

Marktblatt



Die SH-Messung

Schnellmethode zur Bestimmung des
Säuregrades von Flüssigkeiten

Stand: April 2009

Eschenweg 31
85354 Freising
Tel: 08161 - 787 36 03
Fax: 08161 - 787 36 81
E-Mail: info@milchhandwerk.info
Internet: www.milchhandwerk.info



Die SH-Messung

Schnellmethode zur Bestimmung des Säuregrades von Flüssigkeiten

Die Bestimmung des Säuregrades ist ein wichtiges Instrument der Qualitätssicherung in Hofkäseereien und -molkereien. Die Messung erfolgt insbesondere im Herstellungsprozess um den Säureungsverlauf des Produktes zu kontrollieren. Aber auch beim Rohstoff Milch und der Betriebskultur gibt der Säuregrad wichtige Hinweise.

Neben der pH-Messung (siehe separates Merkblatt) kommt nach wie vor die Säuregradbestimmung nach Soxhlet-Henkel (SH) zum Einsatz. Für die Ermittlung korrekter Messwerte und einen weitgehenden komplikationslosen Einsatz sind einige theoretische Grundkenntnisse und der sachgerechte Umgang mit der Meßtechnik erforderlich.

Die Säuregradprobe kann Probleme in den nachfolgenden Bereichen aufspüren:

- Eutergesundheit
- Milchviehfütterung
- Säuerungsstörungen bei Kultur und Herstellungsprozess
- Milchlagerung und -kühlung

Durchführung

Die Säuregradbestimmung nach Soxhlet-Henkel (°SH) ist ein einfaches und kostengünstiges Untersuchungsverfahren. Bei der Bestimmung des Säuregrades wird die Milch mit Natronlauge auf den Farbumschlagpunkt von Phenolphthalein gebracht. Chemisch gesehen handelt es sich dabei um eine Neutralisation.

Im Gegensatz zum pH-Wert wird bei der SH-Messung nicht die aktuelle Wasserstoffionenkonzentration gemessen, sondern die potentielle Acidität (Gesamtsäuremenge). Diese schließt neben der aktuellen Säure (Milchsäure und Fettsäuren) auch die sauren und puffernden Salze der Milch sowie die sauren Gruppen der Eiweißstoffe ein. Dies erklärt, warum SH-Werte nicht in pH-Werte umgerechnet werden können.

Anfänger sollten jede Säurebestimmung doppelt ausführen. Es empfiehlt sich, zwei Laugenfläsch-

Autor

Marc Albrecht-Seidel
VHM, Freising
albrecht@milchhandwerk.info

Das wird benötigt

- 100 ml Erlenmeyerkolben (100 ml)
- Spritze (20 ml)
- Spritze (2 ml)
- Schnellbetriebsbürette für die SH-Messung
- Phenolphthalein (2%ig)
- Natronlauge (¼ normale)



chen zu verwenden, ein kleines für den täglichen Gebrauch und ein größeres als Vorratsgefäß. Wird die Lauge im kleinen Fläschchen verunreinigt, so wird es entleert und frische Lauge nachgefüllt. Beide Fläschchen müssen luftdicht verschlossen sein. Beim Kauf von Natronlauge und Phenophtalein ist auf die richtige Konzentration zu achten.

Interpretation der Ergebnisse

Die Säuregradprobe wird vor allem zur Untersuchung frischgemolkener Milch (Frische- und Gesundheitszustand), der Kesselmilch (Anfangssäuerung), von Säuerungskulturen (Aktivität) und Molke (Kontrolle des Säuerungsverlaufes) eingesetzt.

Frische- und Gesundheitszustand der Milch

Frisch ermolzene Milch enthält bereits einen Anteil von Säuren, sauren Salzen und Eiweißen. Diese sind abhängig vom Alter der Tiere, der Laktationszahl, Laktationsdauer, dem Eiweißgehalt sowie von Fütterungsfaktoren. Deshalb schwankt der Säuregrad frisch ermolzener Milch je nach der individuellen Zusammensetzung zwischen 6,5 bis 8,5 °SH.

