

# Proteolyse in verschiedenen Hart- und Halbhartkäsen:

## 1. Freie Aminosäuren

P. LAVANCHY, R. SIEBER

Eidg.Forschungsanstalt für Milchwirtschaft

3097 Liebefeld-Bern

Eingereicht am 20. September 1993

*Bei Hart- (Sbrinz, Gruyère) und Halbhartkäsen (Walliser Raclette, Appenzeller, Tilsiter aus Rohmilch) wurde der Reifungsverlauf analytisch verfolgt, indem an verschiedenen Tagen Proben erhoben wurden. Neben verschiedenen Parametern wurden auch die freien Aminosäuren untersucht. Es zeigte sich im Verlaufe der Reifung eine unterschiedliche Zunahme der freien Aminosäuren, die in diesen Käsen dominierten, zählen Glutaminsäure, Prolin, Lysin, Leucin und Valin.*

### 1. Einleitung

Die Inhaltsstoffe der Milch, als Ausgangsprodukte für den Käse, werden während der Käseherstellung und -reifung in verschiedene Substanzen umgewandelt. Neben der Milchsäuregärung, die hauptsächlich in den ersten Tagen der Reifung abläuft, sind für den Teig wie auch für die Entwicklung von Geschmack und Aroma die Veränderungen am Protein von grundlegender Bedeutung. Diese werden durch die Wirkung der verschiedenen Proteasen aus der Milch, dem Lab, den Starterkulturen, den Oberflächenorganismen und den Nicht-Starter-Bakterien verursacht (5). Dadurch wird das Kasein in Polypeptide und Oligopeptide abgebaut. Letztere werden dann durch verschiedene Peptidasen (Tri-, Dipeptidylamino-, Amino-) schliesslich zu den freien Aminosäuren gespalten, die ihrerseits weiter umgewandelt werden. Diese Veränderungen zeigen sich im Verlaufe der Käsereifung auch in der Zunahme des wasserlöslichen Stickstoffs (WLN) und des Nicht-Protein-Stickstoffs (NPN), die eng mit dem Käsearoma verbunden sind. Der Gehalt an freien und gesamten Aminosäuren im reifen Käse wurden von verschiedenen Autoren bereits ermittelt (3, 6, 9, 26, 27, siehe auch 14). Die freien Aminosäuren wurden zudem als mögliche Parameter zur Unterscheidung von Käsen mit und ohne Nachgärung herangezogen (12, 19 - 22). Auch über den Verlauf der Bildung der freien Aminosäuren während der Reifung liegen Angaben für verschiedene Käse vor. So berichteten Ritter et al. (15) über die Entwicklung von Peptiden und Aminosäuren in einem Greyerzer, Ali und Mulder (1), Laleye et al.

(10) sowie Gonzales de Llano (9) über die Entstehung von freien Aminosäuren in Edamer, Cheddar und Blauschimmelkäse. In den Untersuchungen über den Reifungsverlauf von qualitativ guten Hart- (Sbrinz (17), Gruyère (19)) und Halbhartkäsen (Walliser Raclette (16), Appenzeller (24) und Tilsiter aus Rohmilch (25)) wurde neben mikrobiologischen, chemischen, biochemischen und rheologischen Parametern auch die Entwicklung der freien Aminosäuren verfolgt. In diesen Arbeiten finden sich nur die Summe der gesamten freien Aminosäuren. Die vorliegende Arbeit soll einen Einblick über die Entstehung der einzelnen freien Aminosäuren während der Reifung dieser Hart- und Halbhartkäse gewähren.

### 2. Material und Methoden

Die Auswahl der Käse sowie die Probenahme sind in den entsprechenden Publikationen zum Reifungsverlauf von Sbrinz (17), Gruyère (19), Walliser Raclette (16), Appenzeller (24) und Tilsiter aus Rohmilch (25) beschrieben. Die Probenahme erfolgte beim Sbrinz am 1., 35., 112., 364. und 546., beim Gruyère am 8., 15., 64., 126. und 245., beim Walliser Raclette am 1., 10., 23., 58. und 130. sowie beim Appenzeller und Tilsiter aus Rohmilch am 1., 10., 25., 60. und 130. Tage. Dabei wurden für die Bestimmung der freien Aminosäuren beim Sbrinz 20, beim Gruyère 24, bei Walliser Raclette 15 sowie bei Appenzeller und Tilsiter aus Rohmilch je 16 Käse an den obenerwähnten Tagen während der Reifung ausgewählt. Bei Sbrinz und Gruyère wurden die Proben in die Zonen „unter dem Narben“ und die Zone „in der Mitte“ unterteilt. Gesamt-Stickstoff, wasserlöslicher Stickstoff und Nicht-Protein-Stickstoff wurden nach Collomb et al. (4) und die freien Aminosäuren mit Hilfe der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie bestimmt (11).

### 3. Resultate und Diskussion

Im Käse sind die Gehaltswerte der verschiedenen freien Aminosäuren nicht normal verteilt. Aus diesem Grunde werden im folgenden die Medianwerte mit

dem Minimum und dem Maximum angegeben. Es handelt sich dabei um eine Auswertung der Resultate aller untersuchten Käsen im Gegensatz zu den entsprechenden Publikationen, in denen nur Mittelwerte von Käsen mit guter Qualität publiziert wurden.

