wurden Analogkäse noch nie über einen so langen Zeitraum hinweg beobachtet worden, doch sind die Veränderungen der Mikrostruktur von großem wissenschaftlichen Interesse.

Die zusätzliche Untersuchung nach drei Monaten Lagerung bei 5 °C zeigte, dass die Anzahl der „Molkenseen“ sich verringerte. Die Proteinstruktur wirkte stärker agglomeriert und gröber. Der pH-Wert sank dazu graduell ab, was auf eine partielle Hydrolyse der verwendeten Polyphosphate in die jeweiligen

Pyrophosphate zurückzuführen ist. Berger et al., 1998, bestätigen diesen Zusammenhang. Es bildet sich CaHPO_4 , das in die Caseinmicellen wandert und dadurch die Proteinstruktur umformt. Dadurch verändern sich die technofunktionellen Eigenschaften von analogen Blockschmelzkäse. Die TEM-Aufnahme (Abbildung 4.49) zeigt eine abgeschlossene Emulgierung (keine Molkenseen, homogene Proteinmatrix und Fettverteilung/-größe), was in schlechterer Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit resultiert. Diese These wird von Savello et al., 1989, unterstützt.

Anschließend wurde der Einfluss des funktionellen Lebensmittelinhaltsstoffes **Caseinophosphopeptid** auf die funktionellen Eigenschaften des analogen Blockschmelzkäses analysiert. Da CPP Calcium binden können, wurde das Schmelzsatz stufenweise in verschiedenen Konzentrationen durch CPP ersetzt.

Es konnte eine Natriumreduzierung von ca. 40 % und eine Gesamtsschmelzsatzreduzierung von 60 % erreicht werden. CPP ist damit eine geeignete Ergänzung zur Schmelzsatz- und Natriumreduzierung, doch müsste die Bioverfügbarkeit des Calciums nachgeprüft werden, um den analogen Blockschmelzkäse als zukünftiges funktionelles Lebensmittel zu deklarieren.

Weiterhin müsste aber getestet werden, ob die Natrium-haltigen Schmelzsätze hier auch durch Kalium-haltige ausgetauscht werden können.

Die Verwendung von Milchsätzen als Schmelzsatzersatz wurde an Hand einer um 90 % Calcium-reduzierten synthetisch hergestellten Milchsatzlösung getestet. Dabei wurde das Schmelzsatz in 0,25% Schritten reduziert und 25-125 ml synthetische Milchsatzlösung hinzugegeben bis das Salz vollständig ausgetauscht war.

Es konnte festgestellt werden, dass eine calciumreduzierte Milchsatzlösung keine Möglichkeit darstellt, um BSK guter Qualität herzustellen, da nicht genügend freies Calcium ausgetauscht und gebunden werden konnte. Auch die Emulgierung des Fettes schien unzureichend.

Die Verringerung des Calcium-Gehaltes mittels Kaliumcaseinat als Proteinquelle sollte zur Einsparung der Schmelzsätze führen. Zur Herstellung von analogen Blockschmelzkäsen wurde das bevorzugt eingesetzte Labcasein in mehreren Konzentrationsstufen (25 % / 50 % / 75 % / 100 %) durch Kaliumcaseinat ersetzt. Nach Berger et al., 1989, und Cavalier-Salou und Cheftel, 1991, sind Caseinate durch ihren geringeren Calciumgehalt kaum zur Gerüstbildung fähig und tragen wenig zu einer festen Struktur bei. Sie sind eher wie ein funktioneller Zusatz zu sehen, der sich unproblematisch in das Schmelzkäsesol einbauen lässt und dabei über eine ausgezeichnete Emulgierfähigkeit verfügt.

Bis zu einer Konzentration von 5,75 % Kaliumcaseinat stimmt diese These. Doch konnte festgestellt werden, dass mit höherer Menge die Fähigkeit zur Wiederschmelzbarkeit der BSK sinkt. Es wurde angenommen, dass auf Grund der emulgierenden Wirkung vom Kaliumcaseinat eine Struktur entstand, die mit streichbarem Schmelzkäse vergleichbar ist. Die Fetttropfen liegen hier homogen in Größe und Verteilung vor und werden von fein zerteilten Caseinstücken umhüllt (Kiermeier und Möhler, 1999). Daher sind sie durch Hitzeeinwirkung weniger angreifbar und schmelzen schlechter. Leider konnten transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen dies nicht beweisen. Folgende Tendenzen konnten aber beobachtet werden:

- Die Viskosität der Käseproben im heißen und kalten Zustand stieg mit zunehmender Kaliumcaseinatmenge. Daraus ergab sich eine geringere Wiederschmelzbarkeit, mit der auch eine verringerte Fettlässigkeit einherging.
- Der analoge Blockschmelzkäse mit 25% Kaliumcaseinat wies Eigenschaften auf, die mit denen vom Standard-BSK vergleichbar waren.
- War der Anteil von Kaliumcaseinat größer als der von Labcasein, überwogen die Emulgatoreigenschaften des Kaliumcaseinats und der Analogkäse zeigte die Struktur einer stabilen Emulsion, bei der es zu einer vollständigen Umhüllung der neu formierten Fettkügelchen durch emulgierende Caseinmoleküle kam. Diese Veränderung in der Mikrostruktur wirkte sich

aber nachteilig auf die Wiederschmelzbarkeit und Fettlässigkeit aus, die wichtige Qualitätskriterien für analogen Blockschmelzkäse sind.

Als Additiv zu Analogkäse kann Kaliumcaseinat in Betracht gezogen werden, doch darf die Zugabe nicht mehr als 5 % von der Gesamtkäsemasse betragen, da es sonst zu Strukturverfestigung kommt und negative Auswirkungen auf den Geschmack zu erwarten sind. Diese Untersuchungsergebnisse werden von Berger et al., 1998, unterstützt. Das Ziel einer Reduzierung des Natriumgehalts konnte nicht gesichert erreicht werden.

Die Übertragung der Ergebnisse vom Analog- auf den Schmelzkäse mit Cheddar als Proteinquelle erbrachte korrespondierende Ergebnisse. Der Natrium- und Phosphatgehalt wurde durch Austausch mit kaliumhaltigen Citrat in verschiedenen Konzentrationen, sowie durch Zugabe von CPP, gesenkt und mit der üblichen Standardrezeptur aus 4.1 verglichen. Zudem wurden einige Käse sensorisch beurteilt, um den Schmelzsalzaustausch auf Geschmacksunterschiede zu testen.

Eine Qualitätsminderung konnte durch die chemisch-physikalischen Analysen und sensorischen Tests nicht nachgewiesen werden. Insgesamt konnte die Ausgangsschmelzsalzmenge von 30 g Natriumpolyphosphat SP1 und Trinatriumcitrat (1,78 %) pro Charge auf 15 g SP1 und Trikaliumcitrat (0,89 %) herabgesetzt werden. Außerdem wurde durch den Schmelzsalzaustausch eine Natriumreduktion um 80 % und eine Phosphatreduktion um 50 % im Schmelzkäse erzielt. Ein vollständiger Austausch phosphathaltiger Schmelzsalze konnte in dieser Arbeit und mit den angewendeten Methoden nicht erreicht werden. Darüberhinaus führte die Verwendung von Caseinphosphopeptiden zu einer weiteren Natriumreduzierung. Mit CPP konnten zusätzlich 6,5 g der Gesamtschmelzsalzmenge ersetzt werden, so dass nur noch 0,50 % Schmelzsalz hinzugegeben werden musste. Dadurch wurde der Natriumgehalt dieser Blockschmelzkäse nochmals um 43 % und insgesamt um 88,6 %, auf die Ausgangsrezeptur bezogen, gesenkt. Damit entstanden BSK mit 0,97 g Natrium und 3,84 g Kalium ohne jegliche negative Auswirkungen auf Geschmack und Textur.