Außerdem beeinflusst die Lagerdauer den Säuregrad. Durch die Tätigkeit der in Milch vorhandenen Mikroorganismen werden Milchinhaltstoffe abgebaut. Insbesondere der Abbau des Milchzuckers zu Milchsäure führt zu einer Zunahme der Säurekonzentration und zu einer Erhöhung des Säuregrades.

Ein hoher Säuregrad der Milch (> 8,5 °SH) kann folgende Ursachen haben:

- Pansenacidose (Übersäuerung des Pansens durch zu hohen Stärkegehalt in der Futtermittelration, z.B. strukturarmes Konzentratfutter)
- hoher Eiweißgehalt
- sekundäre Milchsäuerung durch Bakterien
- Frischmelkende Kühe (Biestmilch)
- Jungkühe

So wird's gemacht

1. Gutes Durchschütteln des zu untersuchenden Mediums (Milch, Molke, Kultur).
2. 25 ml des Mediums mit der Spritze in einen Erlenmeyerkolben geben.
3. 1 ml Phenolphthalein mit der Spritze hinzugeben und die Probe gut durchmischen.
4. Schnellbetriebsbürette mit Natronlauge füllen.
5. Unter dauerndem Schwenken der Probe Natronlauge titrieren. Gegen Ende der Titration tropfenweise Zugabe der Natronlauge bis eine leichte Rosafärbung eintritt.
6. Die für die leichte Rosafärbung verbrauchte Natronlauge gibt den Säuregrad der Milch in SH-Graden an.





Die SH-Messung

Schnellmethode zur Bestimmung des Säuregrades

Ein niedriger Säuregrad ($< 6,5$ °SH) kann folgende Ursachen haben:

- Pansenalkalose (Alkalisierung des Pansens durch zu hohen Eiweißgehalt in der Fütterung)
- niedriger Eiweiß- und Citratgehalt
- Energiemangelversorgung
- (sub-)klinische Mastitis
- Altmelkende Kühe
- Altkühe

Bei der Untersuchung von Milch lassen sich in Abhängigkeit vom ermittelten SH-Wert folgende Aussagen treffen:

Tabelle 1: Ursachen für unterschiedliche SH-Werte bei Milch

1 - 3 Grad SH	= Heftige Euterentzündung, die Milch ist sehr stark rässlzig, seifenwasserartige Färbung, labunfähig!
3 - 4 Grad SH	= Euterkatharr oder Euterentzündung, Milch sehr stark rässlzig, labunfähig!
4 - 5 Grad SH	= Ziemlich stark rässlzig und labunfähig!
5 - 6 Grad SH	= Schwach rässlzig, Farbe normal, labschwach bis labunfähig
6 - 7 Grad SH	= Meist altmelke Milch!
7 - 8 Grad SH	= Normale Milch
8,5 - 9 Grad SH	= Neumelke Milch, nicht mehr biestmilchähnlich
Über 9 Grad SH	= Biestmilch, bei krankhafter Euterveränderung meist Infektion mit Gelbgalterreger

Anfangssäuerung der Kesselmilch

Nach der Zugabe der Säuerungskultur soll die Kesselmilch bis zum Einlaben je nach Käse einen definierten Säuregrad erreichen. Die Veränderungen des Säuregrades sind bei der Anfangssäuerungen minimal und können vor allem mit günstigeren pH-Metern nur schlecht kontrolliert werden. Deren Meßgenauigkeit stößt bei diesen nur sehr geringen Veränderungen an technische Grenzen. Hier liefert die SH-Messung wesentlich genauere Ergebnisse.

Tabelle 2: Gerinnungsarten der Milch bei unterschiedlichen SH-Werten

Quelle: Kotterer, R., Münch, S., Untersuchungsverfahren für das milchwirtschaftliche Laboratorium.