#### Verlauf der Stickstofffraktionen

Um das Bild abzurunden, werden im folgenden kurz die Resultate der Stickstofffraktionen vorgestellt. Aus den Tabellen 1 und 2 ist der Verlauf der Stickstofffraktionen WLN und NPN ersichtlich. Bei den Hartkäsen (Tabelle 1) stieg bis zum Ende der Reifung der Gehalt des WLN auf ungefähr einen Viertel des gesamten Stickstoffs an, während bei den Halbhartkäsen (Tabelle 2) dieser zwischen 40 und 50 % betrug. Im Gegensatz zu den Halbhartkäsen handelte es sich beim WLN der Hartkäse zum grössten Teil um NPN.

#### Summe der freien Aminosäuren

Die Zunahme des WLN und des NPN resultiert unter anderem aus der Bildung von freien Aminosäuren. Wie diese Stickstofffraktionen nahm auch die Summe der freien Aminosäuren im Verlaufe der Reifung zu und erreichte bei reifem Sbrinz

#### In dieser Ausgabe

P. LAVANCHY und R. SIEBER  
**Proteolyse in verschiedenen Hart- und Halbhartkäsen: 1. Freie Aminosäuren**

Seiten 59 – 64

P. LAVANCHY und R. SIEBER  
**Proteolyse in verschiedenen Hart- und Halbhartkäsen: 2. Amine**

Seiten 65 – 68

#### Buchbesprechungen

Seiten 69 bis 71

und Gruyère mehr als 40 g/kg (Tabelle 1) und bei den reifen Halbhartkäsen mehr als 20 g/kg (Tabelle 2).

#### Freie Aminosäuren

In den untersuchten Käsen zeigten die einzelnen freien Aminosäuren eine unterschiedliche Zunahme im Verlaufe der Proteolyse, was auf die unterschiedliche Aktivität der im Käse vorhandenen Proteinasen und Peptidasen wie auf die verschiedenen Reifungsbedingungen (Temperatur, Zeit, Wasser) zurückzuführen ist. Dabei ist das freie Aminosäuremuster zwischen den beiden Hartkäsen sowie zwischen den drei Halbhartkäsen ähnlich (Tabellen 3-7).

Bereits am ersten Tage liessen sich Anteile von praktisch sämtlichen (gebundenen) Aminosäuren in freier Form nachweisen. Ihre Konzentration nahm im Verlaufe der Reifung kontinuierlich zu, scheint also nicht erst nach dem ersten Monat stark anzusteigen wie dies Ritter et al. (15) bei Gruyère feststellten. Nicht oder nur in einzelnen Proben vorhanden waren in sämtlichen Käsen Cystin,  $\alpha$ -Amino- und  $\beta$ -Aminobuttersäure.  $\alpha$ -Aminobuttersäure fand sich nur in Raclette, Appenzeller und Tilsiter (Tabellen 5-7). Beim Sbrinz (Tabelle 3) und beim Gruyère (Tabelle 4), bei denen die Konzentrationen der freien Aminosäuren in der Mitte und unter dem Narben bestimmt wurden, zeigte sich anfänglich eine stärkere Bildung der freien Aminosäuren unter dem Narben. Im Verlaufe der Reifung glichen sich die Konzentrationen in der Mitte und unter dem Narben teilweise an. Auch Ritter et al. (15) hatten in 130 Tage altem Greyerzer ebenfalls  $\alpha$ -Aminobuttersäure nicht festgestellt, wohl aber Citrullin. Mit wenigen Ausnahmen wie dem Arginin in sämtlichen untersuchten Käsen, der  $\gamma$ -Aminobuttersäure in Sbrinz, Gruyère, Appenzeller, Tilsiter, dem Glutamin und Ornithin in Gruyère, Serin in Appenzeller und Tilsiter (Tabellen 3-7) stieg die Konzentration der freien Aminosäuren bis zum letzten Tag der Untersuchungsperiode stetig an. Bei allen untersuchten Käsen dominierten quantitativ die gleichen fünf Aminosäuren Glutaminsäure, Prolin, Lysin, Leucin und Valin. Diese Reihenfolge trifft für Sbrinz (Tabelle 3) und Gruyère (Tabelle 4) in der Mitte zu, während bei diesen beiden Käsen unter dem Narben mehr Lysin als Prolin gebildet wurde. Nach Ritter et al. (15) war in 180 Tage altem Gruyère die Reihenfolge: Glutaminsäure, Lysin, Leucin, Prolin und Valin, während in 130 Tage altem Käse Glutaminsäure vor Leucin, Lysin, Prolin, Asparagin und Valin lag. Im gleichen Alter waren bei den hier untersuchten Gruyère (Tabelle 4) diese freien Aminosäuren in höheren Konzen-

trationen vorhanden und zudem in einer anderen Reihenfolge: Glutaminsäure, Prolin, Leucin, Lysin und Valin. Beim Raclette (Tabelle 5) waren Leucin und Glutaminsäure in gleichen Konzentrationen nachweisbar, dann folgte Lysin vor Prolin. In den Untersuchungen von Gallmann et al. (8) an Raclette aus roher und pasteurisierter Milch dominierte Leucin als freie Aminosäure, dann folgten Lysin und Glutaminsäure. Bei Appenzeller (Tabelle 6) und Tilsiter (Tabelle 7) lag mengenmässig Glutaminsäure deutlich vor dem Leucin, das etwa gleiche Konzentrationen wie Lysin und Prolin aufwies.

Auch in anderen Käsen wie Edamer (1), Cheddar (10) und Bauschimmekäse (9) war die Glutaminsäure diejenige freie Aminosäure, die dominierte. Dagegen traf dies in der Untersuchung von Zollikofer und Schmid (27) nur für Emmentaler und vollfetten Appenzeller zu, nicht aber für Sbrinz, Gruyère und Glarner Alpkäse, bei denen Lysin oder Prolin vor Glutaminsäure lagen.

