

Lebensmi

Kalzium in Raclettekäse: Bedeutung von pH-Wert und Komplexbildung

Marie-Therese Fröhlich-Wyder, Ueli Bütikofer, Dominik Guggisberg, Daniel Wechsler, Forschungsanstalt Agroscope Liebefeld-Posieux ALP, CH-3003 Bern

Auskünfte: Marie-Therese Fröhlich-Wyder, E-Mail: marie-therese.froehlich@alp.admin.ch, Fax +41 31 323 82 27, Tel. +41 31 323 82 23

Zusammenfassung

In einer vorangegangenen Arbeit von ALP wurde unter anderem der Einfluss von Zitronensäure auf die Schmelzeigenschaften von Raclette untersucht. Die Zitronensäure vermochte viel Kalzium aus der Kaseinmatrix herauszulösen und das Schmelzen zu verbessern.

Um der Frage nachzugehen, wie bedeutend Art, Ausmass und Zeitpunkt einer pH-Absenkung während der Fabrikation sind, wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Es wurden die folgenden pH-senkenden Massnahmen angewendet: Vorreifen der Verkäseungsmilch, Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure respektive Milchsäure mit dem Waschwasser.

Es konnte mit diesem Versuch gezeigt werden, dass der Zeitpunkt und der Verlauf einer pH-Absenkung wesentlich sind für das Ausmass des Kalziumverlustes mit der Molke. Ein gutes Herauslösen des Kalziums aus der Kaseinmatrix wurde erreicht, wenn der pH-Wert nach dem Gerinnen, also zwischen dem Schneiden und dem Abfüllen des Käsebruchs stark herabgesetzt wurde. Mit Milchsäure wurde deutlich weniger Kalzium herausgelöst als mit Zitronensäure, obwohl die erzielten pH-Werte in der Molke vergleichbar waren. Die Komplexbildung der Zitronensäure mit dem Kalzium scheint ein entscheidender Effekt zu sein, der das Herauslösen des Kalziums begünstigt. Das Vorreifen der Verkäseungsmilch führte hingegen im Vergleich zur Standardfabrikation zu einer besseren Kalziumretention. Im reifen Käse spielte die Zustandform des Kalziums eine wichtige Rolle: Ein tiefer pH-Wert beziehungsweise eine Komplexbildung mit dem Kalzium vermochten den Anteil an gelöstem Kalzium zu erhöhen, was für die Schmelzeigenschaften von Raclettekäse wichtig ist.

Raclettekäse¹, wie es der Name sagt (franz. *racler* = (ab)schaben, (ab)streichen), wird hauptsächlich geschmolzen konsumiert (Abb. 1). Die Schmelzeigenschaften gehören somit zu seinen wesentlichsten Produkteigenschaften. Ziel eines jeden Raclette-Fabrikanten ist es, mittels der zur Verfügung stehenden Technologien einen gut schmelzenden Käse herzustellen. Es ist das Zusammenspiel verschiedener Faktoren, welche die Schmelzeigenschaften von Raclettekäse beeinflussen. In Untersuchungen von ALP hatte sich mehrmals herausgestellt, dass der Kalziumgehalt eine wichtige Rolle beim Schmelzen von Raclettekäse spielt. Ein tieferer Gehalt stand immer in Zusammenhang mit besseren Schmelzeigenschaften. In einer vorangegangenen Arbeit (Fröhlich-Wyder *et al.* 2007) wurde die Rolle verschiedener technologischer Faktoren untersucht, wobei die Zugabe von Zitronensäure einen ausserordentlich starken Einfluss auf die Schmelzeigenschaften hatte: Sie vermochte viel Kalzium aus der Kaseinmatrix herauszulösen und die Schmelzeigenschaften zu verbessern. Der Zusammenhang «weniger Kalzium – besseres Schmelzen» konnte somit klar bestätigt werden. Die Frage blieb jedoch unbeantwortet, ob die pH-Absenkung oder die Komplexbildung mit Kalzium für diesen Effekt verant-

Abb. 1. Abstreichen von geschmolzenem Raclettekäse (Foto: Raclette Suisse).



