

Kurzbericht

Ketosäuren und Käsearoma

Marie-Therese Fröhlich-Wyder, Michael G. Casey, Jacques-Olivier Bosset und Ueli Bütikofer,
Forschungsanstalt für Milchwirtschaft Liebefeld (FAM), CH-3003 Bern

Auskünfte: Marie-Therese Fröhlich-Wyder, E-Mail: marie-therese.froehlich@fam.admin.ch, Fax +41 (0)31 323 82 27,
Tel. +41 (0)31 323 82 23

Ketosäuren sind Stoffe, die in Mikroorganismen natürlich vorkommen. Beim Abbau von Aminosäuren spielen sie als Aminogruppen-Akzeptoren eine unentbehrliche Rolle. Im Käse können so die aus der Proteolyse freigesetzten Aminosäuren weiter abgebaut werden. Es entstehen dabei die verschiedensten Aromakomponenten. – An der FAM konnte in Käseversuchen mit Modell-Hartkäse eindeutig gezeigt werden, dass mit der Zugabe einer Ketosäure die sensorischen und analytischen Eigenschaften von Käse wesentlich beeinflusst werden. Das Aroma war immer intensiver, der Reifegrad höher und die Aminosäuren wurden vermehrt zu flüchtigen Aromakomponenten abgebaut.

Dass die Proteolyse während der Käsereifung die Textur und auch das Käsearoma wesentlich beeinflussen, ist allgemein bekannt. Deshalb wird in der Käseforschung seit langem nach Stämmen gesucht, die die Proteolyse zu beeinflussen vermögen. Mit einer stärkeren Proteolyse kann zwar die Textur gezielt beeinflusst werden, das Käsearoma jedoch nur indirekt. Der Aminosäure-Katabolismus, im Speziellen der Transaminierungsprozess, spielt für die Entwicklung des Aromas im Käse eine viel grössere Rolle. Dabei werden die Aminosäuren zu Ketosäuren abgebaut, indem die Aminogruppen auf einen Akzeptor übertragen werden (Abbildung 1). Der wichtigste Akzeptor ist die α -Ketoglutarinsäure, die Ketosäure von Glutaminsäure. Die hierbei entstehenden Abbauprodukte sind Vorläufer verschiedener Aromakomponenten von Käse. Bei diesem Transaminierungsschritt ist somit der

Glossar

Proteolyse: entspricht dem Abbau der Kaseine in Peptide und Aminosäuren während der Käsereifung.

Aminosäurekatabolismus: entspricht der Umwandlung der Aminosäuren.

Ketosäuren: können in geringer Konzentration während der Käsereifung entstehen (z.B. Pyruvat).

Die α -Ketoglutarinsäure kann im Allgemeinen nicht nachgewiesen werden.

Transaminierungsprozess: dient zur Umwandlung von Aminosäuren zu Ketosäuren.

Gehalt an α -Ketoglutarinsäure der limitierende Faktor für die Aromaentwicklung. Pyruvat, die Ketosäure von Alanin, ist ebenfalls ein Aminogruppenakzeptor. Da Pyruvat im Stoffwechsel der Mikroorganismen gebildet wird und somit zur Verfügung steht, könnte seine Rolle im Transaminierungsprozess ebenfalls von Bedeutung sein.

Versuche

Im Pilotplant der Forschungsanstalt für Milchwirtschaft wurden Modell-Hartkäse mit verschiedenen Zugabemengen der beiden Ketosäuren α -Ketoglutarinsäure (α -KGA) und Pyruvat hergestellt. Mit α -KGA wurden drei Käse hergestellt; die Zugabekonzentrationen waren die fol-

genden: 4, 8 und 12 mg/L Milch. Mit Pyruvat wurden fünf Käse hergestellt; die Zugabekonzentration war bei jedem Käse 4,5 g/L Milch. Diese Angaben wurden der Arbeit von Yvon *et al.* (1998) entnommen.

Reifungszeit und Käsearoma

Während der Reifungszeit von 3 Monaten wurde die α -KGA im Käse praktisch vollständig verbraucht. Die Käse mit Zugabe von α -KGA wurden in der Beliebtheit und in der Aromaintensität höher beurteilt als der Käse ohne Zugabe (Abbildung 2). Es besteht aber offensichtlich ein Optimum der Konzentration an α -KGA, denn die höchste Zugabemenge führte nicht zum intensivsten Aroma.