Die Ergebnisse zeigen zusammenfassend, dass es möglich ist, den Natriumgehalt und die Gesamtschmelzsalzmenge durch die gewählten Agenzien bei analogen Blockschmelzkäsen zu senken. Der Zusatz von Caseinophosphopeptiden verbessert ebenfalls die trophofunktionellen Eigenschaften, doch müsste die Bioverfügbarkeit des Calciums genauer untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass es unter den gewählten Bedingungen zur Zeit keine Möglichkeiten gibt, die den Einsatz von Schmelzsalzen komplett ersetzen können, sondern dass nur ein partieller Austausch ohne Auswirkungen auf die technofunktionellen Eigenschaften möglich ist.

Die Rezepturen, bei denen es im Hinblick auf die technofunktionellen Eigenschaften zu keinen Veränderungen kam, konnten auch auf eine Schmelzkäseherstellung mit Cheddar übertragen werden.

Rückblickend ist zu sagen, dass eine Vielzahl möglicher Agenzien, mit denen die Natriumkonzentration in Analogkäse gesenkt werden kann, mit dieser Arbeit umfassend untersucht wurden.

Doch sollten sicherlich noch weitere Ansatzmöglichkeiten analysiert werden.

So ist eine Anwendung von Hydrokolloiden denkbar. Eine 1,0 %ige Verwendung von Carrageen führte z.B. bei der Arbeit von Cernikova, 2010, zu einer homogenen Schmelzkäsestruktur, doch wurden die Käse sehr hart und bröselig, so dass die technofunktionellen Eigenschaften, wie z.B. das Wiederschmelzen, sehr stark eingeschränkt waren. Weitere Versuche mit anderen Hydrokolloiden sind denkbar.

Eine weitere Möglichkeit könnte die Verwendung von Enzymen sein. Bisher wurde nur das Enzym Transglutaminase bei der Herstellung von analogem Blockschmelzkäse verwendet (Fernandes de Sa und Bordignon-Luiz, 2010), was jedoch zu starken, negativen Veränderungen der Textur führte. Eine Mischung aus Proteinasen, Peptidasen und Lipasen zur Herstellung von Enzyme modified cheese (EMC) liegt ebenfalls im Bereich des Möglichen, da so die Sensorik und Textureigenschaften eines Blockschmelzkäses verbessert werden könnten.

6. Zusammenfassung

Analogkäse gewinnen bei der Verwendung in Convenience-Produkten, z.B. auf Pizza, immer mehr an Bedeutung, so dass ihre Produktion in den letzten Jahren stetig gesteigert wurde. Entsprechend der verwendeten Rohwaren enthalten Schmelzkäseerzeugnisse aber einen hohen Anteil an Natrium, der aus dem zur Geschmacksgebung hinzugefügten Kochsalz und den Schmelzsalzen resultiert, die die Bildung einer homogenen Struktur unterstützen.

Die Folge einer erhöhten Natriumzufuhr kann aber Hypertonie sein, die am Anfang der pathogenetischen Kette beim Menschen steht, die zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen führen kann. Ein weiterer Grund, warum Natrium reduziert werden muss, ist die zu erwartende Deklarationspflicht auf den Verpackungen der Produkte und die damit möglichen wirtschaftlichen Einbußen.

Ziel dieser Dissertation war es, die Auswirkungen von Schmelzsalzkombinationen mit variierenden Ionenarten und -konzentrationen sowie den Einfluss weiterer Agenzien auf die techno- und trophofunktionellen Eigenschaften und sensorischen Merkmale analoger Schmelzkäse zu untersuchen, um aus ernährungsphysiologischer und auch wirtschaftlicher Sicht Aussagen treffen zu können, ob eine Natriumreduzierung bei Schmelzkäse überhaupt zu Produkten mit gleichbleibender Textur und Geschmack führen kann.

Die Proben wurden im Technikummaßstab hergestellt und anschließend nach kontrollierter Kühlung bei 5 °C von zwei Tagen, vier Wochen und drei Monaten analytisch im Vergleich zu einem Standardkäse untersucht. Im Besonderen wurde der Austausch Natrium-haltiger durch Kalium-haltige Schmelzsal-

ze bearbeitet. Negative empirische Erfahrungen in der Vergangenheit, aber auch das Fehlen eingehender wissenschaftlicher Untersuchungen, haben die Anwendung Kalium-haltiger Schmelzsätze bisher verhindert. In der Praxis war die Verwendung von natriumarmen oder -freien Schmelzsätzen bisher eher selten und beschränkte sich auf einen Nischenmarkt.

Die Untersuchungen haben erstmals deutlich gezeigt, dass ein Kombinieren aus Natriumpolyphosphaten unterschiedlicher Kettenlänge und Trikaliumcitrat eine adäquate Möglichkeit zu den gängigen Standardschmelzsätzen darstellt. Die Rezeptur mit 7,76 g Natriumpolyphosphat SP1, 2,59 g Natriumpolyphosphat SP2 und 15,48 g Trikaliumcitrat ist die geeignetste Alternative. Es stellt sich heraus, dass im Produkt eine Mindestkonzentration von 0,13 % Natrium und 0,18 % Phosphat in der Rezeptur enthalten sein muss, um den erforderlichen Ionenaustausch zu gewähren. Die in diesen Analysen erarbeiteten optimierten Schmelzsatzkombinationen ermöglichen eine Reduzierung des Natriumgehaltes von über 70 %.

Die zusätzliche Verwendung von Inhaltsstoffen aus der Milch, wie z.B. Caseinophosphopeptide (CPP), kann ebenfalls für eine Natriumreduzierung genutzt werden. Darüber hinaus können die trophofunktionellen Eigenschaften von analogen Blockschmelzkäsen ebenfalls verbessert werden.

Bestimmte Konzentrationen an Natriumpolyphosphat und Trinatriumcitrat ermöglichen auf diese Weise eine Reduzierung des Natriumgehaltes. Es sind damit nur noch 3,5 g Natrium in der Rezeptur enthalten, was einer Reduzierung von 40 % und einer Gesamtschmelzsatzreduzierung von 60 % entspricht. Als optimale Alternative zum Standardsatz kann die Verwendung von 2,0 % CPP gesehen werden, wobei immer noch 0,9 % Schmelzsatz hinzugefügt werden muss.

Der Austausch von Schmelzsätzen mit Hilfe von Calcium-reduzierter Milchsalzlösung bildet keine Möglichkeit, den Natriumgehalt im Analogkäse zu reduzieren, da nicht genügend freies Calcium ausgetauscht und gebunden werden kann und die Emulgierung des Fettes unzureichend ist.