#### 4. Schlussfolgerung

Die Resultate der untersuchten Käse zeigten in bezug auf die freien Aminosäuren eine grosse Variationsbreite innerhalb der einzelnen Sorte, wobei sich das Aminosäuremuster der beiden Hart- sowie der drei Halbhartkäse sehr ähnlich war. Dies erstaunt wenig, da diese Hart- und Halbhartkäse aus roher Milch hergestellt und bei den Halbhartkäsen eine tie-

fe Brenntemperatur (minimale Temperatur zwischen 38 und 42 °C) angewendet wird. Zudem weisen sie eine unterschiedliche Reifungsdauer auf (13). Im Verlaufe der Reifung entsteht eine Vielzahl verschiedenster freier Aminosäuren. Die dominierendste freie Aminosäure ist bei vier der hier untersuchten Käsen - die einzige

Tabelle 1. Stickstofffraktionen in Sbrinz (N=20) und Gruyère (N=24) im Verlaufe der Reifung (Mi=Mitte, uN=unter dem Narben; Median, Minimum, Maximum)

Tag	Total Stickstoff	Wasserlöslicher Stickstoff	Nicht-Protein-Stickstoff	Summe der freien Aminosäuren	
					mol/kg
Sbrinz	1	3,06	0,11	0,05	1,12
		2,90; 3,27	0,07; 0,16	0,01; 0,09	0,69; 2,78
	35	3,07	0,32	0,14	4,48
		2,91; 3,27	0,22; 0,51	0,09; 0,20	2,90; 14,78
	112	3,18	0,33	0,14	6,77
		3,03; 3,34	0,22; 0,47	0,08; 0,22	3,00; 13,48
	364	3,16	0,57	0,26	13,44
		3,03; 3,29	0,44; 0,68	0,19; 0,49	7,47; 32,15
	546	3,28	0,55	0,25	14,81
		3,05; 3,36	0,41; 0,75	0,19; 0,46	10,33; 34,88
		3,24	0,77	0,47	30,05
		3,02; 3,45	0,52; 0,99	0,38; 0,73	21,72; 61,97
Gruyère	8	2,89	0,24	0,12	4,06
		2,77; 3,03	0,17; 0,37	0,10; 0,21	1,12; 8,93
	15	2,97	0,23	0,12	4,10
		2,84; 3,10	0,18; 0,30	0,10; 0,18	1,58; 7,07
	64	2,89	0,29	0,15	6,77
		2,67; 3,01	0,22; 0,32	0,10; 0,23	2,89; 10,70
	126	2,94	0,26	0,14	6,45
		2,77; 3,07	0,21; 0,32	0,12; 0,19	2,47; 10,01
	245	2,91	0,56	0,32	20,88
		2,73; 3,15	0,49; 0,64	0,28; 0,49	11,34; 33,96
		2,92	0,67	0,31	21,35
		2,75; 3,02	0,49; 0,79	0,28; 0,46	11,34; 37,39
	2,94	0,71	0,47	35,20	
	2,74; 3,06	0,60; 0,87	0,27; 0,70	11,05; 61,03	
	2,94	0,72	0,46	35,86	
	2,72; 3,05	0,62; 0,88	0,30; 0,67	9,77; 57,90	
	2,92	0,86	0,58	54,82	
	2,67; 3,04	0,78; 1,10	0,51; 0,91	30,76; 74,72	
	2,91	0,85	0,62	52,47	
	2,71; 3,06	0,73; 1,00	0,47; 0,88	39,37; 71,10	

Tabelle 2. Stickstofffraktionen in Walliser Raclette (N=15), Appenzeller (16), Tilsiter aus Rohmilch (N=16) im Verlaufe der Reifung (Median, Minimum, Maximum)

Tag	Total Stickstoff	Wasserlöslicher Stickstoff	Nicht-Protein-Stickstoff	Summe der freien Aminosäuren		
					mol/kg	mol/kg
Walliser Raclette	1	2,63	0,15	0,06	1,38	
		2,39; 2,76	0,11; 0,40	0,04; 0,14	0,69; 3,95	
	9	2,69	0,31	0,10	2,35	
		2,40; 2,76	0,22; 0,62	0,07; 0,17	1,53; 6,08	
	23	2,64	0,59	0,15	4,10	
		2,40; 2,72	0,38; 0,91	0,12; 0,19	2,45; 8,31	
	58	2,69	1,15	0,27	10,03	
		2,48; 2,75	0,71; 1,93	0,20; 0,32	4,52; 13,58	
	130	2,60	1,21	0,43	21,87	
		2,49; 2,86	0,59; 2,15	0,33; 0,74	12,48; 44,49	
	Appenzeller	1	2,79	0,32	0,09	1,72
			2,68; 2,86	0,14; 0,40	0,06; 0,10	1,20; 3,29
10		2,80	0,43	0,14	3,01	
		2,65; 2,86	0,31; 0,56	0,10; 0,16	2,04; 5,33	
25		2,78	0,62	0,20	4,87	
		2,62; 2,88	0,38; 0,69	0,15; 0,24	3,27; 5,51	
60		2,79	0,83	0,34	10,45	
		2,70; 2,88	0,75; 0,96	0,28; 0,45	6,25; 21,13	
130		2,79	1,04	0,56	26,91	
		2,61; 2,86	0,89; 1,29	0,44; 0,80	12,18; 41,87	
Tilsiter		1	2,87	0,29	0,07	1,71
			2,73; 2,95	0,14; 0,41	0,06; 0,09	1,07; 2,18
	10	2,88	0,37	0,12	2,90	
		2,78; 3,01	0,29; 0,56	0,11; 0,16	2,13; 4,06	
	25	2,88	0,54	0,19	4,30	
		2,78; 2,98	0,37; 0,75	0,14; 0,24	3,21; 4,50	
	60	2,91	0,88	0,34	13,35	
		2,81; 3,05	0,77; 1,00	0,27; 0,41	8,08; 20,85	
	130	2,90	1,14	0,50	26,83	
		2,73; 3,02	0,99; 1,27	0,47; 0,69	16,25; 35,53	