SH-Wert	Säuerungsstatus der Milch	Gerinnungsart der Milch
6,5 - 7,5	frische Milch	
7,6 - 8,5	beginnende Säuerung	feine, flockige Gerinnung
8,6 - 10,5	schwache bis vorangeschrittene Säuerung	feinflockige bis flockige Gerinnung
10,6 - 12	Kochfähigkeitsgrenze	flockige bis dickflockige Gerinnung
> 12	Kochfähigkeitsgrenze überschritten	dickflockige Gerinnung

Aktivität der Kultur

Käsereikulturen bestimmen maßgeblich den Produktionsablauf. Nur bei ausreichender Aktivität der Käsereikultur kann eine gute Qualität des Endproduktes erzielt werden. Milch- und Molkekulturen sollten vor ihrem Einsatz unbedingt auf ihren Säuregrad kontrolliert werden. Der Säuregrad von Kulturen liegt im Bereich von 25 – 55 °SH und ist von dem vorherrschenden Kulturenstämmen sowie der Bebrütungstemperatur und -dauer abhängig.

Tabelle 3: SH-Werte für ausgewählte Starterkulturen

Quellen: Agroscope, Liebefeld-Posieux; Giorgio Hösli u.a., Handbuch Alp

Kulturenart	Bebrütungsverfahren	SH-Werte
Thermophile Mischkultur	12 – 18 h bei 38 °C	48 – 55 °SH
Mesophile Mischkultur	8 – 16 h bei 32 °C	30 – 50 °SH
Molken-/Sirtenkultur für Schnittkäse	16 – 20 h bei 38 - 42 °C	30 - 32 °SH
Molken-/Sirtenkultur für Hartkäse	16 – 20 h bei 38 - 42 °C	26 - 30 °SH

Tabelle 4: Säurebildungsvermögen wichtiger mesophiler und thermophiler Milchsäurebakterien

Quelle: Agroscope, Liebefeld-Posieux

Milchsäurebakterien	Säurebildungsvermögen	Züchtungstemperatur
Lactococcus lactis ssp. lactis Lactococcus lactis ssp. cremoris Lactococcus lactis ssp. diacetylactis	< 45 °SH	30 °C
Leuconostoc mesenteroides ssp. cremoris Leuconostoc mesenteroides ssp. mesenteroides	< 25 °SH	25 °C
Streptococcus salivarius ssp. thermophilus	< 35 °SH	38 °C
Lactobacillus delbrueckii ssp. lactis	40 - 70 °SH	38 °C
Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus	55 - 70 °SH	38 °C
Lactobacillus helveticus	> 80	38 °C
Lactobacillus casei ssp. casei	< 25 °SH	38 °C

Kontrolle des Säuerungsverlaufes

Der Säuerungsverlauf kann durch die Messung des Säuregrades der Molke und des Endproduktes kontrolliert werden. Jedes Milchprodukt hat einen spezifischen Säuerungsverlauf. Weicht der Säuerungsverlauf zu stark von den produktspezifischen Zielwerten ab, ist mit Qualitätseinbußen zu rechnen.

Milchprodukt	SH-Werte
Milch	6,0 – 7,5 °SH
Schlagsahne	6,0 – 7,5 °SH
Kondensmilch	15 – 18 °SH
Sauermilch	30 – 40 °SH
Joghurt	35 – 60 °SH
Sauerrahm	25 – 35 °SH
Speisequark	70 – 90 °SH
Sauermilchquark	140 – 180 °SH
Camembert (Abtropfmolke nach 9 h)	26 – 31 °SH
Romadur (Abtropfmolke nach 5 h)	16 – 21 °SH
(Abtropfmolke nach 20 h)	100 - 110 °SH

Tabelle 5: SH-Werte ausgewählter Milchprodukte

Quellen: Alfred Töpel, Chemie und Physik der Milch, Josef Kammerlehner, Labkäsetechnologien

Was ist zu tun ?

Zu hoher bzw. zu niedriger Säuregrad der Milch

Ein zu niedriger sowie ein zu hoher Säuregrad der Milch ist ein Indiz für fehlerhafte Milch. Diese hat nicht nur schlechte Verarbeitungseigenschaften, sondern birgt auch die Gefahr, dass in ihr Krankheitserreger vorhanden sind. Auffällige Milch ist daher von der Verarbeitung auszuschließen. Fehlerhafte Säuregradproben sollten eine Überprüfung der Eutergesundheit, der Fütterung sowie der Milchlagerung nach sich ziehen.