¹ In dieser Arbeit handelt es sich um Raclettekäse aus pasteurisierter Milch, deren Bezeichnung nach einem allfälligen Inkrafttreten einer geschützten Ursprungsbezeichnung (AOC) neu festgelegt werden müsste.

ttel

wortlich war. Bei der Komplexierung entsteht die Verbindung Kalzium-Citrat, die im Käse (komplex) gelöst und nicht eiweissgebunden vorliegt. Daher wurde an ALP ein weiterer Versuch durchgeführt, bei dem die Wirkung verschiedener pH-senkender Massnahmen getestet wurde. Der Zeitpunkt einer pH-Absenkung beziehungsweise des Herauslösen von kolloidal gebundenem Kalzium während der Käseherstellung scheint wesentlich zu sein. Ein tiefer pH-Wert der Verkäusungsmilch bei der Gerinnung respektive ein guter Säuerungsverlauf zu Beginn der Synärese sind Voraussetzung für das Herauslösen von Kalzium aus dem Kasein (Johnson und Lucey 2006). Der pH-Wert im reifen Käse ist ebenso wichtig: Je tiefer der Wert, desto höher ist der Anteil an gelöstem Kalzium.

Versuche in der Modellkäserei

In der ALP-Modellkäserei in Liebefeld wurden fünf Versuchsvarianten und eine Kontrolle mit einer Wiederholung getestet (Modell-Raclette aus 70 l pasteurisierter Milch). Folgende Varianten wurden getestet:

■ Vorreifen der Milch mit anschliessender Pasteurisation: Die Kessmilch wurde mit 5 % *Lc lactis* 17 (ALP) angeimpft und bei 16 °C während 15 Stunden gelagert und daraufhin pasteurisiert. Bei der Gerinnung wurde die Zeit und nicht die Labmenge angepasst; doch die Gesamtfabrikationsdauer blieb unverändert.

■ 50 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) mit dem Waschwasser (erreichter pH-Wert von 5,33 in der Molke)

■ 25 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) mit dem Waschwasser (erreichter pH-Wert von 5,83 in der Molke)

■ 70 g 90%ige Milchsäure mit Waschwasser (erreichter pH-Wert von 5,33 in der Molke)

■ 35 g 90%ige Milchsäure mit Waschwasser (erreichter pH-Wert von 5,83 in der Molke)

Mit der Milchsäure und der Zitronensäure wurden dieselben pH-Werte in der Molke angestrebt. Diese pH-Werte wurden in einem Vorversuch in Molke bestimmt, und nicht im Bruch-Molkengemisch der Versuchsvarianten. Die Milchsäure wurde neben der Zitronensäure als eine weitere Variante gewählt,

weil sie nicht die komplexbildenden Eigenschaften wie die Zitronensäure besitzt. Der Vergleich der beiden Säuren sollte die Frage beantworten, ob die Wirkung der Zitronensäure nur auf die pH-Absenkung oder aber auch auf die Komplexbildung mit dem Kalzium zurückzuführen ist. Bei den Kontroll-Käsen wurde die Milch nicht vorgereift und das Waschen des Bruches erfolgte mit Wasser ohne Zusätze.

Stark unterschiedliche pH-Verläufe

Bereits im 24-stündigen Käse waren wesentliche Unterschiede zwischen den Varianten zu beobachten. Die Zusätze Zitronensäure und Milchsäure bewirkten, dass die Wasser- und Milchsäuregehalte im Käse tiefer waren als in den Kontrollkäsen (Tab. 1). Wie erwartet variierte auch der pH-Wert zwischen

Tab. 1. Kalzium in der Molke, Wasser- und Milchsäuregehalt im Käse nach 1 Tag, sowie Kalzium total und gebunden im reifen Käse nach 98 Tagen (n=2)

Variante	Käse 1 Tag		Molke	Käse 98 Tage	
	Wasser (g/kg)	Milchsäure (mmol/kg)	Kalzium total (mg/kg)	Kalzium total (mg/kg)	Kalzium gebunden (%)
Kontrolle	530,5	170,0	310,9 _B	4809 _{AB}	23,4
Vorreifen	508,5	159,0	312,5 _B	5289 _B	29,1
Zitronensäure 50 g	500,5	136,5	422,2 _A	3846 _A	11,1
Milchsäure 70 g	481,5	134,5	386,4 _{AB}	4884 _B	23,2
Zitronensäure 25 g	491,5	159,5	336,7 _{AB}	4653 _{AB}	17,8
Milchsäure 35 g	502,0	155,5	339,9 _{AB}	5104 _B	26,9
p-Wert ANOVA	*	n.s.	***	**	*

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$; *** $p \leq 0,001$; n.s. nicht signifikant; der Unterschied zwischen den Varianten mit gleichen Buchstaben ist nicht signifikant.

