Strukturierung von Milch bei der Labgerinnung

Structure Formation in Milk during Rennet Coagulation

Ein wichtiger Punkt bei der Käseherstellung ist die Ermittlung des optimalen Schneidezeitpunktes der dickgelegten Milch für die jeweilige Sorte. So hat es in der Vergangenheit nicht an Bemühungen gefehlt, das Gerinnungsverhalten von Käsereimilch, die Festigkeit des Bruches und den "optimalen" Schneidezeitpunkt der Gallerte mit entsprechenden Geräten festzustellen, ohne daß subjektive Methoden angewandt werden. Letztere erfüllen nicht Forderungen der Hygiene, der Standardisierbarkeit und des Qualitätsmanagements. Gegenstand ist eine Analyse des Dicklegungsvorganges der Ausgangsmilch durch eine inline/online-Messung und eine Auswertung des zeitlichen Verlaufes der Prozeßviskosität.

1 Einleitung

Die labinduzierte Milchgerinnung ist einer der wichtigsten Schritte bei der Käseherstellung. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist die visuelle Gerinnungszeit Schlüsselparameter für die Programmierung der Maschinenoperationen während des Käsungsprozesses. Um eine maximale Käseausbeute sowie qualität zu gewährleisten, ist eine genaue online-Bestimmung der Gallertefestigkeit bis zum optimalen Schneidezeitpunkt notwendig. Eine zu weiche Gallerte verursacht Eiweiß- und Fettverluste. Eine zu feste Gallerte bedingt eine nicht notwendige Verzögerung des Gesamtprozesses.

Mit dieser Zielsetzung wurde erstmals das Rheometersystem Rheoswing RSD 1-1 zur Ermittlung der Verarbeitungstauglichkeit von Milch in Molkereien und Käsereien erprobt [1].

Verschiedene Einflußfaktoren auf das Gerinnungsverhalten, wie
Gerinnungstemperatur,
pH-Wert, Verhältnis
von Chymosin: Pepsin
im Labgemisch oder
Fettgehalt der Ausgangsmilch, wurden
untersucht. Der Kurvenverlauf der Prozeßviskosität wurde
materialwissenschaftlich analysiert.

	Parameter Parameter	untersuchter Bereich Region investigated	Standardbedingungen investigated Conditions	Versuche Trials	
1	Chymosin: Pepsin Chymase: Pepsin	99:1;70:30; 50:50	99:1	12	
2	Gerinnungstemperatur Coagulation Temperature	30 45 °C	32 °C	42	
3	pH-Wert pH Value	6,2 6,6	6,6		
4	Labkonzentration Rennet Concentration	0,010,04%	0,02	10	
5	Fettgehalt Fat Content	1,5 %; 3,5 %	3,5 %	1	

An important aspect of cheese production is determining, for each type of dairy milk used, the optimum time at which the cheese may be cut into pieces (Schneidezeitpunktes). Much effort has been devoted to characterizing dairy cheese coagulation, the firmness of the rennet curd, and the optimal cutting time of the gelatinous mass. Various instruments have been used in an attempt to avoid using subjective methods. Subjective techniques are insufficient in meeting hygienic requirements as well as in providing adequate standardization and quality management of the process. For this analysis we examined the use of a rheological measurement system in a dairy processing operation.

1 Introduction

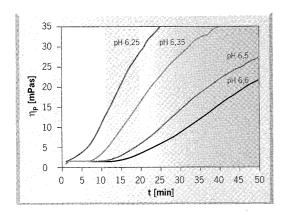
Rennet induced milk coagulation is one of the most important steps in cheese production. Even today, visual observation of the coagulation time is a key parameter for programming machine operations during the curdling process. To obtain maximum cheese yield and insure high quality product, a precise on-line determination of the gelatin firmness up to the optimal cutting time is required. If the gelatin is too soft, protein and fats are lost. Gels that are too firm result in an unnecessary delay in the overall process time.

To meet these objectives, the Rheoswing RSD 1-1 rheometer was used to determine the processability of milk in creamery and cheese production facilities [1]. Various parameters that influence coagulation behavior were examined, such as coagulation temperature, pH-value, ratio of chymase to pepsin in the rennet mixture, and fat content in the processed milk. The time dependent process viscosity was also analyzed.

B. Senge, D. Schulz, K. Krenkel, Berlin, Germany



Tabelle 1: Versuchsgruppen [2] Table 1: Experimental groups [2]



3. Abschnitt

Im dritten Abschnitt erfolgt am Beispiel der komplexen Viskosität die Verfestigung des Netzwerkes aufgrund sich zusätzlich ausbildender Calciumbindungen. Ein viskoelastischer Körper mit "mittlerer" Festigkeit entsteht. Mittels Timesweep (UDS 200) wurde der Strukturaufbau am Beispiel des Speicher- und Verlustmoduls ebenfalls verfolgt.

Eine zusammenfassende Beschreibung der Strukturierungsprozesse aus technolgischer, rheologischer und elektronenmikroskopischer Sicht ist in *Tabelle 2* enthalten.