Ausnahme bildete der Walliser Raclette - die Glutaminsäure. Diese wurde neben dem OPA-Amino-N bereits als ein Parameter für eine schnelle und empfindliche Abschätzung des Proteolysegrades ohne hochentwickelte komplizierte Apparaturen vorgeschlagen (7). Neben der Glutaminsäure werden als freie Aminosäuren in bedeutenden Konzentrationen Leucin, Lysin, Prolin und Valin gebildet. Daneben existieren in Käse auch Aminosäuren wie Ornithin, Citrullin,  $\alpha$ -Aminobuttersäure und  $\beta$ -Aminoisobuttersäure in freier Form, die nicht Bestandteile des Milchproteins sind.

Die Bedeutung der freien Aminosäuren für das Endprodukt Käse liegt in ihrem Beitrag zum Aroma. So ist der Geschmack der einzelnen Aminosäuren durch eine dominante Ausprägung charakterisiert wie süss (Alanin, Glycin, Prolin, Serin u.a.), bitter (Arginin, Phenylalanin, Histidin, Valin, Tryptophan u.a.) oder sauer (Glutamin und Asparaginsäure) (2). Sie tragen wesentlich zum Grundgeschmack von Käse bei. Daneben sind die freien Aminosäuren auch Ausgangssubstanzen für eine Reihe weiterer Reaktionen, bei denen CO<sub>2</sub> und Ammoniak entstehen können. Je nach Reaktionstyp werden aus ihnen Fettsäuren, Oxysäuren, Ketosäuren, aliphatische und aromatische Amine gebildet. Die Aminosäuren können zudem einer Transaminierung unterworfen sein (14).

#### 5. Literaturverzeichnis

- ALI, L.A.M., MULDER, H.: Taste and flavour-forming compounds in cheese. The amino acid content of Edam cheese. *Neth. Milk Dairy J.* **15**, 377-391 (1961)
- BLOCK, R.J.: Some amino acids, peptides and amines in milk, concentrated milks and cheese. *J. Dairy Sci.* **34**, 2-10 (1951)
- BIRCH, G.G., KEMP, S.E.: Apparent specific volumes and tastes of amino acids. *Chem. Senses* **14**, 249-258 (1989)
- COLLOMB, M., SPAHNI-REY, M., STEIGER, G.: Dosage de la teneur en azote selon Kjeldahl de produits laitiers et de certaines de leurs fractions azotées à l'aide d'un système automatisé. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **81**, 499-509 (1990)
- FOX, P.F.: Proteolysis during cheese manufacture and ripening. *J. Dairy Sci.* **72**, 1379-1400 (1989)
- FLÜCKIGER, E., SCHILT, P., LOWE, A.: Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung in der Schweiz hergestellter konsumreifer Weichkäse. *Schweiz. Landwirt. Forsch.* **11**, 13-26 (1972)
- FRITSCH, R.J., MARTENS, F., BELITZ, H.-D.: Monitoring Cheddar cheese ripening by chemical indices of proteolysis. 1. Determination of free glutamic acid, soluble nitrogen, and liberated amino groups. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **194**, 330-336 (1992)
- GALLMANN, P., SCHÄR, H., PUHAN, Z.: Einfluss der Verarbeitung roher bzw. pasteurisierter Milch auf die Qualität von Raclette-Käse. *Schweiz. Milch. Forsch.* **12**, 23-29 (1983)
- GONZALES de LLANO, D., POLO, M.C., RAMOS, M., MARTIN-ALVAREZ, P.: Free and total amino acids in the non-protein fraction of an artisan blue cheese during ripening. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **193**, 529-532 (1991)

Tabelle 3. Freie Aminosäuren in Sbrinz im Verlaufe der Reifung (N=20; Median, Minimum, Maximum; Mi=Mitte, uN=unter dem Narben; mmol/kg)