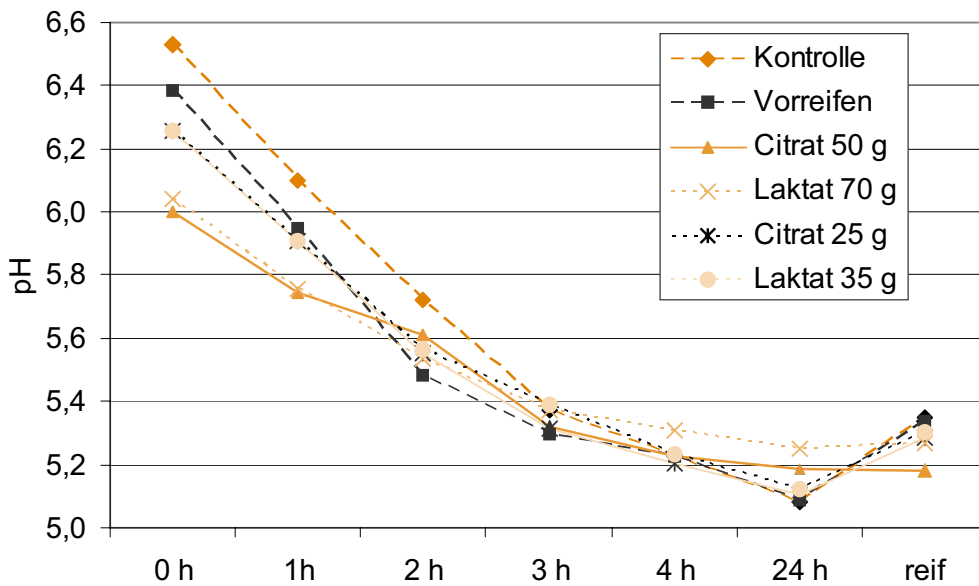
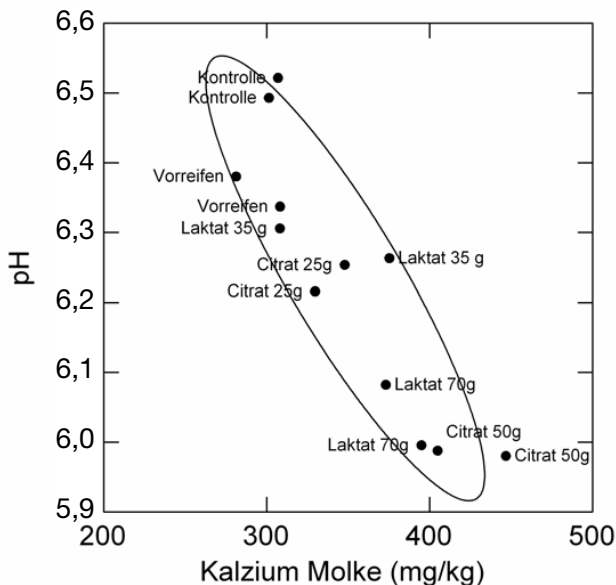


Abb. 2. pH-Verlauf in den Versuchskäsen nach dem Abfüllen des Bruches (n=2; Skala nicht linear).

den Varianten. Abbildung 2 zeigt deutliche Unterschiede sowohl zu Beginn der Käseerzeugung als auch im reifen Käse. Auch die Art des pH-Verlaufes zeigte auffällige Unterschiede. Die Varianten «Zitronensäure 50 g» und «Milchsäure 70 g» hatten einen relativ flachen pH-Verlauf; sie starteten bei null Stunden mit den tiefsten pH-Werten. Die weitere pH-Absenkung war jedoch bedeutend langsamer als bei den restlichen Varianten, was zu höheren pH-Werten im 24-stündigen Käse und entsprechend tieferen Gehalten an Milchsäure führte. Während der weiteren Reifung fand kein

Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Kalzium in der Molke und dem pH-Wert zum Zeitpunkt des Abfüllens ($r = -0.923$, $\rho \leq 0.001$).



nennenswerter pH-Anstieg statt, was bei einer Schmierereifung jedoch zu erwarten wäre und bei den restlichen Varianten auch der Fall war. Den steilsten pH-Verlauf mit tiefstem pH-Wert nach 24 Stunden und höchstem pH-Wert im reifen Käse hatte die Kontrolle.

pH und Synärese beeinflussen Kalzium-Bilanz

Kalzium wurde in den Kontrollkäsen und den Käsen mit vorge-reifter Milch am wenigsten herausgelöst; die Kalziumgehalte in der Molke dieser Käse waren entsprechend tiefer (Tab. 1). Die grössten Kalziumverluste mit der Molke wurden durch die Zugabe von Zitronensäure und von Milchsäure in hoher Dosierung erzielt. Der pH-Wert zum Zeitpunkt des Abfüllens und Pressens (pH 0h) korreliert hoch signifikant mit dem Kalziumgehalt in der Molke (Abb. 3). Tiefere pH-Werte während des Vorkäsens und Ausrührens sind verantwortlich für eine stärkere Synärese des Bruches und begünstigen das Herauslösen des Kalziums aus der Proteinmatrix. Durch eine optimale Steuerung des pH-Wertes im Bruch-Molkengemisch kann das Auswaschen von Kalzium mit der Molke verstärkt werden.

Im reifen Käse zeigt der totale Kalziumgehalt, dass Kalzium in Abhängigkeit der Variante tatsächlich mehr oder weniger stark ausgewaschen wurde (Tab. 1): Die Variante mit 50 g Zitronensäure hatte erwartungsgemäss den geringsten Kalziumgehalt. Im Gegensatz dazu wurde in der Variante mit Vorreifen sogar mehr Kalzium als in der Kontrolle nachgewiesen. Durch das Vorreifen war der pH-Wert der Milch leicht abgesenkt (pH-Wert von 6,4) und die Gerinnungsdauer um mehr als 15 Minuten verkürzt. Dies könnte nun dazu geführt haben, dass unter diesen Bedingungen gelöstes beziehungsweise der Kessmilch zugegebenes Kalzium vermehrt in das neu gebildete, festere Proteinnetzwerk eingebaut wurde, bevor es mit der nachfolgenden Synärese hätte ausgewaschen werden können. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass bei dieser Variante aufgrund des tieferen pH-Wertes von 6,4 eine verstärkte Synärese bereits vor dem Abfüllen des Käsebruches eintrat, ohne dass dabei viel Kalzium gelöst und mit der Molke ausgewaschen wurde. Dadurch reduzierte sich vermutlich der Abfluss an Molke unter der Presse und im Salzbad, so dass nachträglich gelöstes Kalzium nur beschränkt aus dem Käse abfließen konnte.

Obwohl die Variante mit 70 g Milchsäure zum Zeitpunkt des Abfüllens einen vergleichbaren pH-Wert wie die Variante mit 50 g Zitronensäure aufwies und in der Molke ebenfalls hohe Kalziumgehalte gemessen wurden, enthielten die reifen Käse dieser Variante gleich viel Kalzium wie die Kontrollkäse. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die Kontrollkäse mit einer intensiven Milchsäuregärung und maximaler pH-Absenkung in den ersten 24 Stunden unter der Presse und im Salzbad noch erhebliche Mengen an Kal-

zium verloren haben und durch die intensivere Schmierereifung und somit stärkere Entsäuerung viel Kalzium (zusammen mit Milchsäure) in die Randzone transportiert wurde. Die Variante mit Zugabe von 70 g Milchsäure erfuhr in den ersten 24 Stunden nur eine schwache Milchsäuregärung und somit auch nur eine geringe pH-Absenkung (Abb. 2). Die Synärese unter der Presse und im Salzbad kann bei dieser Variante nicht intensiv gewesen sein. Folglich scheinen der Zeitpunkt und das Ausmass der pH-Absenkung für das Herauslösen von Kalzium aus der Proteinmatrix wesentlich zu sein.

