



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 674 122 A5

⑤ Int. Cl.⁵: A 23 C 19/00
C 25 C 1/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 2277/88</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 14.06.1988</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.05.1990</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.05.1990</p>	<p>⑦③ Inhaber: Guldager Electrolyse International & Cie, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Fabricius, Claus, Alleröd (DK)</p> <p>⑦④ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	---

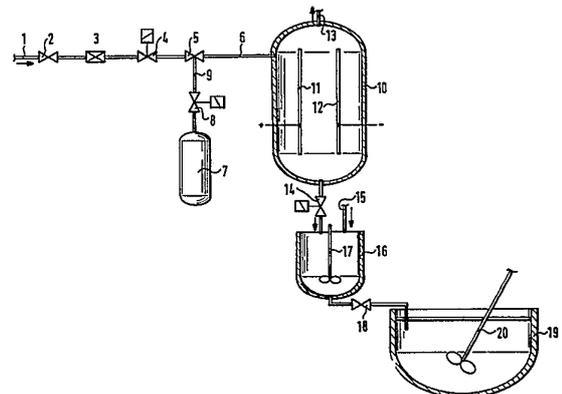
⑤④ Verfahren zur Dosierung von Kupferionen bei der Käseherstellung.

⑤⑦ Zur Dosierung von Kupferionen bei der Käseherstellung im rostfreien Stahlkessel

a) wird in das Zusatzwasser CO₂ eingeleitet,
b) werden mittels in das Zusatzwasser eintauchender Elektroden in dem Zusatzwasser elektrolytisch Kupferionen erzeugt,
c) werden dem CO₂ und Kupferionen enthaltenden Zusatzwasser die für die Käseherstellung erforderlichen Fermente zugegeben und
d) wird das CO₂, Kupferionen und Fermente enthaltende Zusatzwasser der Rohmilch für die Käseherstellung zugesetzt.

Eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens ist gekennzeichnet durch

- a) einen Elektrolysierbehälter (10) mit einer Anode (11), einer Kathode (12) und einer Entlüftung (13),
b) Mittel (1, 2, 3, 4, 6) zum Zuführen von Zusatzwasser in den Elektrolysierbehälter (10),
c) Mittel (5, 7, 8, 9) zum Dosieren von CO₂ in das Zusatzwasser,
d) einen Dosierbehälter (16) mit einer Mischeinrichtung (17),
e) Mittel (14) zum Ablassen des Zusatzwassers aus dem Elektrolysierbehälter (10) in den Dosierbehälter (16),
f) Mittel (15) zum Zugeben von Fermenten in den Dosierbehälter (16),
g) einen Milchkessel (19) mit einer Mischeinrichtung (20) und
h) Mittel (18) zum Ablassen des Zusatzwassers aus dem Dosierbehälter (16) in den Milchkessel (19).



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Dosierung von Kupferionen bei der Käseherstellung im rostfreien Stahlkessel, dadurch gekennzeichnet, dass man in das Zusatzwasser CO_2 einleitet, mittels in das Zusatzwasser eintauchender Elektroden, von denen die Anode aus Kupfer und die Kathode aus Kupfer oder einem inerten Metall besteht, in dem Zusatzwasser elektrolytisch Kupferionen erzeugt, dem CO_2 und Kupferionen enthaltenden Zusatzwasser die für die Käseherstellung erforderlichen Fermente zugibt und das CO_2 , Kupferionen und Fermente enthaltende Zusatzwasser der Rohmilch für die Käseherstellung zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 10 g CO_2 pro Liter Zusatzwasser einleitet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen des Zusatzwassers 0,1 bis 10% des Volumens der Rohmilch beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem Zusatzwasser so viel Kupferionen erzeugt, dass die Rohmilch 0,1 bis 10 mg Kupferionen pro Liter enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die elektrolytische Erzeugung von Kupferionen 1 Minute bis 2 Stunden lang bei einer Stromstärke von 1 bis 100 Ampère ausführt.

6. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch

- a) einen Elektrolysierbehälter (10) mit einer Anode (11), einer Kathode (12) und einer Entlüftung (13),
- b) Mittel (1, 2, 3, 4, 6) zum Zuführen von Zusatzwasser in den Elektrolysierbehälter (10),
- c) Mittel (5, 7, 8, 9) zum Dosieren von CO_2 in das Zusatzwasser,
- d) einen Dosierbehälter (16) mit einer Mischeinrichtung (17),
- e) Mittel (14) zum Ablassen des Zusatzwassers aus dem Elektrolysierbehälter (10) in den Dosierbehälter (16),
- f) Mittel (15) zum Zugeben von Fermenten in den Dosierbehälter (16),
- g) einen Milchkessel (19) mit einer Mischeinrichtung (20) und
- h) Mittel (18) zum Ablassen des Zusatzwassers aus dem Dosierbehälter (16) in den Milchkessel (19).

