

So entstehen Peptide in reifendem Käse

Von Hans-Peter Bachmann, Ueli Bütikofer und Robert Sieber*. Während der Käseerzeugung entsteht aus den Kaseinen eine Vielzahl verschiedener Peptide mit einer unterschiedlichen Anzahl an Aminosäuren. Einige davon weisen günstige biologische Eigenschaften auf und werden als bioaktive Peptide bezeichnet.

Kuhmilch enthält in der Proteinfraction Kaseine und Molkenproteine. Bei der Käsefabrikation gehen die Kaseine in den Käse über, die Molkenproteine verbleiben in der Molke. Bei der Primärproteolyse werden die Kaseine, die aus 169 bis 209 Aminosäuren bestehen, durch Proteinasen zu grösseren Peptiden gespalten. Die wichtigen Proteinase sind Chymosin, Plasmin und die Proteinase der Rohmilchflora und der Starterkulturen. Chymosin wird bei der Herstellung von Hartkäse während des Brennens des Käsebruchs inaktiviert, die Primärproteolyse wird deshalb stark vom Plasmin geprägt. Letzteres wird zwar einerseits durch die Erhitzung der Milch inaktiviert, andererseits ist aber die Plasmin-Aktivität nach der Milcherhitzung dennoch häufig höher, weil dabei Plasminogen zu Plasmin aktiviert wird. Durch das Plasmin wird β -Kasein schneller hydrolysiert als α_{s1} -Kasein. Chymosin spaltet bevorzugt α_{s1} -Kasein.

Die Bildung von Peptiden ist deshalb sehr stark vom Brennen des Käsebruchs abhängig: In gebrannten Hartkäsen ist vermehrt mit Peptiden aus β -Kasein, in Halbhartkäsen mit solchen aus α_{s1} -Kasein zu rechnen. Falls das Chymosin beim Brennen nicht inaktiviert wird, ist der Übergang in den Käse stark pH-abhängig. Je tiefer der pH-Wert beim Abfüllen, desto höher ist der Chymosin-Gehalt im Käse.

Unterschiedliche Aktivität

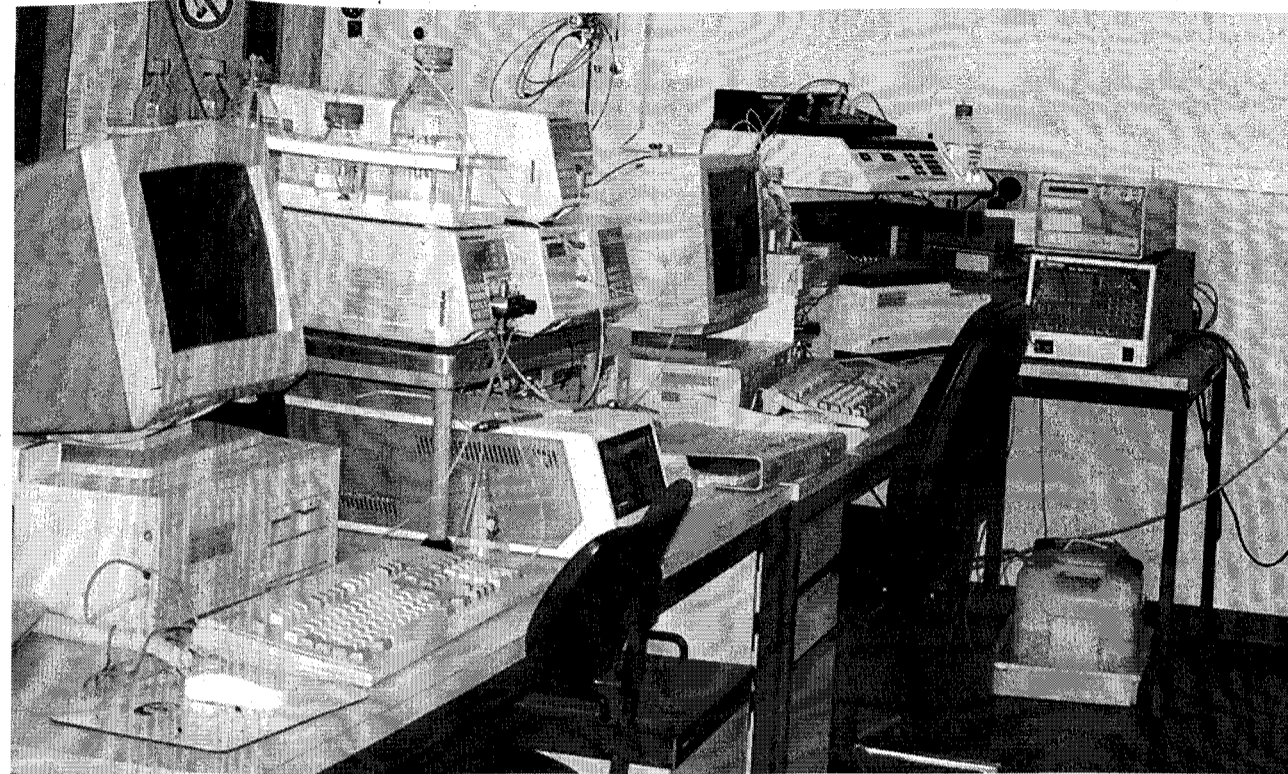
Verschiedene Keime der Rohmilchflora wie Pseudomonas oder Bacillus spp. sind starke Proteinase-Bildner. Bei den zur Käseherstellung verwendeten Starterkulturen ist die Proteinase-Aktivität sehr unterschiedlich. Bei mesophilen Kulturen ist die Aktivität eher höher als bei