pH-Wert beeinflusst Zustandsform von Kalzium

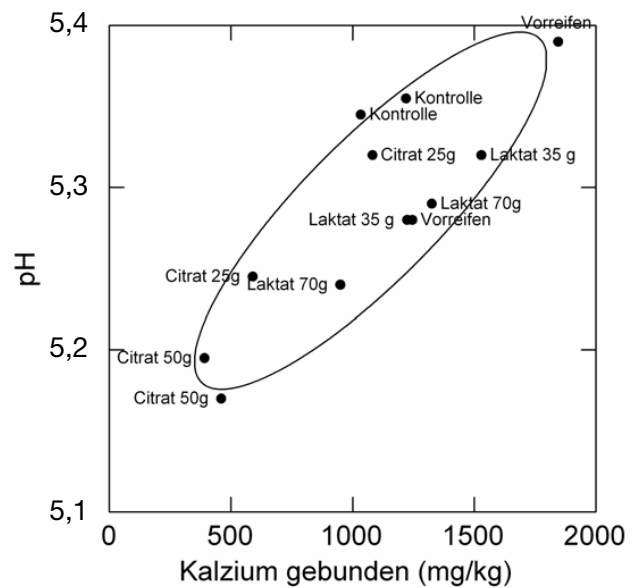
Im reifen Käse scheint ein enger Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Gehalt an gebundenem Kalzium zu bestehen (Abb. 4): Je tiefer der pH-Wert, desto weniger gebundenes Kalzium konnte nachgewiesen werden. Dieses Endergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der Aussage von Johnson und Lucey (2006), die in den ersten zwei bis drei Monaten der Reifung beobachteten, dass sich in Abhängigkeit des pH-Wertes gebundenes Kalzium weiterhin

aus der Proteinmatrix herauslöst. Die Zustandsform des Kalziums im reifen Käse ist also das Resultat eines dynamischen Prozesses, der sich von der Herstellung bis zur Reifung der Käse erstreckt.

Komplexbildung und Zustandsform von Kalzium

Trotz ähnlich verlaufenden pH-Kurven der Varianten mit Zugabe von Zitronensäure und von Milchsäure waren die erzielten Kalziumverluste mit der Molke und die Kalziumgehalte in den reifen Käsen nicht vergleichbar. Die Varianten mit 50 g beziehungsweise 35 g Zitronensäure verloren im Vergleich zu den entsprechenden Varianten mit Milchsäure mehr Kalzium mit der Molke und hatten einen tieferen Kalziumgehalt im Käse erreicht. Es muss davon ausgegangen werden, dass dieser hohe Verlust nicht nur auf die Wirkung des pH-Wertes zurückzuführen ist, sondern auch auf die Fähigkeit der Zitronensäure, das Kalzium komplex zu binden.

Dass diese Fähigkeit zur Komplexbildung mit grosser Wahrscheinlichkeit einen elementaren Einfluss auf die Zustandsform des Kalziums hat, zeigen



die tiefen Anteile an gebundenem Kalzium in den Varianten mit Zugabe von Zitronensäure (Tab. 1). Diese tiefen Anteile können nicht nur mit dem pH-Wert erklärt werden und unterscheiden die Varianten mit Zitronensäure am deutlichsten von den restlichen Varianten.

Abb. 4. Zusammenhang zwischen dem gebundenen Kalzium und dem pH-Wert im reifen Käse nach 98 Tagen ($r=0.846$, $p \leq 0.001$).