Eine Substitution von Labcasein durch Kaliumcaseinat wird in Betracht gezogen, doch darf die Zugabe nicht mehr als 5 % von der Gesamtkäsemasse betragen, da es sonst zu deutlicher Strukturverfestigung kommt und negative Auswirkung auf den Geschmack zu erwarten sind. Eine Reduzierung des Natriumgehaltes konnte aber nicht gesichert erreicht werden.

Die Übertragung der Ergebnisse aus den Modellversuchen zur Analogkäseherstellung auf die Produktion von Schmelzkäse aus Cheddar war gegeben. Eine Reduzierung des Natriumgehalts um 80 % und eine Phosphatreduktion um 50 % wird ohne Auswirkung auf die technofunktionellen und sensorischen Eigenschaften erreicht.

Aus den Untersuchungen wird insgesamt deutlich, dass die angestrebte Reduzierung des Natriumgehalts ohne Auswirkung auf die technofunktionellen Eigenschaften im besonderen Maße durch die Anwendung Kalium-haltiger Schmelzsalze erreicht wird. Bei Analogkäse bis zu einer Kaliumkonzentration von 6 g/1700 g Charge werden die Eigenschaften nicht beeinflusst und die Rezeptur kann damit als geeignete Alternative gesehen werden. Die zusätzliche Verwendung funktioneller Caseinophosphopeptide trägt zu einer weiteren Reduzierung natriumhaltiger Schmelzsalze bei und erhöht sogar die trophofunktionellen Eigenschaften der Produkte. Die Anwendung von Milchsalzen sowie der Austausch von Labcasein mit Kaliumcaseinat sind dagegen im Sinne der Aufgabenstellung nicht zielführend.

7. Summary

Processed cheese analogues become more popular especially in convenience products like pizza toppings. Because of sodium chloride used as seasoning and emulsifying salts (ES) used for its manufacture processed cheese contain relatively high sodium content. But in particular ES are of major importance in processed cheese production where they are used to provide a homogeneous structure after the melting process. However, excessive sodium consumption is strongly linked to hypertension, heart disease, and stroke. Furthermore, the declaration of nutritional values might lead to financial penalties as well.

Therefore, the ambition of the present work was to analyse the effects of ion-type and -concentration and of other additives on the techno- and trophofunctional properties of processed cheese to create nutritionally and economically enhanced products with less sodium but high texture quality .

The experiments focused on block type analogue cheese and were produced in a pilot plant. A commercial salt without potassium was used as control standard. The processed cheese were analysed two days, one month and three months after production for their technofunctional properties.

The replacement of sodium based ES by potassium containing ES was analysed comprehensively. The results showed clearly that it is possible to reduce sodium by a combination of two types of sodiumpolyphosphate and potassiumcitrate. Without any significant textural effect it was accomplishable to lower sodium by 70 % when increasing potassium containing ES. The recipe with 7.76 g sodiumpolyphosphate SP1, 2.59 g sodiumpolyphosphate SP2 und 15.48 g potas-

7. Summary

siumcitrate PC turned out to be the best result. However, 0.13 % sodium and 0.18 % phosphate were an essential component of ES and therefore for analogue and processed cheese.

The addition of caseinophosphopeptides (CPP) could reduce sodium in analogue cheese. Together with a specific mixture of sodiumpolyphosphate and sodiumcitrate (0.9 %) and 2.0 % CPP a reduction as low as 40 % sodium was possible. An improvement of the nutritional value could be achieved.

Good quality processed cheese did not result from substituting ES by milk salt because of the minor ion exchange and less emulsification of fat.

The replacement of rennet casein by potassium caseinate did not reduce the sodium content. It was only possible to increase the addition of potassium caseinate to a maximum of 5 %. Otherwise firmer structures and a negative taste would occur.

Recipes which resulted in good quality analogue processed cheese with less sodium could be transferred to block type processed cheese containing ripened cheddar. A reduction of sodium by 80 % and phosphate by 50 % was achievable without any effects on the technofunctional properties. Furthermore, no sensory differences were observed.

The results showed that potassium based ES did not effect the techno- and trophofunctional properties up to a concentration of 6 g/1700 g. This is why they can be seen as a proper alternative to sodium containing ES. The application of milk salt and the exchange of rennet casein by potassium caseinate did not result in good quality cheese. In contrast, CPP can enhance the trophofunctional properties of block type processed cheese.

8. Literaturverzeichnis

- [Awad et al., 2002] Awad, R., Abdel-Hamid, L., El-Shabraway, S. und Singh, R. (2002). Texture and microstructure of block type processed cheese with formulated emulsifying salt mixtures. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35:54–61.
- [Bachmann, 2001] Bachmann, H. P. (2001). Cheese analogues: a review. *International Dairy Journal*, 11:505–515.
- [Baldwin, 1996] Baldwin, R. L. (1996). How Hofmeister ion interactions affect protein stability. *Biophysical Journal*, 71:2056–2063.
- [Belitz et al., 2008] Belitz, H. D., Grosch, W. und Schieberle, P. (2008). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer Verlag, Berlin, Seiten 490–535, 5. Edition.
- [Berger et al., 1998] Berger, W., Klostermeyer, H., Merkenich, K. und Uhlmann, G. (1998). *Die Schmelzkäseherstellung*. BK Giulini, Ladenburg, Seiten 63–73, 3. Edition.
- [Berrocalá et al., 1989] Berrocalá, R., Chantona, S., Juillerata, M., Favillarea, B. und Scherza, J. (1989). Tryptic phosphopeptides from whole casein. Physicochemical properties related to the solubilization of calcium. *Journal of Dairy Research*, 56:335–341.
- [Bonell, 1988] Bonell, J. (1988). *Lebensmitteltechnologische Anwendung der kondensierten Phosphate*. SOLVA-Service International, Ludwigshafen.

- [Brezina und Pipek, 1991] Brezina, P. und Pipek, P. (1991). Rheometrie in der Produktion von Schmelzkäse. *Milchforschung Milchpraxis*, 33(1):16–17.
- [Brickley et al., 2008] Brickley, C., Govindasamy-Lucey, S., Jaeggi, J., Johnson, M., McSweeney, P. und Lucey, J. (2008). Influence of emulsifying salts on the textural properties of nonfat process cheese made from direct acid cheese bases. *Journal of Dairy Science*, 91(1):39–48.
- [Brickley et al., 2009] Brickley, C., Lucey, J. und McSweeney, P. (2009). Effect of the addition of trisodium citrate and calcium chloride during salting on the rheological and textural properties of cheddar-style cheese during ripening. *International Journal of Dairy Technology*, 62(4):527–534.
- [Bryant und McClements, 1998] Bryant, C. und McClements, D. (1998). Molecular basis of cold-setting whey protein ingredients. *Trends in Foods Science and Technology*, 9:143.151.
- [Busch-Stockfish, 2003] Busch-Stockfish, M. (2003). *Praxishandbuch Sensorik*. Behr's Verlag, Hamburg, 4. Edition.
- [Caric et al., 1985] Caric, M., Gantar, M. und Kalab, M. (1985). Effects of emulsifying agents on the microstructure. *Food Microstructure*, 4:297–312.
- [Caric und Kalab, 1993] Caric, M. und Kalab, M. (1993). *Processed cheeses*. In Fox, P., (Hrsg.), *Cheese: Chemistry, physics and microbiology*, Seiten 467–505. Chapman, F. and Hall, I., London, 2. Edition.
- [Cavalier-Salou und Cheftel, 1991] Cavalier-Salou, C. und Cheftel, C. (1991). Emulsifying salts influence on characteristics of cheese analogs from calcium caseinate. *Journal of Food Science*, 56(6):1542–1547.
- [Cernikova et al., 2008] Cernikova, M., Bunka, F., Pavlinek, V., Hrabe, J. und Valasek, P. (2008). Effect of carrageenan type on viscoelastic properties of processed cheese. *Food Hydrocolloids*, 22:1054 – 1061.