Aminosäure	Zone	Reifungsalter in Tagen				
		1	35	112	364	546
Phosphoserin	Mi	0,26	1,00	3,11	7,10	7,81
	uN	0,15; 0,83	0,56; 2,23	2,33; 5,86	4,36; 9,40	0,10; 9,95
Asparaginsäure	Mi	0,24	0,51	1,69	3,00	4,96
	uN	0,12; 0,93	0,23; 3,05	0,61; 7,19	1,17; 18,34	2,47; 23,19
Threonin	Mi	0,15	0,86	3,02	7,68	10,49
	uN	0,06; 0,83	0,56; 3,65	1,50; 7,72	5,19; 14,95	8,19; 16,68
Serin	Mi	0,21	0,80	2,38	6,32	10,11
	uN	0,11; 0,44	0,48; 3,85	1,27; 7,40	3,48; 17,67	6,74; 23,01
Asparagin	Mi	0,10	1,29	4,74	8,12	11,36
	uN	0,03; 0,52	0,64; 3,33	2,12; 8,26	2,21; 13,67	3,34; 15,79
Glutaminsäure	Mi	0,97	4,09	14,22	35,38	49,05
	uN	0,47; 3,71	2,21; 18,51	7,23; 39,32	23,09; 78,89	37,02; 91,08
Glutamin	Mi	0,20	0,77	1,94	2,39	2,85
	uN	0,10; 0,90	0,43; 4,07	0,81; 6,65	0,82; 5,97	0,98; 5,07
Prolin	Mi	1,21	2,80	6,77	26,04	36,15
	uN	0,84; 2,40	1,46; 12,22	3,63; 28,76	14,89; 52,75	21,32; 61,46
Glycin	Mi	0,40	0,90	4,12	9,90	33,07
	uN	0,18; 0,73	0,61; 3,54	1,63; 8,04	6,21; 16,82	10,07; 18,74
Alanin	Mi	0,61	1,38	3,41	7,47	10,41
	uN	0,34; 2,99	0,95; 6,61	2,04; 9,20	5,33; 16,45	8,26; 17,76
Citrullin	Mi	0,21	0,36	1,48	5,92	8,32
	uN	0; 0,34	0,26; 0,95	0,56; 4,07	3,59; 10,09	5,98; 11,26
$\alpha$ -Aminobuttersäure	Mi	0	0	0	0	0
	uN	0; 0	0; 0	0; 0,85	0; 0,98	0; 0
Valin	Mi	0,56	2,27	7,81	18,57	26,10
	uN	0,35; 0,99	1,53; 7,49	3,71; 13,44	12,41; 38,07	18,69; 42,25
Methionin	Mi	0,09	0,72	1,95	4,71	6,62
	uN	0,03; 0,35	0,37; 2,30	1,11; 5,48	3,45; 9,89	5,05; 10,79
Isoleucin	Mi	0,29	0,93	2,29	4,94	6,60
	uN	0,11; 0,58	0,49; 2,04	1,59; 5,83	3,91; 9,41	5,16; 9,64
Leucin	Mi	0,81	4,50	13,69	26,52	33,58
	uN	0,52; 1,68	2,72; 12,67	7,60; 26,95	21,04; 43,69	28,72; 47,58
Tyrosin	Mi	0,21	0,90	2,22	4,67	5,84
	uN	0,11; 0,40	0,61; 1,92	1,38; 4,27	3,33; 8,26	4,62; 9,34
Phenylalanin	Mi	0,38	2,05	5,41	10,39	14,70
	uN	0,27; 0,55	1,33; 4,17	2,93; 10,33	7,98; 19,49	11,67; 20,82
$\gamma$ -Aminobuttersäure	Mi	0,16	0,06	0,59	1,50	2,28
	uN	0; 0,34	0; 0,37	0; 2,43	0; 5,23	0; 5,74
Ornithin	Mi	0,26	2,34	4,72	5,25	5,67
	uN	0,02; 0,69	0; 4,55	1,28; 6,79	2,03; 8,65	3,19; 7,34
Lysin	Mi	1,05	3,46	9,68	24,29	34,95
	uN	0,61; 2,59	2,11; 11,08	5,83; 25,98	16,34; 49,33	24,41; 52,71
Histidin	Mi	0,24	0,53	1,89	5,72	8,69
	uN	0,15; 0,56	0,29; 2,61	0,72; 5,88	2,73; 11,70	4,35; 12,33
Arginin	Mi	0,05	0,17	0,39	0,67	0,40
	uN	0,02; 1,02	0; 2,40	0; 6,64	0; 8,71	0; 3,54

- 10 LALEYE, L.C., SIMARD, R.E., GOSSELIN, C., LEE, B.H., GIROUX, R.N.: Assessment of Cheddar cheese quality by chromatographic analysis of free amino acids and biogenic amines. *J.Food Sci.* **52**, 303-307 (1987)
- 11 LAVANCHY, P., BÜHLMANN, C.: Valeurs normales de certains paramètres importants du métabolisme pour des fromages fabriqués en Suisse. *Schweiz.Milchw.Forschung* **12**, 3-12 (1983)
- 12 LAVANCHY, P., BÜHLMANN, C., BLANC, B.: Vergleichende Untersuchungen in Emmentalerkäsen mit und ohne Nachgärung. II. Aminosäuren. *Schweiz.Milchw.Forschung* **9**, 9-14 (1979)
- 13 NN: Verordnung über die Bezeichnungen von Schweizer Käse vom 10. Dezember 1981 (SR 817.141). Eidg.Drucksachen- und Materialzentrale, Bern (1981)
- 14 RITTER, W.: D. Eigenschaften der Käse. IV: Chemische Vorgänge bei der Käsereifung. *Handbuch der Lebensmittelchemie Band III*, 688-750 (1968)
- 15 RITTER, W., SCHILT, P., LOWE, A.: Untersuchungen über die Entwicklung von Peptiden und Aminosäuren im Käse. *XVII.Int.Milchw.Kongr. D*, 269-274 (1966)
- 16 SCHÄR, H., GLÄTTLI, H., NICK, B., SIEBER, R., STEIGER, G.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf guter Walliser Raclettekäse. *Schweiz.Milchw.Forschung* **21**, 63-69 (1992)
- 17 SOLLBERGER, H., GLÄTTLI, H., NICK, B., RÜEGG, M., SIEBER, R., STEIGER, G.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf guter Sbrinzkäse. *Schweiz.Milchw.Forschung* **20**, 63-69 (1991)
- 18 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., NICK, B.: Vergleichende Untersuchungen von Käsen mit und ohne Nachgärung. III. Bakteriologische und enzymatische Untersuchungen. *Schweiz.Milchw.Forschung* **8**, 19-26 (1979)
- 19 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., STEIGER, G., FLÜCKIGER, E., BÜHLMANN, C., LAVANCHY, P., NICK, B.: Vergleichende Untersuchungen von Greyerzern mit und ohne Nachgärung. I. Bakteriologische, biochemische, chemische und rheologische Untersuchungen. *Schweiz.Milchw.Forschung* **9**, 19-27 (1980)
- 20 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., STEIGER, G., FLÜCKIGER, E., BÜHLMANN, C., LAVANCHY, P., NICK, B., SCHNIDER, J.: Vergleichende Untersuchungen von Sbrinzkäsen mit und ohne Nachgärung. I. Bakteriologische, biochemische, chemische und rheologische Untersuchungen. *Schweiz.Milchw.Forschung* **10**, 3-11 (1981)
- 21 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., STEIGER, G., FLÜCKIGER, E., BÜHLMANN, C., LAVANCHY, P., NICK, B., SCHNIDER, J., RENTSCH, F.: Vergleichende Untersuchungen von Appenzellerkäsen mit und ohne Nachgärung (bakteriologische, biochemische, chemische und rheologische Analysen). *Schweiz.Milchw.Forschung* **10**, 51-58 (1981)
- 22 STEFFEN, C., GLÄTTLI, H., STEIGER, G., FLÜCKIGER, E., RÜEGG, M., BÜHLMANN, C., LAVANCHY, P., NICK, B., SCHNIDER, J., RENTSCH, F.: Vergleichende Untersuchungen