Sensorische Eigenschaften der Käse

Die Kaltbeurteilung der Versuchskäse im Fachpanel zeigte kaum signifikante Unterschiede zwischen den Varianten (Tab. 2). Trotzdem sollen hier Tendenzen festgehalten werden: Das Vorrei-

Tab. 2. Kaltbeurteilung der reifen Käse (98 Tage, n = 2)

Variante	Äusseres	Anzahl Löcher	Lochgrösse	Note Lochung	Teigfestigkeit	Teiglänge	Note Teig	bitter	sauer	salzig	Note Flavour
Kontrolle	5,0	2,5	2,3	2,7	1,4	4,3	4,3	2,3	2,3	2,2	3,3
Vorreifen	5,0	2,5	2,8	3,7	1,9	4,0	4,3	2,3	2,7	2,4	3,1
Zitronensäure 50 g	4,9	3,6	2,1	2,5	2,7	2,5	3,2	2,9	3,3	2,5	2,8
Milchsäure 70 g	4,3	2,5	2,3	2,8	2,2	3,7	4,1	2,2	3,0	2,6	3,4
Zitronensäure 25 g	4,4	2,8	2,3	3,4	2,2	3,6	4,0	2,0	3,0	2,6	3,6
Milchsäure 35 g	4,8	3,1	2,4	3,4	1,8	3,5	3,9	2,2	2,8	2,2	3,6
p-Wert ANOVA	*	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

* $p \leq 0,05$; Note 5 = gut, 1 = schlecht

Tab. 3. Noten der sensorischen Beurteilung der geschmolzen Käse auf dem Teller (98 Tage, n=2)

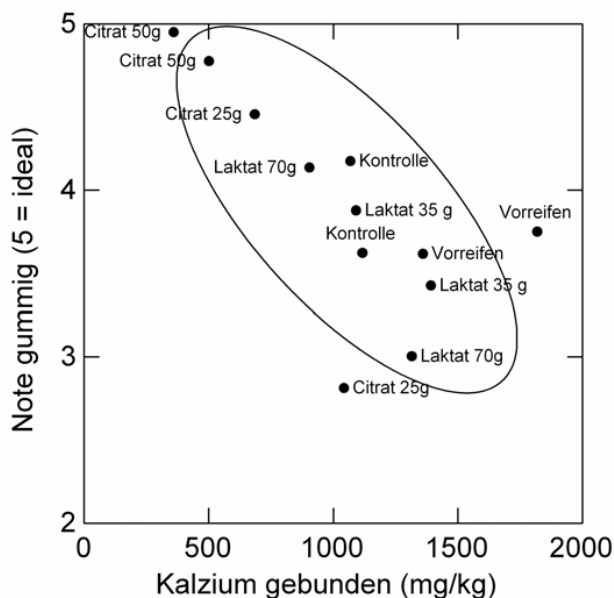
Variante	Fettabscheidung	Viskosität	Fadenziehend	Gummigkeit	Hautbildung	Bitterkeit	Salzigkeit
Kontrolle	3,39	4,11	4,17	3,72	3,83	3,44	1,78
Vorreifen	3,17	4,17	4,28	3,56	3,67	3,61	2,17
Zitronensäure 50 g	2,89	4,39	4,72	4,72	3,89	3,94	2,56
Milchsäure 70 g	3,00	4,11	3,89	3,72	3,67	4,11	3,00
Zitronensäure 25 g	3,11	4,22	4,61	3,72	3,61	3,78	2,33
Milchsäure 35 g	3,61	4,39	4,56	3,72	3,67	4,33	2,00
p-Wert ANOVA	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$; *** $p \leq 0,001$; n.s. nicht signifikant; 5=leicht, 3=mittel, 1=stark

fen führte zu grösseren Löchern und zu einer besseren Lochungsnote. Eine Zugabe von 50 g Zitronensäure veränderte die Teigeigenschaften stark: Die Käse wurden kürzer, härter und hatten eine schlechtere Teignote. Sie wurden tendenziell auch bitterer und saurer beurteilt, was sich ebenfalls negativ auf die Note Flavour auswirkte.

Abb. 5. Zusammenhang zwischen dem gebundenen Kalzium und der Gummigkeit im Käse nach 98 Tagen ($r = -0.745, p \leq 0.05$).