- [Cernikova et al., 2010] Cernikova, M., Bunka, F., Pospiech, M., Tremlova, B., Hladka, K., Pavlinek, V. und Brezina, P. (2010). Replacement of traditional emulsifying salts by selected hydrocolloids in processed cheese production. *International Dairy Journal*, 20:336–343.
- [Chambre und Daurelles, 2000] Chambre, M. und Daurelles, J. (2000). *Processed cheeses*. In Eck, A. und Gillis, J., (Hrsg.), *Cheese making*, Seiten 641–657. Lavoisier Publishing, Paris.
- [Cunha et al., 2010] Cunha, C., Dias, A. und Viotto, W. (2010). Microstructure, texture, colour and sensory evaluation of a spreadable processed cheese analogue made with vegetable fat. *Food Research International*, 43:723–729.
- [Cunha und Viotto, 2010] Cunha, C. und Viotto, W. (2010). Casein peptization, functional properties, and sensory acceptance of processed cheese spreads made with different emulsifying salts. *Journal of Food Science*, 75:113–120.
- [Dalgleish, 1992] Dalgleish, D. (1992). Sedimentation of casein micelles during storage of ultra-high temperature milk products - a calculation. *Journal of Dairy Science*, 75:371–379.
- [Dalgleish, 2007] Dalgleish, D. (2007). The casein micelle and its reactivity. *Lait*, 87:385–387.
- [Dalgleish, 2010] Dalgleish, D. (2010). On the structural models of bovine casein micelles - review and possible improvements. *Soft matter*, 7:2265–2272.
- [Daz und Decker, 2009] Daz, M. und Decker, E. (2009). Antioxidant mechanisms of caseinophosphopeptides and casein hydrolysates and their application in ground beef. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26):8208–8213.
- [de Kruif und Holt, 2003] de Kruif, C. und Holt, C. (2003). *Casein micelle structure, functions and interactions*. In Fox, P. und McSweeney, L., (Hrsg.), *Advanced dairy chemistry*, Seiten 233–276. Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York.

- [Derndorfer, 2008] Derndorfer, E. (2008). *Lebensmittelsensorik*. Facultas Verlags- und Buchhandels AG, Wien, 2. Edition.
- [Deuritz, 1993] Deuritz, P. (1993). *Zum Einfluss von Phosphaten auf die Eigenschaften von Milchprotein-Konzentrationen*. Doktorarbeit, Technische Universität München.
- [Dimitreli und Thomareis, 2009] Dimitreli, G. und Thomareis, A. (2009). Instrumental textural and viscoelastic properties of processed cheese as affected by emulsifying salts and relation to its apparent viscosity. *International Journal of Food Properties*, 12:261–275.
- [Dimitreli und Thomareis, 2007] Dimitreli, G. und Thomareis, A. S. (2007). Texture evaluation of block-type processed cheese as a function of chemical composition and in relation to its apparent viscosity. *Journal of Food Engineering*, 79:1364–1373.
- [Dimitreli und Thomareis, 2008] Dimitreli, G. und Thomareis, A. S. (2008). Effect of chemical composition on the linear viscoelastic properties of spreadable-type processed cheese. *Journal of Food Engineering*, 84:368–374.
- [Dimitreli et al., 2005] Dimitreli, G., Thomareis, A. S. und Smith, P. G. (2005). Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. *International Journal of Food Engineering*, 1(2):1–15.
- [Eck und Gillis, 2000] Eck, A. und Gillis, J. (2000). *Cheesemaking*. Lavoisier Publishing, Paris, Seiten 641–657.
- [Eisenbrand et al., 2006] Eisenbrand, G., Schreier, P. und Meyer, A. (2006). *Römpp Lexikon Lebensmittelchemie*. Thieme Verlag, Stuttgart, Seite 246 ff und 356., 2. Edition.
- [Ennis und Mulvihill, 1999] Ennis, M. und Mulvihill, D. (1999). Compositional characteristics of rennet caseins and hydration characteristics of the ca-

seins in a model system as indicators of performance in mozzarella cheese analogue manufacture. *Food Hydrocolloids*, 13:325–337.

- [Erba et al., 2001] Erba, D., Ciappellano, S. und Testolina, G. (2001). Effect of caseinphosphopeptides on inhibition of calcium intestinal absorption due to phosphate. *Nutrition Research*, 21:649–656.
- [Everard et al., 2007] Everard, C., O'Donnell, C., O'Callaghan, D., Sheehan, E., Dalahunty, C., O'Kennedy, B. und Howard, V. (2007). Prediction of sensory textural properties from rheological analysis for process cheeses varying in emulsifying salt, protein and moisture contents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87:641–650.
- [Everett und Auty, 2008] Everett, D. und Auty, M. (2008). Cheese structure and current methods of analysis. *International Dairy Journal*, 18(7):759–773.
- [Fawzia et al., 2005] Fawzia, H., Abd El-Fattah, A., El Sayed, M. und Mohamed, A. (2005). Improvement of nutritional value of processed cheese by using modified emulsifying salts. *Egyptian Journal of Dairy Science*, 33:85–103.
- [Fernandes de Sa und Bordignon-Luiz, 2010] Fernandes de Sa, E. und Bordignon-Luiz, M. (2010). The effect of transglutaminase on the properties of milk gels and processed cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 63(2):243–251.
- [Figura, 2004] Figura, L. O. (2004). *Lebensmittelphysik*. Springer, Berlin, Seiten 87–166, 5. Edition.
- [FitzGerald, 1998] FitzGerald, R. (1998). Potential uses of caseinphosphopeptides. *International Dairy Journal*, 8:451–457.
- [Foegeding und Drake, 2006] Foegeding, E. und Drake, M. (2006). Invited Review: Sensory and Mechanical Properties of Cheese Texture. *Journal of Dairy Science*, 90:1611–1624.