Tabelle 4. Freie Aminosäuren in Gruyère im Verlaufe der Reifung (N=24; Median, Minimum, Maximum; Mi=Mitte, uN=unter dem Narben; mmol/kg)

Aminosäure	Zone	Reifungsalter in Tagen				
		8	15	64	126	245
Phosphoserin	Mi	0,65	1,03	4,11	5,12	6,68
	uN	0; 2,0	0; 3,33	0,99; 8,26	2,37; 8,48	0,45; 9,75
Asparaginsäure	Mi	0,65	1,03	3,95	5,31	6,47
	uN	0; 1,66	0; 2,55	2,90; 5,95	1,74; 8,53	0,15; 9,45
Threonin	Mi	0,58	0,82	2,34	4,88	8,42
	uN	0,17; 2,01	0,34; 2,35	0,55; 6,33	1,75; 11,69	1,25; 17,62
Serin	Mi	0,18; 2,24	0,35; 1,85	0,44; 7,60	2,17; 11,92	1,54; 14,89
	uN	0,86	1,50	4,38	8,46	12,36
Alanin	Mi	0,21; 2,23	0,58; 2,88	2,38; 8,93	1,98; 15,76	7,28; 15,73
	uN	0,94	1,50	5,05	7,82	10,22
Asparagin	Mi	0,27; 1,69	0,81; 2,33	2,43; 7,89	1,92; 13,25	7,32; 13,50
	uN	0,95	1,54	4,07	7,88	13,02
Glutaminsäure	Mi	0,15; 2,70	0,80; 3,34	1,92; 8,22	1,65; 18,69	7,02; 23,73
	uN	1,00	1,44	4,50	7,77	10,30
Glutamin	Mi	0,27; 1,91	0,56; 2,48	2,08; 7,92	1,40; 15,70	8,16; 20,19
	uN	0,80	1,64	6,96	11,62	13,47
Prolin	Mi	0,11; 2,01	0,84; 3,33	4,30; 13,08	4,04; 17,67	6,62; 18,97
	uN	0,85	1,62	6,64	11,09	11,25
Glycin	Mi	0,15; 1,72	0,56; 2,89	3,92; 10,74	3,59; 15,24	4,91; 15,21
	uN	3,95	8,08	22,92	46,59	78,26
Valin	Mi	1,48; 8,16	2,40; 12,31	11,96; 45,56	7,63; 80,26	42,91; 107
	uN	3,05	5,41	25,93	48,60	77,04
Isoleucin	Mi	0,78; 8,15	2,15; 11,02	15,11; 76,80	6,90; 78,57	56,92; 106
	uN	1,15	1,92	5,26	6,99	6,52
Leucin	Mi	0,21; 3,78	0,72; 4,49	2,27; 10,15	2,29; 11,81	3,23; 8,06
	uN	1,28	1,92	4,54	6,70	4,50
Tyrosin	Mi	0,31; 3,07	0,72; 3,77	1,74; 8,26	1,95; 9,57	2,27; 6,73
	uN	2,45	3,73	13,63	30,64	46,28
Phenylalanin	Mi	0,84; 6,30	1,88; 8,06	5,18; 28,70	1,53; 54,09	25,03; 60,35
	uN	2,73	3,96	14,51	28,31	40,63
α-Aminobuttersäure	Mi	1,40; 4,68	1,71; 8,45	3,63; 33,75	1,34; 44,95	31,65; 57,34
	uN	0,66	1,08	4,54	8,32	12,60
Citruillin	Mi	0,27; 1,43	0,47; 2,11	2,29; 7,92	2,53; 14,02	8,06; 20,82
	uN	0,68	1,07	4,45	8,18	11,73
Alanin	Mi	0,34; 1,45	0,50; 2,15	2,17; 8,19	2,32; 14,79	8,55; 20,78
	uN	2,06	3,09	5,77	8,24	12,36
Glycin	Mi	0,84; 5,34	0,98; 6,74	3,33; 8,84	3,07; 15,31	6,91; 18,77
	uN	2,21	2,96	5,43	8,84	11,92
Serin	Mi	0,95; 5,17	0,95; 4,91	3,14; 8,19	2,84; 15,52	7,61; 18,91
	uN	0,26	0,33	1,22	3,93	8,45
α-Aminobuttersäure	Mi	0; 0,43	0; 0,63	0,26; 2,55	2,37; 8,19	4,20; 12,56
	uN	0,36	0,50	2,37	4,51	8,35
Valin	Mi	0; 0,73	0; 0,99	0; 4,12	2,14; 9,14	2,47; 11,70