Bei der sensorischen Beurteilung der geschmolzenen Käse sind die wahrgenommenen Unterschiede zwischen den Varianten wider Erwarten kaum



signifikant (Tab. 3). Nennenswert ist wiederum die Variante Zitronensäure 50 g: Die Käseproben wurden als wenig gummig und kaum fadenziehend beurteilt (nicht signifikant). Die Varianten mit Milchsäure fielen im Geschmack positiv auf: Die Käse waren deutlich weniger bitter. Sämtliche Versuchsvarianten waren weniger salzig als die Kontrollkäse (nicht signifikant).

Wie erwartet korreliert das Attribut «gummig» mit dem Gehalt an gebundenem Kalzium (Abb. 5): Je höher der Gehalt an gebundenem Kalzium war, desto gummiiger wurden die Käse wahrgenommen.

pH-Verlauf beeinflusst Kalzium unterschiedlich

Je nach Verlauf des pH-Wertes während der Fabrikation und während der Reifung von Raclette-Käse wurden der Kalziumverlust mit der Molke und der Gehalt an gebundenem Kalzium im reifen Käse unterschiedlich beeinflusst (Abb. 2). Die verschiedenen pH-Verläufe, die von Bedeutung waren, sollen im Folgenden festgehalten werden:

Standardfabrikation (Kontrolle): Der pH-Wert blieb während des Herstellungsprozesses in etwa konstant und nahm erst während der Milchsäuregärung im geformten Käse stark ab. Der tiefste Wert wurde nach 24 Stunden erreicht; während der Reifung stieg der pH-Wert durch die Wirkung der Schmiereflora wieder an. Es ist die Standardfabrikation, verglichen mit den anderen Varianten, die den tiefsten pH-Wert im 24-stündigen Käse und den höchsten pH-Wert im reifen Käse erreichte.

pH-Absenkung vor der Gerinnung: Das Vorreifen führte dazu, dass der Käseherstellungsprozess bei einem tieferen pH-Wert startete als üblicherweise. Die Gerinnungsdauer verkürzte sich um die Hälfte. Der tiefere pH-Wert vor dem Gerinnungsprozess führte in diesem Versuch dazu, dass die Kalzium-Retention besser war: Mehr Kalzium blieb im Käse zurück und der Anteil an gebundenem Kalzium im reifen Käse war erhöht.

pH-Absenkung während des Vorkäsens: Erfolgte die pH-Absenkung unmittelbar nach der Bruchbereitung, wenn die Synthese noch nicht abgeschlossen war, wurde viel Kalzium aus der Proteinmatrix gelöst und bereits zum Zeitpunkt des Abfüllens mit der Molke ausgewaschen. Durch die Zugabe von Milch- und Zitronensäure wurde die Milchsäuregärung verlangsamt; im 24-stündigen Käse war der pH-Wert höher und im reifen Käse tiefer als bei der Standardfabrikation. Die Zugabe von Milch- und Zitronensäure zeigte deutlich unterschiedliche Effekte. Im Vergleich zur Standardfabrikation wies einzig die Variante mit Zugabe von 50 g Zitronensäure einen stark reduzierten Kalziumgehalt im Käse auf. Die Komplexbildung von Kalzium durch Zitronensäure

spielt daher eine zentrale Rolle bei der Reduktion des Kalziumgehaltes im Käse.

Tiefer pH-Wert im reifen Käse: Ein tiefer pH-Wert im reifen Käse trug ebenfalls zu einem Herauslösen von Kalzium aus der Proteinmatrix bei. Der Anteil an gebundenem Kalzium war bei tiefem pH-Wert reduziert. Doch auch hier spielte die komplexbildende Eigenschaft der Zitronensäure eine wesentliche Rolle: In den Käsen mit Zugabe von Zitronensäure war der Anteil an gebundenem Kalzium tiefer als in den restlichen Varianten (Abb. 4).

Schlussfolgerung

Im vorliegenden Versuch konnte gezeigt werden, dass eine frühe pH-Absenkung im Bruch-Molkenmisch nicht ausreichend ist, um im Vergleich zur Standardfabrikation eine Reduktion

des Kalziumgehaltes im Käse zu erzielen. Die Zugabe von Milch- und Zitronensäure zum Käsebruch führte zwar zu erheblich erhöhten Gehalten an Kalzium in der Molke zum Zeitpunkt des Abfüllens. Eine Reduktion des Kalziumgehaltes im reifen Käse wurde jedoch nur mit der Zugabe von Zitronensäure erreicht. Die Komplexbildung der Zitronensäure mit dem Kalzium erwies sich als ausschlaggebender Effekt, damit eine Reduktion von Kalzium erzielt werden konnte.