- [Foegeding et al., 2003] Foegeding, E. A., Brown, J. A. Drake, M. A. und Daubert, C. R. (2003). Sensory and mechanical aspects of cheese texture. *International Dairy Journal*, 13:585–591.
- [Foegeding und Drake, 2007] Foegeding, E. A. und Drake, M. A. (2007). Invited review: sensory and mechanical properties of cheese texture. *Journal of Dairy Science*, 90:1611–1624.
- [Fox et al., 2000a] Fox, P., Cogan, T. und McSweeney, P. (2000a). *Milk proteins: general and historical aspects*. In Fox, P. und McSweeney, P., (Hrsg.), *Advanced dairy chemistry*, Seiten 1–48. Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York.
- [Fox et al., 2000b] Fox, P., Gunee, T. und McSweeney, P. (2000b). *Processed cheese and substitute or imitation chesse products*. Aspen Publishers Inc., Gaithersburg, Maryland, Seiten 429–451.
- [Garimella et al., 2006] Garimella, S., Purna, K., Pollard, A. und Metzger, L. (2006). Effect of formulation and manufacturing parameters on process cheese food functionality. *Journal of Dairy Science*, 36:2386–2396.
- [Guinee, 2009] Guinee, T. (2009). *Dairy derived ingredients - Food and nutraceutical uses. The role of dairy ingredients in processed cheeses*. Woodhead Publishing, Cambridge, Seiten 1029–1174.
- [Guinee et al., 2004] Guinee, T., Caric, M. und Kalab, M. (2004). *Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products*. In Fox, P., (Hrsg.), *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, Seiten 349–394. Elsevier Academic Press, Maryland Heights, Montana.
- [Guinee et al., 2002] Guinee, T., Feeney, E., Auty, M. und Fox, P. (2002). Effect of pH and calcium concentration on some textural and functional properties of mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science*, 85:1655–1669.
- [Gunasekaran und Ak, 2003] Gunasekaran, S. und Ak, M. (2003). *Cheese rheology and texture*. CRC Press, Florida, Seiten 299–330.

- [Gupta et al., 1984] Gupta, S., Karahadian, C. und Lindsay, R. (1984). Effect of emulsifier salts on textural and flavor properties of processed cheeses. *Journal of Dairy Science*, 67:764–778.
- [Gärtner, 2010] Gärtner, J. (2010). Auswirkung kaliumhaltiger Schmelzsalze auf die Qualität von Blockschmelzkäse. Master's thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [Harvey et al., 1982] Harvey, C., Morris, H. und Jennes, R. (1982). Relation between melting and textural properties of process cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, 65:2291–2295.
- [Hassan et al., 2004] Hassan, A., Johnson, M. und Lucey, J. (2004). Changes in the proportions of soluble and insoluble calcium during the ripening of cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, 87:854–862.
- [Heertje, 1993] Heertje, I. (1993). Microstructural studies in fat research. *Food Structure*, 12:77–94.
- [Heiss, 2004] Heiss, R. (2004). *Lebensmitteltechnologie*. 6. Springer Verlag, Berlin, Seiten 20–36.
- [Hiremath, 2007] Hiremath, J. (2007). Influence of caseinphosphopeptides on sensory and textural characteristics. *Journal of Food Science and Technology*, 44(6):615–618.
- [Hokes et al., 1989] Hokes, J., Hansen, P. und Mangino, M. (1989). Functional properties of commercial calcium caseinates for use in imitation cheeses. *Food Hydrocolloids*, 31:19.
- [Holt, 1992] Holt, C. (1992). Structure and stability of bovine casein micelles. *Advances in Protein Chemistry*, 43:63–151.
- [Hong, 1990] Hong, Y. H. (1990). Physicochemical and textural characteristics of processed cheese manufactured with different kinds and quantities of ingredients. *Korean Journal of Animal Science*, 32:406–412.

- [Horne, 2002] Horne, D. (2002). Casein structure, self-assembly and gelation. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7:456–461.
- [Horne, 2006] Horne, D. (2006). Casein micelles structure: Models and muddles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 11(2-3):148–153.
- [Horne, 2010] Horne, D. (2010). Letter to the editor: Casein micelles or casein supramolecules. *Journal of Dairy Science*, 93:3403.
- [Irvine et al., 1982] Irvine, D., Hill, A. und Bullock, D. (1982). Precipitation of recovery of whey proteins: A review. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 15:155–160.
- [Iwanczak et al., 2001] Iwanczak, M., Reys, A. und Wisniewska, K. (2001). Application of fluxing agent with increased potassium content in manufacture of the processed cheeses. *Milchwissenschaft*, 56(10):553–555.
- [Jennes und Koops, 1962] Jennes, R. und Koops, J. (1962). Preparation and properties of a salt solution which simulates milk ultrafiltrate. *The Netherlands Milk and Dairy Journal*, 16:153–164.
- [Johnson et al., 2009] Johnson, M., Kapoor, R., McMahon, D., McCoy, D. und Narasimmon, R. (2009). Reduction of sodium and fat levels in natural and processed cheeses: Scientific and technological aspects. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8:252–268.
- [Johnston et al., 2002] Johnston, D., O'Hagen, M. und Balmer, D. (2002). Effects of high pressure treatment on the texture and cooking performance of half-fat cheddar cheese. *Milchwissenschaft*, 57:198–201.
- [Kammerlehner, 2003] Kammerlehner, J. (2003). *Schmelzkäse - Schmelzkäse-zubereitung*. In Kammerlehner, J., (Hrsg.), *Käsetechnologie*, Seiten 712–772. Freisinger Künstlerpass, Freisingen.

- [Kapoor und Metzger, 2008] Kapoor, R. und Metzger, L. (2008). Process Cheese: Scientific and Technological Aspects -A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7:194–214.
- [Kapoor et al., 2007] Kapoor, R., Metzger, L., Biswas, A. und Muthukummarappant, K. (2007). Effect of natural cheese characteristics on process cheese properties. *Journal of Dairy Science*, 90:1625–1634.
- [Karahadian und Lindsay, 1984] Karahadian, C. und Lindsay, R. (1984). Flavor and textural properties of reduced sodium process american cheeses. *Journal of Dairy Science*, 67:1892–1904.
- [Katz und Williams, 2010] Katz, B. und Williams, L. (2010). Salt reduction gains momentum. *Food Technology*, 64(5):25–32.
- [Kawasaki, 2008a] Kawasaki, Y. (2008a). Changes in properties and casein structure in stored processed cheese. *Milchwissenschaft*, 63(3):282–286.
- [Kawasaki, 2008b] Kawasaki, Y. (2008b). Influence of creaming on the properties of processed cheese and changes in the structure of casein during cheese making. *Milchwissenschaft*, 2:149–152.
- [Kessler, 1996] Kessler, H. (1996). *Molkereitechnologie*. Verlag A. Kessler, München, Seite 447 ff., 4. Edition.
- [Kiermeier und Möhler, 1953] Kiermeier, F. und Möhler, K. (1953). Die Wirkung anorganischer Phosphate auf tierisches Eiweiß. *Zeitschrift Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 97:11.
- [Kirchmeier et al., 1978] Kirchmeier, O., Weiss, G. und Kiermeier, F. (1978). Fließverhalten von Schmelzkäsen unter der Wirkung verschiedener Phosphate. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 166:212–220.
- [Kitts, 2005] Kitts, D. (2005). Antioxidant properties of caseinphosphopeptides. *Journal of Food Science and Technology*, 16:549–554.