BESCHREIBUNG

In der Schweiz erfolgt die Herstellung von Hartkäse aus Rohmilch traditionell im Kupferkessel. Dies führt einerseits zu Problemen bei der Reinigung der Kupferkessel; da keine Säuren oder Laugen verwendet werden können, müssen die Kupferkessel von Hand geputzt werden. Andererseits hat Käseeributter wegen des aus den Kupferkesseln stammenden, verhältnismässig hohen Kupfergehalts nur eine beschränkte Lagerstabilität.

Daher hat man seit Anfang der fünfziger Jahre versucht, Hartkäse, insbesondere Emmentaler, in rostfreien Stahlkesseln herzustellen. Die Ergebnisse waren allerdings unbefriedigend, da das Kupfer als biochemisch aktives Metall offensichtlich einen günstigen Einfluss auf das Wachstum der für die Aroma- und Säurebildung verantwortlichen Mikroorganismen sowie auf die Aktivität der Reifungsenzyme hat. Die Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass bei der Emmentalerherstellung im Stahlkessel wegen des Fehlens ausreichender Kupfermengen Fehler, wie Nachgärung und schlechter Geschmack des Käses, auftreten.

Deshalb hat man versucht, bei der Herstellung von Hartkäse im rostfreien Stahlkessel Kupferionen zu der Milch zu-

zusetzen. Die Zudosierung von verschiedenen Kupfersalzen hat sich nicht bewährt, da die erwünschten Kupfer(I)-Salze nicht löslich sind, aber leicht in Kupfer(II)-Salze übergehen, die nicht die gleiche günstige Wirkung auf die mikrobiologischen Prozesse haben wie die Kupfer(I)-Salze. Ausserdem kann durch Wägefehler oder dergleichen leicht eine ungeeignete Menge des Kupfersalzes zugegeben werden. Auch die elektrolytische Zudosierung von Kupferionen unter Verwendung einer Kupferanode, die in die Rohmilch eintaucht, hat sich als praktisch undurchführbar erwiesen, da die Milch an der Anode in wenigen Minuten koaguliert, wodurch die elektrolytische Auflösung von Kupfer vollständig verhindert wird.

Es wurde nun gefunden, dass es möglich ist, die elektrolytische Zudosierung von Kupferionen im sogenannten Zusatzwasser, das heisst, im Frischwasser, das zum Auflösen der Fermente für die Käseherstellung verwendet wird, auszuführen. Dabei werden die Elektroden praktisch nicht verschmutzt.

Das Kupfer löst sich an der Kupferanode zunächst in Form von Cu(I) -Jonen, deren Löslichkeit durch Einleiten von CO_2 in das Zusatzwasser erhöht werden kann. Überdies wird durch das im Wasser gelöste CO_2 die erwünschte Austreibung des Sauerstoffs begünstigt. Da an den mikrobiologischen Vorgängen der Käseherstellung meist Mikroorganismen beteiligt sind, die in saurem Milieu gedeihen, werden diese Vorgänge durch den infolge des Einleitens von CO_2 sauren pH-Wert des Zusatzwassers ebenfalls begünstigt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Dosierung von Kupferionen bei der Käseherstellung im rostfreien Stahlkessel ist daher dadurch gekennzeichnet, dass man in das Zusatzwasser CO_2 einleitet, mittels in das Zusatzwasser eintauchender Elektroden, von denen die Anode aus Kupfer und die Kathode aus Kupfer oder einem inerten Metall besteht, in dem Zusatzwasser elektrolytisch Kupferionen erzeugt, dem CO_2 und Kupferionen enthaltenden Zusatzwasser die für die Käseherstellung erforderlichen Fermente zugibt und das CO_2 , Kupferionen und Fermente enthaltende Zusatzwasser der Rohmilch für die Käseherstellung zusetzt.