Für die Schmelzeigenschaften ist nicht nur der totale Gehalt an Kalzium im Käse wesentlich, sondern auch seine Zustandsform: Ist der Anteil an gebundenem Kalzium reduziert, kann mit einer Verbesserung der Schmelzeigenschaften gerechnet werden. Mit einer Reduktion des pH-Wertes beziehungsweise

mit einem erhöhten Anteil an komplex gebundenem Kalzium kann der Anteil an gebundenem Kalzium im reifen Käse gezielt reduziert werden.

Literatur

■ Fröhlich-Wyder M.T., Bütikofer U., Guggisberg D. & Wechsler D. (2007). Raclettekäse: Weniger Kalzium für bessere Schmelzeigenschaften, *Agrarforschung* **14** (1), 10-15.

■ Johnson M.E. & Lucey J.A. (2006). Calcium: a key factor in controlling cheese functionality. *Austr. J. Dairy Technol.* **61** (2), 147-153.

RÉSUMÉ

Calcium dans le fromage à raclette: importance du pH et de la formation de complexes

Lors d'une précédente étude d'ALP, l'impact de l'acide citrique sur l'aptitude à la fonte du fromage à raclette avait été examiné. L'acide citrique est en mesure d'extraire beaucoup de calcium de la matrice de caséine et d'améliorer l'aptitude à la fonte.

Afin de connaître l'importance du genre, de l'étendue et du moment de la baisse du pH lors de la fabrication, un essai complémentaire a été réalisé. Les mesures suivantes ont été appliquées pour abaisser le pH: prématuration du lait, ajout de différentes concentrations d'acide citrique et d'acide lactique à l'eau de dé lactosage.

Cet essai a permis de montrer que le moment et la vitesse d'abaissement du pH sont primordiaux pour la quantité de calcium perdue avec le petit-lait. Une bonne extraction du calcium de la matrice de caséine a pu être obtenue lorsqu'on a fortement abaissé le pH après le caillage, donc entre le tranchage et le moulage du caillé. Avec l'acide lactique, on a extrait nettement moins de calcium qu'avec l'acide citrique, bien que les valeurs mesurées du pH dans le petit-lait étaient comparables. La formation de complexes d'acide citrique et de calcium semble avoir un effet déterminant favorisant l'extraction du calcium. En revanche, la prématuration du lait a engendré une meilleure rétention du calcium par rapport à la fabrication standard. Dans le fromage arrivé à maturité, l'état du calcium a joué un rôle important: un pH moins élevé ou la formation de complexes avec le calcium ont permis d'augmenter la part de calcium soluble, ce qui est important pour l'aptitude à la fonte du fromage à raclette.

SUMMARY

Calcium in raclette cheese: importance of pH value and complexing

Among other topics dealt with in a previous ALP paper was the effect of citric acid on the melting properties of raclette. The citric acid extracted a lot of calcium from the casein matrix and improved melting.

A further study was carried out in order to examine the importance of the type, extent and time of pH reduction during production. The pH-reducing measures applied were pre-ripening of the milk and addition of different concentrations of citric acid and lactic acid to the wash water.

This study showed that the time and pattern of pH reduction are crucial to the extent of calcium loss with the whey. Good calcium extraction from the casein matrix was obtained when the pH value was reduced dramatically after curdling, i.e. between cutting the curd and filling it into the molds. Significantly less calcium was extracted with lactic acid than with citric acid, although the pH values obtained in the whey were comparable. The complexing of the citric acid with the calcium seems to be a key effect favouring the extraction of calcium. On the other hand, pre-ripening of the milk resulted in better calcium retention compared with standard production. The state of the calcium played an important role in the ripe cheese: a low pH and complexing with calcium increased the proportion of dissolved calcium, an important factor for the melting properties of raclette cheese.

Key words: raclette cheese, melting properties, calcium, insoluble calcium, citric acid, lactic acid, acidification, pH