- [Klostermeyer, 1990] Klostermeyer, H. (1990). *Zur Struktur des Schmelzkäses - Fakten und Hypothesen*. Technical report, Süddeutsche Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.
- [Kluthe und Brüngel, 2004] Kluthe, R. und Brüngel, M. (2004). *Bluthochdruck. Diätetische Praxis*. In Biesalski, H., (Hrsg.), *Ernährungsmedizin*, Seiten 405–408. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [Kuhn, 2010] Kuhn, M. (2010). Salt Reduction - Gains Momentum. *Food Technology*, 5:25–35.
- [Lavanchy et al., 1994] Lavanchy, P., Bérodiér, F., Zannoni, M., Noël, Y., Adamo, C., Squella, J. und Herrero, L. (1994). *Leitfaden zur sensorischen Beurteilung der Textur von Hart- und Halbhartkäse*. INRA, Paris.
- [Lawrence et al., 2004] Lawrence, R., Gilles, J., Creamera, L., Crowa, V., Heapa, H., Honoréa, C., Johnstona, K. und Samal, P. (2004). Cheddar cheese and related dry-salted cheese varieties. *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, 2:71–102.
- [Lechner, 1992] Lechner, M. D. (1992). *Taschenbuch für Chemiker und Physiker Band 1 - Physikalisch chemische Daten*. Springer Verlag, Berlin, Seiten 464–465.
- [Lee et al., 2004] Lee, K., Anema, S. und Klostermeyer, H. (2004). The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. *International Journal of Food Science and Technology*, 39:763–771.
- [Lee et al., 2003] Lee, K., Buwalda, R., Euston, S., Foegeding, E. und McKenna, A. (2003). Changes in the rheology and microstructure of processed cheese during cooking. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 36:339–345.
- [Lee et al., 2005] Lee, M., Johnson, M. und Lucey, J. (2005). Impact of modification in acid development on the insoluble calcium content and rheological properties in cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, 88:3798–3809.

- [Lee und Klostermeyer, 2001] Lee, S. und Klostermeyer, H. (2001). The effect of pH on the rheological properties of reduced-fat model processed cheese spreads. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 34:288–292.
- [Lee et al., 1996] Lee, S., Klostermeyer, H., Schrader, K. und Buchheim, W. (1996). Rheological properties and microstructure of model processed cheese containing low molecular weight emulsifiers. *Nahrung*, 4:189–194.
- [Lee und Marshall, 1985] Lee, S. und Marshall, R. (1985). Microstructure and texture of process cheese, milk curds, and caseinate curds containing native or boiled soy proteins. *Journal of Dairy Science*, 64:2311–2317.
- [Lucey und Fox, 1993] Lucey, J. und Fox, P. (1993). Importance of calcium and phosphate in cheese manufacture: A review. *Journal of Dairy Science*, 76:1714–1724.
- [Lucey et al., 2004] Lucey, J., Johnson, M. und Horne, D. (2004). Invited review: Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese. *Journal of Dairy Science*, 86:2725–2743.
- [Lucey et al., 2003] Lucey, J., Johnson, M. E. und Horne, D. (2003). Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese. *Journal of Dairy Science*, 86:2725–2743.
- [Lück, 2008] Lück, K. (2008). Wirksamkeit von Kalium-haltigen Schmelzsälen bei analogem Blockschmelzkäse des Typs Pizza-Topping. Master's thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- [Maltete, 2009] Maltete, Y. (2009). Texturizing challenges in the manufacture of processed and imitation cheeses. *European Dairy Magazine*, 3:20–21.
- [Marchesseau und Cuq, 1995] Marchesseau, S. und Cuq, J. (1995). Water-holding capacity and characterization of protein interactions in processed cheese. *Journal of Dairy Research*, 62:479–489.

- [Marchesseau et al., 1997] Marchesseau, S., Gastaldi, E., Lagaude, A. und Cuq, J. (1997). Influence of pH on the protein interactions and microstructure of process cheese. *Journal of Dairy Science*, 80:1483–1489.
- [Marshall, 1990] Marshall, R. (1990). Composition, structure, rheological properties, and sensory texture of processed cheese analogues. *Journal of Food Science and Agriculture*, 50:237–252.
- [Maurer-Rothmann und Scheurer, 2004] Maurer-Rothmann, A. und Scheurer, G. (2004). *Stabilisierung von Milchproteinsystemen*. BK Giulini GmbH, Ladenburg, Seiten 5–49.
- [McMahon, 2010] McMahon, D. (2010). Letter to the editor: The dynamic casein supramolecule: A response to Horne (2010). *Journal of Dairy Science*, 93:3404.
- [McMahon et al., 2005] McMahon, D. J., Paulson, B. und Oberg, C. J. (2005). Influence of calcium, pH and moisture on protein matrix structure and functionality in direct-acidified nonfat mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science*, 88:3754–3763.
- [Meisel, 1991] Meisel, H. (1991). Heat-induced changes in casein-derived phosphopeptides. *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft*, 30:227–232.
- [Meisel und Bockelmann, 1999] Meisel, H. und Bockelmann, W. (1999). Bioactive peptides encrypted in milk proteins: proteolytic activation and throphofunktional properties. *Antonie van Leeuwenhoek*, 76:207–215.
- [Meisel und Schlimme, 1990] Meisel, H. und Schlimme, E. (1990). Milk proteins: precursors of bioactive peptides. *Trends in Foods Science and Technology*, 41:1–43.
- [Mezger, 2006] Mezger, T. (2006). *The rheology-handbook*. Vincentz Verlag, Hannover, Seiten 136–194.

- [Mizuno und Lucey, 2005a] Mizuno, R. und Lucey, J. (2005a). Effects of emulsifying salts on the turbidity and calcium-phosphat-protein interactions in casein micelles. *Journal of Dairy Science*, 88:3070–3078.
- [Mizuno und Lucey, 2005b] Mizuno, R. und Lucey, J. (2005b). Effects of two types of emulsifying salts on the functionality of nonfat pasta filata cheese. *Journal of Dairy Science*, 88:3411–3425.
- [Mizuno und Lucey, 2007] Mizuno, R. und Lucey, J. (2007). Properties of milk protein gels formed by phosphates. *Journal of Dairy Science*, 90:4524–4531.
- [Mounsey und O’Riordan, 1999] Mounsey, J. und O’Riordan, E. (1999). Empirical and dynamic rheological data correlation to characterize melt characteristics of imitation cheese. *Journal of Food Science*, 64(4):701–703.
- [Muir et al., 1999] Muir, D., Tamime, A., Shenana, M. und Dawood, A. (1999). Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes 1. Composition, microbiological quality and flavour changes during storage at 5 centigrade. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 32:41–49.
- [Muir et al., 1997] Muir, D., Williams, S., Tamime, A. und Shenana, M. (1997). Comparison of the sensory profiles of regular and reduced-fat commercial processed cheese spreads. *International Journal of Food Science and Technology*, 32:279–287.
- [Mulsow et al., 2007] Mulsow, B., Jaros, D. und Rohm, H. (2007). *Processed cheese and cheese analogues*. In Tamime, A., (Hrsg.), *Structure of dairy products*, Seiten 211–234. Blackwell Publishing, Oxford.
- [Naismith und Braschi, 2003] Naismith, D. und Braschi, A. (2003). The effect of low-dose potassium supplementation on blood pressure in apparently healthy volunteers. *British Journal of Nutrition*, 90:53–60.
- [N.N., 1993] N.N. (1993). *Lebensmittel-Technische Beurteilung von Milchsatz und Möglichkeiten für Anwendungen im menschlicher Nahrung*. Technical report, jan dekker International.