	uN	0	0	0	0	0
Methionin	Mi	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0
	uN	0	0	0	0	0
Leucin	Mi	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0
	uN	1,72	2,75	8,93	17,39	27,80
Tyrosin	Mi	0,34; 3,94	1,25; 4,72	5,11; 16,66	0; 29,40	15,38; 38,70
	uN	1,77	2,80	17,51	26,46	26,46
Isoleucin	Mi	0,50; 3,01	1,02; 4,72	5,13; 16,75	6,32; 29,95	18,38; 38,21
	uN	0,63	0,99	2,82	4,81	7,63
Glycin	Mi	0,09; 1,60	0,35; 2,09	1,59; 5,55	1,80; 9,96	4,39; 11,40
	uN	0,61	0,95	3,00	4,83	7,05
Alanin	Mi	0,14; 1,11	0,32; 1,59	1,62; 5,13	1,66; 8,00	4,91; 9,93
	uN	0,91	1,40	4,70	11,12	20,49
Valin	Mi	0,24; 2,59	0,63; 3,30	2,15; 13,41	2,87; 26,72	7,92; 32,46
	uN	0,94	1,67	6,55	12,49	20,17
Leucin	Mi	0,34; 2,00	0,47; 3,14	2,68; 12,99	2,49; 24,87	12,74; 29,80
	uN	3,56	5,25	17,01	27,86	39,96
Tyrosin	Mi	0,82; 8,45	2,56; 9,32	10,51; 37,93	14,01; 46,11	28,95; 49,56
	uN	3,56	5,08	17,24	29,12	37,32
Phenylalanin	Mi	1,08; 7,14	2,23; 8,55	11,32; 38,01	12,62; 46,46	28,24; 49,91
	uN	0,79	1,00	2,82	5,68	9,06
Alanin	Mi	0,08; 1,79	0,41; 2,06	1,72; 6,03	2,59; 9,70	3,46; 38,35
	uN	0,83	1,15	3,13	5,59	8,03
Glycin	Mi	0,14; 1,51	0,31; 1,91	2,11; 6,01	2,14; 10,61	5,46; 39,19
	uN	1,21	1,81	6,16	10,88	16,94
Serin	Mi	0,28; 2,20	0,98; 2,79	3,81; 10,15	5,26; 18,25	10,42; 23,42
	uN	1,21	1,88	6,36	11,84	15,63
α-Aminobuttersäure	Mi	0,37; 2,01	0,73; 2,84	3,98; 11,12	4,75; 18,57	13,98; 22,17
	uN	0,34	0,40	0,91	1,58	2,85
Valin	Mi	0,02; 3,46	0; 5,13	0; 12,34	0; 14,37	0; 11,67
	uN	1,17	1,44	1,38	1,41	2,58
Methionin	Mi	0,08; 7,54	0,05; 8,88	0; 9,29	0; 12,25	0; 10,67
	uN	1,06	1,79	4,53	8,94	5,54
Leucin	Mi	0,05; 2,03	0,03; 3,14	0,35; 8,04	2,46; 11,70	3,77; 11,43
	uN	1,01	1,46	3,64	5,25	4,67
Tyrosin	Mi	0,06; 2,53	0,08; 3,17	0,26; 7,86	2,32; 10,73	3,65; 10,12
	uN	3,70	6,88	18,32	26,35	41,12
Alanin	Mi	0,84; 7,60	2,23; 9,00	7,71; 41,03	8,91; 48,78	21,65; 63,52
	uN	3,96	6,15	16,26	27,19	41,18
Histidin	Mi	1,34; 6,13	2,08; 10,32	7,98; 39,40	8,10; 49,47	29,07; 64,42
	uN	0,68	0,99	3,51	7,83	11,00
Arginin	Mi	0,20; 1,34	0,43; 1,91	1,53; 8,29	0; 13,57	5,02; 14,86
	uN	0,68	1,08	4,19	7,68	10,48
Glycin	Mi	0; 1,37	0,40; 2,03	1,91; 8,84	1,65; 12,96	7,10; 13,64
	uN	0,26	0,35	0,33	0,78	1,21
Alanin	Mi	0,02; 1,86	0,05; 2,41	0,06; 6,16	0,50; 8,10	0,55; 1,75
	uN	0,18	0,15	0,41	0,65	0,58
Glycin	Mi	0,02; 2,14	0,08; 2,37	0,09; 5,84	0,27; 8,10	0,43; 0,73
	uN					