3.3. Einfluß der technologischen Faktoren

In Großkäsereien ist eine Standardisierung des Dicklegungsprozesses notwendig. Im Betriebslabor wird die Gerinnungsfähigkeit der eingestellten Käsereimilch mit Hilfe eines Standardverfahrens untersucht und anhand dieser Ergebnisse die Gerinnungsparameter festgelegt. Eine Variation dieser Parameter darf nur in vertretbaren Grenzen erfolgen, um Reifungs- und Geschmacksprobleme auszuschließen.

Am Beispiel der pH-Wertabhängigkeit sollen die wichtigsten Einflußfaktoren diskutiert werden. Aus den nach den Gleichungen (2.1), (5.1) und (6) berechneten dynamischen Koeffizienten in Abhängigkeit von den Gerinnungsparametern kann auf deren Einfluß sowie auf die Käsereitauglichkeit der Milch geschlossen werden.

Drastische Veränderungen im micellaren Caseinsystem werden durch die Ansäuerung der Milch, besonders im pH-Bereich 5 ... 6, bedingt. Für die Herstellung von Labkäse sind pH-Werte um 6,3 (Weichkäse) sowie 6,5 (Hartkäse) von Bedeutung. Der pH-Wert zum Schneidezeitpunkt bestimmt nicht nur die grundlegende Struktur des Käses über die Kontrolle des Calciumphosphatgehaltes, sondern auch die Menge des im Bruch zurückgehaltenen Labs.

In Abb. 6 ist der Einfluß des pH-Wertes für den Prozeß der Labgerinnung dargestellt. Die mit sinkendem pH-Wert schnellere Gelbildung und -verfestigung sowie die höhere Endviskosität sind auf die erhöhte Calciumaktivität infolge pH-Absenkung in der nichtenzymatischen Koagulationsphase zurückzuführen.

In Tabelle 3 erfolgt eine Zusammenstellung der dynamischen Größen a_i sowie der Bereichsgrenzen t_i ; t_{ii} in Abhängigkeit vom pH-Wert (Labgemisch 99:1). Analog kann mit der Gerinnungstemperatur, der Zusammensetzung des Labgemisches (Chymosin/Pepsin) und der Labkonzentration verfahren werden.

Abb. 6: Einfluß des pH-Wertes auf das Gerinnungsverhalten

Fig. 6: Influence of pH value on the coagulation behavior

Using pH dependence as an example, we discuss the most important influential factors. From Equations (2.1), (5.1), and (6), the dynamic coefficients can be calculated as a function of coagulation parameters. These coefficients have an influence on the quality of the coagulation process.

Drastic changes in the micellar casein system arise due to acidification of the milk, especially in the pH range 5-6. For the manufacture of rennet cheese, pH values of 6.3 (soft cheese) or 6.5 (hard cheese) are desirable. The pH value at the time the cheese is cut determines not only the base structure of the cheese (by controlling the calcium phosphate content), but also determines the amount of rennet in the curd.

Figure 6 shows the influence of the pH value on the rennet coagulation process. As the pH value decreases the gel forms more rapidly and achieves a higher final viscosity; this is due to the increased calcium activity at lower pH values during the nonenzymatic coagulation phase.

Abschnitt Stage	milchwissenschaftliche Bemerkungen Chemical Changes	materialwissenschaftliche Bemerkungen Physical Properties	Definitionsbereich Valld Range
1	enzymatische Hydrolyse enzymatic Hydrolysis	Newtonsches Medium Newtonian Medium	$2 \leq t_i \leq t_{GZ}$
2	Flocculation und Gelbildung Flocculation and Gel Formation	Strukturviskosität bei Kettenbildung (2.1); Shear Thinning during Chain Formation (2.1) viskoelastische Flüssigkeit (2.2) Viscoelastic Fluid (2.2)	$\begin{aligned} t_{GZ} &\leq t_i \leq t_{j_i} \\ t_i &\leq t_i \leq t_{j_i} \end{aligned}$
3	Gelverfestigung Gel Solidification	Viskoelastizität mit zunehmendem elastischem Anteil Viscoelastic with increasing Elastic Content	$\begin{aligned} t_{7mPas} &\leq t \leq t_{17mPas}^* \\ t_{ij} &\leq t_{i} \leq t_{iji} \end{aligned}$

Tabelle 2: Abschnitte des Prozeßviskositätsverlaufes Table 2: Stages of the process viscosity behavior

pH-Wert pH Value	t _i min	a ₁ mPas/min	t _{ll} min	a ₂ mPas/min	t _{ill} min	a ₃ mPas/min	η _P (t) t = 60 min
6,6	12	0,017	14	0,106	16	0,669	27,28
6,5	11	0,034	10	0,137	13	0,877	30,86
6,35	8	0,016	5	0,230	8	1,401	42,00
6,25	6	0,059	2	0,217	5	1,920	46,10

Tabelle 3: Dynamische Größen (a) und Dauer (t) der einzelnen Abschnitte in Abhängigkeit vom pH-Wert

Table 3: Dynamic quantities (a) and duration (t) of the individual stages of the process as a function of pH value