- [N.N., 2003] N.N. (2003). *Bestimmung von Calcium und Magnesium*. In VDLUVA, (Hrsg.), *Methodenbuch VI*, Seite C 10.6.8 und C 35.4. VDLUFA, Speyer.
- [N.N., 2004] N.N. (2004). *Lacprodan® DI-2021 promoting calcium absorption*. Technical report, Arla Foods Ingredients.
- [Nongonierma und FitzGerald, 2010] Nongonierma, A. und FitzGerald, R. (2010). Biofunctional milk protein ingredients: caseinophosphopeptides in perspective. *European Dairy Magazine*, 3:12–18.
- [Pereira et al., 2001] Pereira, R. B., Bennet, R. J. und Hemar, Y. (2001). Rheological and microstructural characteristics of model processed cheese analogues. *Journal of Texture Studies*, 32(5-6):349–373.
- [Piska und Stetina, 2004] Piska, I. und Stetina, J. (2004). Influence of cheese ripening and rate of cooling of the processed cheese mixture on rheological properties of processed cheeses. *Journal of food engineering*, 61:551–555.
- [Reps et al., 2009] Reps, A., Wisniewska, K. und Kuzmicka, M. (2009). Possibilities of increasing the potassium content of processed cheese spreads. *Milchwissenschaft*, 64 (2):176–179.
- [Rudan et al., 1999] Rudan, M., Barbano, D., Yun, J. und Kindstedt, P. (1999). Effect of fat reduction on chemical composition, proteolysis, functionality, and yield of mozzarella cheese. *Journal of Dairy Science*, 82:661–672.
- [Rudy, 1960] Rudy, H. (1960). *Altes und Neues über kondensierte Phosphate*. J. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen.
- [Röck, 2010] Röck, S. (2010). *Untersuchung von Strukturbildungsvorgängen in komplexen Milchproteinsystemen*. Doktorarbeit, Technische Universität München.
- [Röck et al., 2005] Röck, S., Stenz, B., Hahn, A., Sedlmeyer, F., Fischer, U. und Kulozik, U. (2005). Rheological characterisation of the meltability of

cheese products: Influence of gap width, the measuring mode and geometry. *Milchwissenschaft*, 60(2):154–158.

- [Sadlikova et al., 2010] Sadlikova, I., Bunka, F., Budinky, P., Boarbora, V., Pavlinek, V. und Hoza, I. (2010). The effect of selected phosphate emulsifying salts on viscoelastic properties of processed cheese. *LWT-Food Science and Technology*, 43:1220–1225.
- [Savello und Ernstrom, 1989] Savello, P. und Ernstrom, C. A. (1989). Microstructure and meltability of model process cheese made with rennet and acid casein. *Journal of Dairy Science*, 72:1–11.
- [Schlimme und Buchheim, 1995] Schlimme, E. und Buchheim, W. (1995). *Milch und ihre Inhaltsstoffe. Chemische und physikalische Grundlagen*. Thomas Mann Verlag, Gelsenkirchen, Seiten 7–17 und 37–53.
- [Schmidt und Both, 1982] Schmidt, D. und Both, P. (1982). Location of alpha-, beta- and kappa-Casein in artificial casein micelles. *Milchwissenschaft*, 37(6):336–337.
- [Schramm, 2004] Schramm, G. (2004). *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. Thermo Electron, Karlsruhe, Seite 9ff.
- [Senge et al., 2010] Senge, B., Edelby, Y. und Blochwitz, R. (2010). Untersuchungen zur Strukturausbildung in Analogäse. *Die Milchwirtschaft*, 9:324–332.
- [Severin und Wenshui, 2005] Severin, S. und Wenshui, X. (2005). Milk biologically active components as nutraceuticals: review. *Critical Review of Food Science and Nutrition*, 45:645–656.
- [Shirashoji et al., 2010] Shirashoji, N., Jaeggi, J. und Lucey, J. (2010). Effect of trisodium citrate concentration and cooking time on the physiochemical properties of pasteurized process cheese. *Journal of Dairy Science*, 93(7):2827–2837.

- [Sila und Malcata, 2005] Sila, V. und Malcata, F. (2005). Caseins as source of bioactive peptides. *International Dairy Journal*, 15:1–15.
- [Solowiej, 2008] Solowiej, B. e. a. (2008). Physicochemical properties of acid casein processed cheese analogs obtained with different whey products. *Milchwissenschaft*, 63:299–302.
- [Spreer, 2005] Spreer, E. (2005). *Technologie der Milchverarbeitung*. 8. Behr's Verlag, Hamburg, Seiten 39 ff. und 543–570.
- [Stenz et al., 2006] Stenz, B., Höglmeier, A., Fischer, U., Röck, S. und Kulozik, U. (2006). Comparison of the melting properties of cheese by means of meltability tests and rheological measurements. *Milchwissenschaft*, 61(3):304–308.
- [Strahm, 2006] Strahm, W. (2006). Schmelzkäsefehler - Ursachen und Maßnahmen. *ALP*, 36d:2–20.
- [Strobel, 2010] Strobel, N. (2010). Der Einfluss der Substitution von Labkasein durch Kaliumkaseinat auf die erforderliche Schmelzsalmenge und die Textureigenschaften von analogem Blockschmelzkäse. Master's thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [Tamime et al., 1999] Tamime, A. Y., Muir, D. D., Shenana, M. E., Kalab, M. und Dawood, A. H. (1999). Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes 2. Rheology, sensory perception of texture and microstructure. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 32:50–59.
- [Taneya et al., 1980] Taneya, S., Kimura, T., Izutsu, T. und Buchheim, W. (1980). The submicroscopic structure of processed cheese with different melting properties. *Milchwissenschaft*, 32(8):479–481.
- [Taschan und Dorau, 2009] Taschan, H. und Dorau, H. (2009). Analogkäse suggestive Komponenten der Lebensmittelbezeichnung. *DLR*, 8:486–489.

- [Töpel, 2004] Töpel, A. (2004). *Chemie und Physik der Milch*. Behr's Verlag, Hamburg, Seiten 3–16 und 199–286.
- [Walstra, 1990] Walstra, P. (1990). On the stability of casein micelles. *Journal of Dairy Sciences*, 73:1965–1979.
- [Walstra, 1999] Walstra, P. (1999). Casein sub-micelles: do they exist? *International Dairy Science*, 9:189–192.
- [Walstra et al., 2006] Walstra, P., Wouters, J. und Geurts, T. (2006). *Dairy Science and Technology*. Taylor and Francis, London.
- [Weipert, 1993] Weipert, D. (1993). *Rheologie der Lebensmittel*. Behr's Verlag, Hamburg, Seite 535 ff.
- [Zehren und Nussbaum, 2000] Zehren, V. und Nussbaum, D. (2000). *Processed Cheese*. Cheese Reporter Publishing Company Inc., Madison, Wisconsin.
- [Zhang und Cremer, 2006] Zhang, Y. und Cremer, P. S. (2006). Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology*, 10:658–663.
- [Zhong et al., 2003] Zhong, Q., Daubert, C. und Farkas, B. (2003). Cooling effects on processed cheese functionality. *Journal of Food Process Engineering*, 27:392–412.
- [Zhong et al., 2007] Zhong, Q., Daubert, C. R. und Velez, O. D. (2007). Physicochemical variables affecting the rheology and microstructure of rennet casein gels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55:2688–2697.
- [Zoon et al., 1988] Zoon, P., T., Vliet, V. und Walstra, P. (1988). Rheological properties of rennet -induced skim milk gels. *Netherlands Milk Dairy Journal*, 42:249–269.

A. Anhang

Prüfbogen - Triangeltest

Prüfername:

Datum:

Ihnen liegt ein Probensatz mit drei codierten Proben vor. In dem Probensatz sind zwei Proben identisch und eine Probe abweichend.