- von Rohmilchtilsterkäsen mit und ohne Nachgärung. *Schweiz.Milchw.Forschung* **11**, 51-61 (1982)
- 23 STEFFEN, C., RENTSCH, F., NICK, B., STEIGER, G., SIEBER, R., GLÄTTLI, H., EBERHARD, P.: Reifungsverlauf in qualitativ gutem Gruyère. *Landwirtschaft Schweiz* **5**, 209-215 (1992)
- 24 STEFFEN, C., SCHÄR, H., EBERHARD, P., GLÄTTLI, H., NICK, B., RENTSCH, F., STEIGER, G., SIEBER, R.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf von qualitativ gutem Käse: Appenzeller. *Schweiz.Milchw.Forschung* **22**, 39-45 (1993)
- 25 STEFFEN, C., SCHÄR, H., EBERHARD, P., GLÄTTLI, H., NICK, B., RENTSCH, F., STEIGER, G., SIEBER, R.: Untersuchungen über den Reifungsverlauf von qualitativ gutem Käse: Tilsiter aus Rohmilch. *Schweiz.Milchw.Forschung* **22**, 46-51 (1993)
- 26 VUYST, A.de, VERVACK, W., VANBELLE M., FOULON, M.: La composition en acides aminés de quelques fromages courants. *Lait* **53**, 625 - 635 (1973)
- 27 ZOLLIKOFER, E., SCHMID, A.: Der Gehalt an freien Aminosäuren in einigen schweizerischen Hartkäsesorten. *XIV.Int.Milchw.Kongr.* **2**, 663-669 (1956)

Tabelle 5. Freie Aminosäuren in Walliser Raclette im Verlaufe der Reifung (N=15; Median, Minimum, Maximum; mmol/kg)

Aminosäure	Reifungsalter in Tagen				
	1	10	23	58	130
Phosphoserin	0,37	0,66	1,11	2,43	4,76
Asparaginsäure	0,18; 0,66	0,37; 1,80	0,80; 1,88	1,53; 3,20	3,20; 8,26
Threonin	0,08; 0,98	0,05; 1,08	0,29; 0,85	0,79; 2,56	1,10; 7,98
Serin	0,03; 0,63	0,11; 1,13	0,32; 1,14	0,68; 2,40	1,46; 5,23
Asparagin	0,21; 0,85	0,20; 1,30	0,11; 1,08	0,20; 0,81	0,38; 1,18
Glutaminsäure	0,05; 0,75	0,26; 1,92	0,83; 2,30	1,42; 5,71	2,50; 7,13
Glutamin	1,19	0,52	1,02	4,99	28,55
Prolin	0,58; 4,14	0,31; 2,66	0,49; 6,55	2,20; 11,28	6,59; 64,04
Glycin	0,40	0,69	1,16	2,18	2,73
Alanin	0,20; 0,80	0,44; 1,89	0,73; 1,95	0,79; 3,86	0,78; 4,29
Citruillin	1,36	1,82	2,29	6,04	16,01
α-Aminobuttersäure	0,84; 3,34	0,96; 5,14	1,46; 3,48	2,61; 10,93	9,87; 33,39
Valin	0,32	0,60	0,82	2,09	2,82
Methionin	0,12; 0,99	0,29; 1,05	0,61; 1,07	0,99; 3,71	3,04; 11,40
Leucin	0,37	0,60	1,07	2,21	4,85
Tyrosin	0,17; 1,71	0,49; 2,70	0,73; 3,36	1,34; 3,49	3,49; 10,86
Phenylalanin	0,12	0,27	0,47	0,60	1,65
α-Aminobuttersäure	0,05; 0,40	0,15; 1,50	0,18; 0,98	0,12; 2,14	0,15; 5,91
Valin	0	0	0	0	0,35
Methionin	0; 0,02	0; 0,03	0; 0,06	0; 0,07	0; 0,08
Isoleucin	0,40; 1,51	0,73; 2,78	1,58; 3,30	1,98; 7,98	5,88; 27,63
Leucin	0,18	0,34	0,60	1,50	3,20
Tyrosin	0,09; 0,58	0,17; 0,84	0,37; 0,92	0,79; 2,17	2,09; 7,57
Phenylalanin	0,23	0,41	0,96	2,69	7,39
Alanin	0,08; 1,25	0,28; 1,85	0,52; 1,24	1,08; 4,20	4,04; 17,75
Valin	1,08	2,20	4,55	12,60	21,16
Leucin	0,37; 2,96	1,43; 5,87	2,78; 7,19	6,71; 16,04	13,28; 36,00
Tyrosin	0,34	0,60	0,76	1,59	1,80
Phenyl					

**Protéolyse dans différents fromages à pâte dure et semi-dure: 1. Acides aminés libres**

LAVANCHY, P., SIEBER, R.  
Schweiz.Milchw.Forschung 22, 59-64  
(1993)

Le cours de la maturation de fromages de Sbrinz, Gruyère, Raclette valaisanne, d'Appenzell et de Tilsit du lait cru a été suivi systématiquement. Des échantillons ont été prélevés les différents jours suivant la fabrication des fromages et ont été soumis à des analyses des acides aminés libres. Pendant la maturation, les acides aminés ont montré une augmentation différente. L'acide glutamique, la proline, la lysine, la leucine et la valine sont les acides aminés libres dominants.

**Proteolysis of different hard and semi-hard cheeses: 1. Free amino acids**

LAVANCHY, P., SIEBER, R.  
Schweiz.Milchw.Forschung 22, 59-64  
(1993)

The changes during the ripening of Sbrinz, Gruyère, Walliser Raclette, Appenzell and raw milk Tilsit cheeses were followed systematically. Samples were taken at different days and submitted besides other parameters to analyses of free amino acids. During the ripening the amino acids increased differently. Glutamic acid, proline, lysine, leucine and valine are the most abundant free amino acids.

---

**Fromage Käse Formaggio**  
**Appenzeller**® 

**Einzigartig würzig**