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen List of Symbols and Abbreviations Bezeichnung/Meaning Symbol Anstieg, bzw.Koeffizient im Absohnitt i mPas/min a slope, resp. coefficient in stage i Absolutglied im Abschnitt i mPas b intercept in stage i Differenzenquotient DQ mPas difference quotient Gerinnungszeit/coagulation time min ter Dauer der verschiedenen Abschnitte. min t_{uo} duration of the different stages vG7 visuelle Gerinnungszeit min visual coagulation time Prozeßviskosität mPas $\eta_{\scriptscriptstyle P}$ process viscosity scheinbare Viskosität mPas η_{s} komplexe Viskosität mPas η* complex viscosity ΑP Aggregationspunkt/aggregation point DB Definitionsbereich/valid range Gelpunkt/gel point GΡ

4 Kalorische Betrachtungen

Kalorische Betrachtungen fehlen bisher in den Abhandlungen zur Käseherstellung mittels Labgerinnung. Anhand der durchgeführten Untersuchungen verhält sich die Sondentemperatur mit einsetzender Gerinnung spiegelbildlich zum Viskositätsverlauf. Infolge der sicher nachgewiesenen Temperatursenkung wird ein endothermer Prozeß charakterisiert. Eine Temperaturdifferenz von bis zu 3 K entspricht einer Änderung der spezifischen inneren Energie von 12 kJ/kg Milch.

Diese Temperatursenkung ist neben den Konvektions- und Strahlungsverlusten kausal auf den Energiebedarf der Umlagerungs- und Strukturierungsvor-

gänge zurückzuführen. Infolge Strukturierung erhöht sich auf Kosten der inneren Energie der Ordnungszustand im System bei gleichzeitiger Abnahme der Entropie. Eine thermodynamische Beschreibung erfolgt hier nicht.

5 Schlußfolgerung

Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung des Strukturierungsverhaltens bei der Labgerinnung von Milch durch eine inline/online-Messung des Prozeßviskositätsverlaufes in Abhängigkeit von der Zeit. Aus dem Verlauf der Newton-, Struktur- und komplexen Viskosität, können abschnittsweise dynamische Parameter gewonnen werden. Die für die einzelnen Abschnitte ermittelten Koeffizienten charakterisieren die spezifische Aggregierungsaktivität und sind ein Maß für die technologische Qualität des Gesamtsystems Milch-Koagulationsenzym.

Das Dicklegen und die Einleitung nachfolgenden Maschinenoperationen können anhand objektiver Kriterien durchgeführt werden.

Bei Einsatz der Methodik als Laborschnellverfahren kann die angelieferte Milch auf ihre Käsereitauglichkeit untersucht und die innerbetriebliche Verwendung entschieden werden.

Table 3 provides a list of the dynamic parameters a_i and the limits of stages 1-3 as a function of pH value (rennet mixture 99:1). Analogously, one can vary coagulation temperature, the composition of the rennet mixture (chymase/pepsin) and the rennet concentration.

4 Caloric considerations

Caloric considerations have thus far not been discussed in this treatment of cheese manufacture using rennet coagulation. In the experiments conducted here the measured temperature curve was a mirror image of the process viscosity curve. The temperature decrease is consistent with an endothermic process. A temperature difference of 3 K corresponds to a change in the specific internal energy of 12 kJ/kg milk. This decrease in temperature is caused not only by convective and radiative losses, but also by the energy requirements associated with orientation and structural changes. Structure formation increases the order of the system at the expense of a decrease in its internal energy. With this increase in order, the entropy of the system decreases. A thermodynamic description of the process is beyond the scope of this paper.

5 Conclusions

The goal of this investigation was to characterize structural changes during rennet coagulation of milk using an in-line/on-line measurement of the time dependent process viscosity. From the measured Newtonian, shear thinning, and complex viscosities, one can determine dynamic parameters for the different stages of the coagulation process. These measured coefficients characterize the specific aggregation activity and quantify the quality of the entire milk-enzyme system.

Coagulation and any successive operations on the processed product can thus be carried out based on more objective criteria. Using the methods described as a quick laboratory procedure provides a means of testing dairy milk for coagulation quality and assessing its suitability for use in the cheese production process.





- [1] Schulze, W.-K.; "Verfahren zur Kontrolle der Verarbeitungstauglichkeit von Milch durch inline-online Bestimmung des Gerinnungsverhaltens", Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Fachbereich 15 (1995)
- [2] Schulz, D., "Beitrag zur Beschreibung des Strukturierungsverhaltens bei der Labgerinnung von Milch", Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Fachbereich 15 (1995)
- [3] Senge, B. et al.; Patentanmeldung DE Nr. 195166159
- [4] Krenkel, K. Senge, B., Schulze, W. K., Zt. Deutsche Milchwirtschaft, 47 (1996) 19, p. 856 – 862
- [5] Green, M. L. et al.; J. Dairy Sci. 45 (1978), p. 413-422
- [6] Senge, B. et.al.; Applied Rheology, 5 (1996), p.11-20



This 6 Oxtracting Rheology This formula is 6 Oxtracting the Applied Rheology website http://www.appliedrheology.org