Man kann 0,1 bis 10 g CO_2 pro Liter Zusatzwasser einleiten. Das Volumen des Zusatzwassers beträgt in der Regel 0,1 bis 10% des Volumens der Rohmilch. Zweckmässig erzeugt man in dem Zusatzwasser so viel Kupferionen, dass die Rohmilch 0,1 bis 10 mg Kupferionen pro Liter enthält. Zu diesem Zweck kann man 1 Minute bis 2 Stunden lang bei einer Stromstärke von 1 bis 100 Ampère elektrolysieren.

In der beiliegenden Zeichnung ist eine Ausführungsform einer Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt.

In der Zeichnung wird das Zusatzwasser (Frischwasser) bei 1 zugeführt. Die Frischwasserzufuhr kann mittels eines Absperrventils 2 abgestellt und mittels eines Druckregulierventils 3 und eines Magnetventils 4 reguliert werden. Mittels des Dosierventils 5 kann CO_2 aus dem mit einem Magnetventil 8 versehenen CO_2 -Behälter 7 durch die CO_2 -Leitung 9 in die Zusatzwasserleitung 6 eingeleitet werden.

Die Zusatzwasserleitung 6 mündet in einen Elektrolysierbehälter 10, in dem eine Anode 11 und eine Kathode 12 angeordnet sind. Der Elektrolysierbehälter 10 ist mit einer Entlüftung 13 mit einem Niveauschalter versehen; der Niveauschalter stellt die Wasser- und CO_2 -Zufuhr ab, wenn der Elektrolysierbehälter gefüllt ist, und schaltet die Elektrolyse über ein Zeitrelais ein. Durch die Entlüftung 13 kann der bei der Elektrolyse entstehende Wasserstoff entweichen.

Mittels des Magnetventils 14 kann das Kupferionen und CO_2 enthaltende Zusatzwasser in den Dosierbehälter 16 abgelassen werden, in den bei 15 die für die Käseherstellung erforderlichen Fermente zugegeben werden und der mit einem

Rührer 17 versehen ist. Durch das Absperrventil 18 kann das die Kupferionen, das CO₂ und die Fermente enthaltende Zusatzwasser in einen Milchkessel 19, der mit einem Rührer 20 versehen ist, abgelassen werden.

Das ganze Verfahren kann mittels eines (nicht dargestellten) Steuerkastens automatisch gesteuert werden, so dass Fehlmanipulationen ausgeschlossen sind.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren, das in der oben beschriebenen Vorrichtung ausgeführt wurde, näher erläutert.

Beispiele

Mit einem Start-Druckschalter wird kaltes Leitungswasser (Zusatzwasser) über ein Magnetventil 4 durch die Leitung 6 in den Elektrolysierbehälter 10, der zwei Kupferelektroden 11, 12 enthält und ein Fassungsvermögen V_E hat, eingespeist. Gleichzeitig wird CO₂ in einer Menge M_{CO_2} aus dem CO₂-Behälter 7 über ein Magnetventil 8, die Leitung 9

und ein Dosierventil 4 in das Zusatzwasser eingeleitet.

Wenn der Elektrolysierbehälter 10 mit dem CO₂ enthaltenden Zusatzwasser gefüllt ist, stellt der in die Entlüftungsleitung 13 eingebaute Niveauschalter die Wasser- und CO₂-Zufuhr ab und schaltet die Elektrolyse ein. Die Stromstärke I_E und die Elektrolysierzeit t_E werden entsprechend dem zu erreichenden Wert der Kupferkonzentration C_{Cu} in der Rohmilch eingestellt.

Nach Ablauf der Elektrolysierzeit t_E wird das CO₂ und Kupferionen enthaltende Zusatzwasser über das Magnetventil 14 in den Dosierbehälter 16 abgelassen, mittels des Rührers 17 mit dem bei 15 zugeführten Ferment vermischt und über das Absperrventil 18 in den Milchkessel 19, der ein Fassungsvermögen V_M hat, abgelassen und darin mittels des Rührers 20 mit der Rohmilch vermischt.

Die Werte von V_M , V_E , M_{CO_2} , I_E , t_E und C_{Cu} für die Beispiele 1 bis 5 sind in der folgenden Tabelle angegeben.

20
Tabelle

Beispiel	V_M Liter	V_E % von V_M	Liter	M_{CO_2} Liter	I_E Ampère	t_E Minuten	C_{Cu} mg/Liter Milch
1	10 000	0,1	10	9,5	50	1	0,1
2	40 000	0,5	200	10	100	40	2
3	2 000	2	40	8	10	60	6
4	1 000	7	70	0,1	4,2	120	10
5	200	10	20	0,7	1	90	9

35

40

45

50

55

60

65