thermophilen Kulturen. Unter den thermophilen Milchsäurebakterien ist die Aktivität bei Lactobacillus (L.) helveticus höher als bei den Subspezies von L. delbrueckii oder Streptococcus thermophilus.

In der Sekundärproteolyse werden die grösseren Peptide durch die Wirkung der Peptidasen schrittweise verkleinert, wobei die endständigen Aminosäuren unterschiedlich schnell abgespalten werden. Dabei werden einzelne Peptide im Käse rasch weiter abgebaut, während andere Peptide davon nicht betroffen sind oder sogar akkumuliert werden. Die Starterkulturen sind die wichtigsten Peptidase-Bildner, weshalb die Sekundärproteolyse im Käse von der eingesetzten Starterkultur beeinflusst wird.

Peptide im Emmentaler

Die gesamte Proteolyse ist stark abhängig vom Wassergehalt, pH-Wert, Salzgehalt im Käse und der Reifungszeit. Auch die Reifungstemperatur ist von grosser Bedeutung, insbesondere für die Primärproteolyse. Deshalb erstaunt es nicht, dass die Anzahl der nachgewiesenen Peptide, die sowohl aus dem wasserlöslichen wie auch wasserunlöslichen Extrakt isoliert und identifiziert werden, zwischen den verschiedenen Arbeiten in der wissenschaftlichen Literatur stark differieren können. Die durchgeführten Studien beschränkten sich mehrheitlich auf Cheddar, Blauschimmelkäse, Parmigiano-Reggiano und Grana Padano sowie Serra da Estrela und Feta. In schweizerischem Emmentaler konnten mehr als 100 wasserlösliche Peptide aufgetrennt werden, ohne dass sie genauer identifiziert werden konnten. Kürzlich wurde über das Vorkommen von Peptiden in französischem Emmentaler im Alter von 4, 13,



Im Labor werden die im Käse vorkommenden Peptide mittels HPLC aufgetrennt. (Bild: FAM)

36 und 50 Tagen berichtet. Dabei wurden 91 Peptide identifiziert, von denen die meisten vom α_{s1} - (51) und β -Kasein (28) und einige wenige vom α_{s2} - (9) und κ -Kasein (1) herkommen.

Reifungsdauer ist wichtig

Die Situation mit den Peptiden in Käse wird dadurch noch komplexer, dass die Proteolyse einen dynamischen Prozess darstellt und während einer für jeden Käse unterschiedlichen Reifungsdauer ablaufen kann. Das zeigt sich deutlich in den vorerwähnten Untersuchungen mit französischem Emmentaler sowie in einer Studie zu Grana Padano. Wurde in der ersten Studie Emmentaler im Alter von 4, 13, 36 und 50 Tagen auf das Vorkommen von Peptiden untersucht, dehnten die letzteren ihre Untersuchungen bei Grana Padano auf das Alter von 14 und 38 Monate aus. Dabei wurden im jüngeren Käse 30 von β -, 44 von α_{s1} -, 13 von α_{s2} - und 3 von κ -Kasein abstammende Peptide gefunden. Im älteren Käse handelte es sich bei 5 der 8 (β), 15 von 27 (α_{s1}), 0 von 1 (α_{s2}) und 1 von 2 (κ) noch vorhandenen Peptiden um neu entstandene Peptide. Die verschiedenen aus der Proteolyse des Kaseins stammenden Peptide prägen die Textur der Käse wesentlich.

Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass unter den in den Käsen vorhandenen Pep-

tiden auch natürlicherweise verschiedene bioaktive Peptide und deren Vorstufen vorkommen können. Unter den verschiedenen Lebensmittelproteinen sind die Milchproteine die wichtigste Quelle für bioaktive Peptide. Bei diesen handelt es sich um Abbauprodukte der Proteine mit 3 bis 20 Aminosäuren. Neben der Bildung während der Käseerzeugung durch die Wirkung der Enzyme von proteolytischen Mikroorganismen können sie sowohl aus der Hydrolyse von Kaseinen als auch von Molkenproteinen bei der Fermentation mit proteolytischen Milchsäurebakterien oder durch die Wirkung von Enzymen (Trypsin, Pepsin) im Verdauungstrakt entstehen.

Was sind bioaktive Peptide?

Peptide, die im Organismus physiologische Wirkungen ausüben, werden als bioaktive Peptide bezeichnet. Im Käse sind bioaktive Peptide mit ihren physiologischen Eigenschaften zusammengestellt. In einer aktuellen Auflistung von 52 verschiedenen bioaktiven Peptiden aus Milchproteinen stellen ACE-hemmende Peptide (ACE = Angiotensin I-Converting-Enzyme, Angiotensin-Umwandlungs-Enzym) mit ca. 30% die grösste Gruppe dar. Starterkulturen ohne hohe proteolytische Aktivität (Joghurt, Säurewecker) führten

in einer finnischen Untersuchung zu keinen bioaktiven Peptiden, doch nach der Zugabe von Trypsin oder Pepsin waren sie vorhanden. Dabei waren Kasein-Peptide aktiver als Molkenprotein-Peptide. Milchsäurebakterien mit einer höheren Proteinase-Aktivität wie z.B. L. helveticus führen zu mehr bioaktiven Peptiden. Ihre Peptidasen können aber diese Peptide auch wieder abbauen. Gemäss einem japanischen Autor ist einzig L. helveticus in der Lage, in Sauermilch blutdrucksenkende Peptide zu bilden. So ist beispielsweise auf dem finnischen Markt bereits ein Milchdrink erhältlich, der mit diesem Keim fermentiert wurde und zwei Peptide mit blutdrucksenkender Wirkung enthält.

Ein Vergleich der in französischem Emmentaler nachgewiesenen Peptide mit den bekannten aus dem Milchprotein abstammenden bioaktiven Peptiden zeigt, dass auch in Käse mit verschiedenen bioaktiven Peptiden zu rechnen ist. Im untersuchten, relativ jungen Emmentaler können die Peptide im weiteren Verlauf der Käseerzeugung abgebaut werden. Aus Vorläuferpeptiden wie den noch nicht abgebauten Kaseinen können aber auch laufend bioaktive Peptide entstehen.

*Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft (FAM), Bern-Liebelfeld.

Physiologische Eigenschaften der bioaktiven Peptide

ACE-hemmende Peptide (ACE = Angiotensin-Umwandlungs-Enzym). Hemmen die Wirkung des ACE, das an der Umwandlung des Angiotensins I ins gefässerengende (=blutdrucksteigernde) Angiotensin II beteiligt ist. Diese Peptide aktivieren gleichzeitig das inaktive, gefässerweiternde (=blutdrucksenkende) Bradykinin.

Casomorphine: Beeinflussen die Muskelbewegungen des Magen- und Darmtraktes, können die Darmpassage verlängern und dadurch Durchfall bekämpfen. Sind resistent gegenüber der Wirkung von Verdauungsenzymen, stimulieren die Hormonsekretion.

Phosphopeptide: Bilden mit Mineralstoffen, hauptsächlich Kalzium, lösliche komplexe Verbindungen, womit der Anteil an resorbierbaren Mineralstoffen steigt.

Immunstimulierende Peptide: Wirken auf das Immunsystem und unterstützen die körpereigene Abwehr.

Biotreibstoff aus Gemüse und Molke

In der Schweiz kann bereits ab 2004 ein neuartiger umweltfreundlicher Treibstoff vertrieben werden. «bEnzin5» heisst die Mischung aus 5 Prozent Ethanol und 95 Prozent Benzin.