Verkosten Sie die Proben bitte und tragen Sie die abweichende Probe ein.

Rückkosten ist erlaubt. Wenn Sie den Unterschied nicht sicher erkennen, müssen Sie raten.

**Bitte beachten Sie vorrangig die Textur und den Geschmack.
Das Aussehen (Lochung) und der Geruch ist zu vernachlässigen.**

Prüfrage: Welches ist die abweichende Probe? Begründen Sie bitte Ihre Entscheidung!		
Proben Nr. der Probensätze	abweichende Probe	Beschreiben Sie den Unterschied!
. 875 ... / 638 ... / 149 ...	-----	

Prüfrage: Welches ist die abweichende Probe? Begründen Sie bitte Ihre Entscheidung!		
Proben Nr. der Probensätze	abweichende Probe	Beschreiben Sie den Unterschied!
. 358 ... / 742 ... / 959 ..	-----	

Prüfrage: Welches ist die abweichende Probe? Begründen Sie bitte Ihre Entscheidung!		
Proben Nr. der Probensätze	abweichende Probe	Beschreiben Sie den Unterschied!
... 841 ... / 295 ... / 475 ...	-----	

Abb. A.1.: Prüfbogen der Dreiecksprüfung

<u>Käse-Profilprüfung</u>									
Name:					Datum:				
Probe-Nr.		1			Probe-Nr.		1		
Textur (Fingerprobe)		Käse zwischen Daumen und Zeigefinger zusammendrücken			Geschmack		beim Verkosten beurteilen		
Festigkeit		3 - 4			salzig		1		
Elastizität		4			milchsauer		1		
					fremdsauer (?)		0		
					bitter		1 - 2		
					Fremdgeschmack		0		
					metallisch		0		
					Nachgeschmack		1 - 2		
Textur (Mundprobe)		beim Zerkauen beurteilen			Gesamtintensität		1		
brüchig		0							
sandig		2							
cremig		0							
schmelzend		0 - 1							
anhaftend		1							
schmierig/ölig		0							
Intensitätsskala:					0 = gar nicht 1 = sehr schwach 2 = schwach 3 = deutlich 4 = stark 5 = sehr stark				

Abb. A.2.: Sensorische Geschmacks- und Texturprüfung des Blokschmelzkäses Nr.4

Veröffentlichungen

Veröffentlichung 1: Lück, K., W. Hofmann, K. Schrader und N. Johannsen (2009): Effects of emulsifying salts with increased potassium content on textural properties of block-type processed analogue cheese used as pizza-toppings. Proceedings of the 5th International Symposium on Food and Rheology Structure, Kerschensteiner Verlag GmbH, Lappersdorf, S. 748-749.

Veröffentlichung 2: Schrader, K., K. Lück, W. Hoffmann und K. Einhoff (2009): Rheological, sensory and electron microscopical characterization of processed cheese. Proceedings of the 5th International Symposium on Food and Rheology Structure, Kerschensteiner Verlag GmbH, Lappersdorf, S. 100-103.

M.Sc. Kristina Lück

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Titel „Einfluss natriumarmer Schmelzsalze und alternativer Agenzien auf die technofunktionellen Eigenschaften von Analogkäse“ selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich die Arbeit noch keinem anderen Fachbereich bzw. noch keiner anderen Fakultät vorgelegt habe.

Kiel, den 14. Juli 2011

Kristina Lück

Lebenslauf

Persönliche Daten

Kristina Lück
Geibelallee 21
24116 Kiel
Tel.: 0178/6295517
Geb. am 11. August 1982 in Kiel, Schleswig-Holstein
Ledig, deutsch

Schulbildung

- 09/1993–06/2002 Abitur, Gymnasium Wellingdorf, Kiel, Deutschland
- 09/2005–10/2005 Sprachkurs mit Schwerpunkt Businessenglisch in der International Language Schools of Canada, Toronto, Kanada

Studium

- 10/2002–07/2005 Bachelor of Science an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Deutschland
- 04/2006–02/2008 Master of Science an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Deutschland

Berufserfahrung und Praktika

- 08/2004–09/2004 Praktikantin am Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch des Max Rubner-Instituts, Kiel, Deutschland, Dr. Philipp Hammer
- 01/2005–06/2005 Studentische Hilfskraft am Institut für Humanernährung und Lebensmittelkunde, Abteilung Humanernährung, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Deutschland, Prof. Dr. med. Manfred James Müller

- 11/2005–12/2005 Praktikantin bei Food & Consumer Products of Canada, Toronto, Kanada
- 06/2006–12/2007 Studentische Hilfskraft am Institut für Agrarökonomie, Abteilung Marktlehre, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Deutschland, Prof. Dr. Jens-Peter Loy
- 04/2008–heute Volontärin im Rahmen der Promotion am Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch des Max Rubner-Instituts, Kiel, Deutschland mit gleichzeitigem Beratervertrag bei BK Giuliani GmbH, Ladenburg, Deutschland
Arbeitsgruppe: Dr. Wolfgang Hoffmann

Veröffentlichungen

- 2009 Lück, K., K. Schrader und W. Hoffmann (2009): Effects of varying emulsifying salts on the rheological, sensory and electron microscopical properties of processed cheese. IDF World Dairy Summit United Dairy World, 20-24 September 2009, Berlin, Deutschland.
- Lück, K., W. Hofmann und K. Schrader (2009): Effects of emulsifying salts with increased potassium content on textural properties of block-type processed analogue cheese used as pizza-toppings. The International Symposium on Food Rheology and Structure, 15-19. Juni 2009, Zürich, Schweiz.
- Schrader, K., K. Lück, W. Hoffmann und K. Einhoff (2009): Rheological, sensory and electron microscopical characterization of processed cheese. The International Symposium on Food Rheology and Structure, 15-19. Juni 2009, Zürich, Schweiz.
- 2010 Lück, K., K. Schrader und W. Hoffmann (2010): Textural properties of processed cheese analogues produced with low-sodium and high-potassium emulsifying salts. IDF Symposium on Microstructure of Dairy Products, 09-11 June 2010, Tromsø, Norwegen.

Hoffmann, W., N. Strobl und K. Lück (2010): Reduction of sodium content in dairy block-type cheese analogues by using different proteins and varying emulsifying salts. IDF Symposium on Microstructure of Dairy Products, 09-11 June 2010, Tromsø, Norwegen.

Schrader, K., K. Lück, W. Hoffmann und K. Einhoff (2010): Quality assessment of processed cheese by means of rheological, sensory and electron-microscopical methods. IDF Symposium on Microstructure of Dairy Products, 09-11 June 2010, Tromsø, Norwegen.

2011

Lück, K. (2011): Produkteigenschaften analoger Blockschmelzkäse in Abhängigkeit der Ionenart und -konzentration. ProcessNet-Fachausschusses Lebensmittelverfahrenstechnik, 22. bis 24. März 2011, Vlaardingen, Niederlande.

Hoffmann, W., J. Gärtner, K. Lück, N. Johannsen, A. Maurer (2011): Effect of emulsifying salts containing potassium on the quality of block-type processed cheese. Eingereicht bei International Dairy Journal. Manuscript in Überarbeitung.

14. Juli 2011