Zu starke bzw. zu schwache Anfangssäuerung

Sowohl eine zu starke als auch eine zu schwache Anfangssäuerungen sind unerwünscht. Abweichungen bei der Anfangssäuerung führen zu einer Überprüfung der Kesselmilch und der Starterkultur (siehe Säuregrad der Milch bzw. Säuregrad der Kultur).

Zu schwacher Säuregrad der Kultur

Eine zu schwache Säuerung der Kultur weist auf Fehler bei der Kulturenherstellung (Phagenbefall, Fremdinfection, Aktivitätsverlust) hin. Bei starken Abweichungen ist die Kultur zu verwerfen und sollte durch eine Ersatzkultur (z.B. eine für den Notfall bereitgehaltene Direktstarterkultur) ersetzt werden.

Zu starke bzw. zu schwache Säuerung des Produktes oder der Molke

Die Kontrolle des SH-Wertes im Endprodukt (flüssige Milcherzeugnisse) ist ein wichtiges Kriterium für die Sicherheit und die Qualität des Produktes. Bei Abweichungen ist der Herstellungsprozess zu überprüfen. Bei zu schwacher Säuerung ist die Charge zu markieren und eine mikrobiologische Endproduktkontrolle durchzuführen.

In Käse ist die Kontrolle des SH-Wertes nicht möglich. Alternativ kann Abtropfmoche oder bebrütete Ausziehmolke kontrolliert werden. Für die Säuregradkontrolle bei Käse ist die pH-Messung wesentlich besser geeignet. Bei Abweichungen ist der Herstellungsprozess zu überprüfen. Bei zu schwacher Säuerung ist die Charge zu markieren

So wird beurteilt

Der Säuregrad wird korrekt ermittelt, wenn eine **leichte** Rosafärbung der Probe eintritt.



Definition des Säuregrades nach Soxhlet-Henkel

Der Säuregrad „SH“ bezeichnet die erforderliche Menge Natronlauge in Milliliter, die in eine flüssige Lebensmittelprobe gegeben werden muss (Titration), um den Umschlagpunkt ($\text{pH} = 8,3$) des Indikators Phenolphthalein zu erreichen.

In der Milchwirtschaft werden üblicherweise Pipetten und Büretten bezogen auf 25 ml Milch eingesetzt!!!



Die SH-Messung

Schnellmethode zur Bestimmung des Säuregrades

und eine mikrobiologische Endproduktkontrolle durchzuführen.

Grenzen, Vorteile und Unzulänglichkeiten

Die Säuregradprobe empfiehlt sich als Untersuchungsmethode bei lab schwacher Milch, zur Kontrolle der Aktivität von Milch- und Molkekulturen sowie zur Überwachung des Säuerungsverlaufes bei der Herstellung von Milchprodukten.

Vorteile

- Schnell und einfach durchzuführen
- Kostengünstige Schnellmethode
- Fehlertolerante Meßmethode (Gerätschaften sind im Gegensatz zum pH-Meter nicht fehleranfällig)
- Sensitive Meßmethode zur Bestimmung der Anfangssäuerung (Die SH-Messung zeichnet sich im Gegensatz zum pH-Meter durch eine hohe Meßgenauigkeit auch bei geringen Säuerungsveränderungen aus.)
- Ermöglicht das Erkennen von euterkranker und alter Milch.
- Ermöglicht die Aktivitätskontrolle der Kultur
- Ermöglicht das Erkennen von Säuerungsstörungen

Nachteile

- Ein Erkennen von spezifischen Mikroorganismen wie z.B. E. coli, Staph. aureus, Listeria monocytogenes und Salmonellen ist nicht möglich.
- Zur Durchführung wird ein flüssiges Medium (Milch, Kultur, Molke) benötigt. Die Kontrolle des Säuerungsverlaufes bei Käse ist nur durch die Abtropfmolke möglich.

Bezugsquellen

Unter "Bezugsquellen", "14. Laborbedarf" haben wir Ihnen Firmen, die Material für die SH-Messung anbieten, im Internet zusammengestellt: Folgende Firmen unterstützen den VHM durch Ihre Mitgliedschaft und bieten Material für SH-Messung an.

- IP Ingredients GmbH
- Grob AG
- Winkler AG
- Käsereibedarf BUNTE KUH