(sda) Eine Umrüstung der Motoren auf den Biotreibstoff ist nicht nötig. alcosuisse, ein Profitcenter der Eidgenössischen Alkoholverwaltung, stellte ein entsprechendes Projekt vor, das auf den Ergebnissen zweijähriger Studien beruht. Mit dem neuen Treibstoff verringert sich nach Messungen unter anderem der ETH Lausanne der CO₂-Ausstoss um 3,9 Prozent. Messungen der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA) ergaben zudem, dass sich der Treibstoffverbrauch um 1 Prozent reduziert. Um die rasche Einrichtung einer Produktions- und Vertriebsstruktur zu begünstigen, empfehlen die Experten für den Anfang die Nutzung bereits vorhandener Überschüsse an Kartoffeln, Getreide, Rändern und Molke. Sie ergäben etwa 47 Mio.

Liter Ethanol, womit sich bereits etwa 15 Prozent des in der Schweiz verkauften Benzins durch den neuen Treibstoff ersetzen liessen. Bei zusätzlicher Nutzung weiterer Rohstoffe wie etwa Topinambur oder Holzzellulose liesse sich die Produktionskapazität verdoppeln bis verdreifachen. Dank Biotreibstoff könnten Arbeitsplätze und neue Absatzmöglichkeiten für die Landwirtschaft geschaffen werden.

Eine Vermarktung von «bEnzin5» in grossem Umfang würde nach den Berechnungen der Experten eine Anpassung des Preises auf das Niveau von 95-Oktan-Benzin gestatten. Mit Einführung einer CO₂-Steuer auf Treibstoffe würde die Preisdifferenz auf weniger als 4 Rappen pro Liter verringern.

«bEnzin5» entspricht den geltenden Normen der Schweiz und der EU. Es erfordert, anders als «diEsol10» (10% Ethanol und 90% Diesel), nur geringfügige Anpassungen der aktuellen Versorgungskette und mache keine Motoren-Umrüstung nötig.

Im Jahr 2003 soll die technische und wirtschaftliche Infrastruktur für die Einführung von «bEnzin5» zunächst auf regionaler Ebene geschaffen werden. Gespräche mit verschiedenen Industriezweigen sind im Gang, die Versuchsreihen mit Bioethanol-Treibstoff werden auf zusätzliche Fahrzeuge und weitere Unternehmen ausgedehnt. Pilotprojekte sind derzeit am Laufen. In den USA und in Schweden wird diese Treibstoffart bereits seit längerem eingesetzt.

EMPA

Bakterien-Plastik

(sda) Forscher der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt St. Gallen (EMPA) arbeiten daran, Bakterien aus der Erde und aus Kläranlagen zur Produktion von Plastik anzuregen. Diese Biopolymere sind umweltverträglich, basieren auf nachwachsenden Rohstoffen und werden nach ihrer Verwendung von Pilzen und Bakterien vollständig abgebaut. Bis heute sind gut 90 Mikroorganismen bekannt, die im Bioreaktor Biopolymere produzieren. Je nach Zuführung von Nährstoffen und Kohlenstoffsubstraten, z.B. Fettsäuren, liefern die Bakterien einen spröden, elastischen oder klebrigen Biowerkstoff. Die «massgeschneiderten» Biopolymere sollen je nach ihren Eigenschaften als Rohstoffe für medizinische Produkte wie Wundfäden, Hautersatz, Implantate oder künstliche häutliche Gefässe dienen. Auch Wegwerfartikel wie Labormaterial oder Shampoo-Flaschen sind denkbar.

In Kürze

EPFL und Nestlé

Forschung zur Sinneswahrnehmung

em./pd) Anlässlich der Tagung «Brain in Motion» legten die Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne (EPFL) und das Nestlé-Forschungszentrum in Vers-chez-les-Blanc den Grundstein für eine neuartige Zusammenarbeit zwischen Forschung und Industrie. Unterzeichnet wurde ein Vertrag zur Ko-Finanzierung einer Forschungsgruppe im Bereich der Sinneswahrnehmungen. Man will erforschen, wie das Gehirn verschiedene Sinneseindrücke gleichzeitig verarbeiten kann. Der Geschmackssinn, welcher eng an den Geruchssinn und die Wahrnehmung der Textur im Mund gebunden ist, ist sehr komplex und, anders als Hören und Sehen, bisher wenig erforscht.