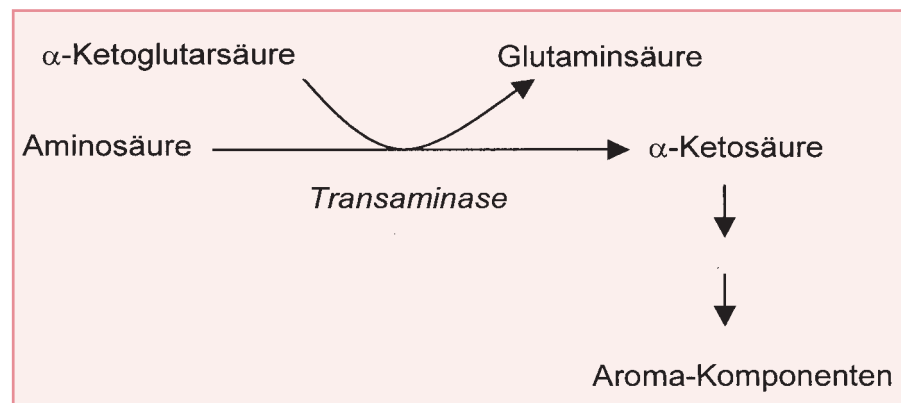


Abb. 1. Schematische Darstellung des Transaminierungsprozesses.

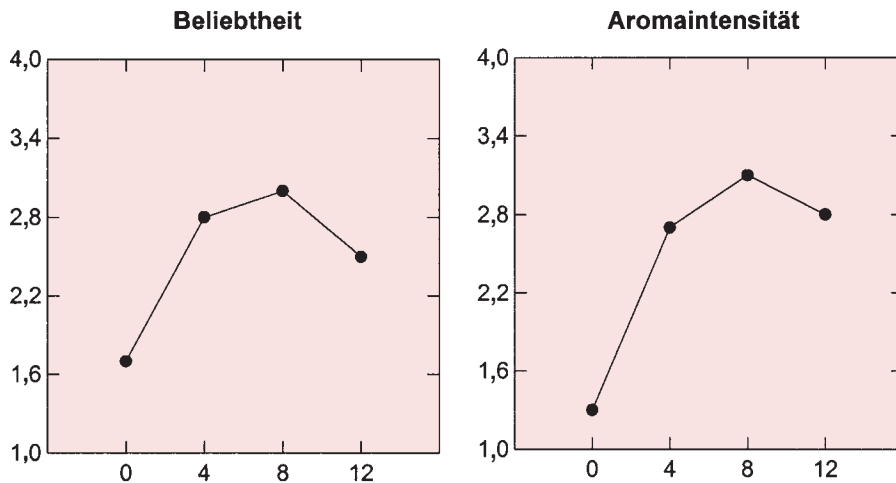


Abb. 2. Beurteilung der Beliebtheit und Aromaintensität von Modell-Hartkäse mit einer Skala von 1 – 5 (x-Achse: Zugabe α -Ketoglutar-säure in g/L Milch).

Ebenso hatte die Zugabe von Pyruvat einen Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften: Die Beliebtheit und Aromaintensität waren höher beurteilt (Tabelle 1). Im Fachpanel der FAM wurde in einer Diskussion übereinstimmend festgehalten, dass die Käse mit Pyruvat zirka 2 Monate reifer wirkten. Somit entspricht eine um einen Punkt höhere Aromaintensität einem Käse, der um einen Monat reifer ist.

Der höheren Aromaintensität ist die Teigeigenschaft entgegenzuhalten: die Käse mit Pyruvat waren insgesamt kürzer und trockener. Der Teig schien nicht dieselbe Entwicklung wie das Aroma durchgemacht zu haben. Der erste Eindruck bei der Degustation der Käse ist leicht verwirrend, weil im Gegensatz zum Aroma der Teig einen jüngeren Käse glauben macht. Dieser markante Unterschied zwischen Teig und Aroma ist darauf zurückzuführen, dass der Teig wesentliche Veränderungen durch die Proteolyse erfährt, das Aroma jedoch durch den Aminosäurenkatabolismus.

Auch analytisch konnten die Unterschiede in der Aromaentwicklung bestätigt

werden. Abbildung 3 zeigt anhand der Essigsäure ganz deutlich, dass der Stoffwechsel der fakultativ heterofermentativen Laktobazillen im Käse verstärkt wurde. Essigsäure kann auch aus dem Abbau von Alanin entstanden sein. In der Tabelle 2 sind weitere flüchtige Aromakomponenten aufgelistet, die durch die Zugabe von Pyruvat zugenommen hatten. Es handelt sich dabei um solche, die Aroma-

relevant sind. So riecht das Diacetyl, ein direktes Abbauprodukt von Pyruvat, stark nach frischer Butter. Dimethyl-disulfid riecht stark nach Zwiebel und 3-Methyl-butanal nach Käse. Letztere Komponenten stammen aus dem Aminosäurenkatabolismus. Dies sind ein paar Beispiele die verdeutlichen, dass das Käsearoma eine komplexe Mischung aus verschiedenen Komponenten darstellt. Aus Tabelle 3 kann man entnehmen, dass gleichzeitig die entsprechenden Vorläufer-Aminosäuren abgenommen haben. Diese Abnahme ist direkt auf den Transaminierungsprozess zurückzuführen. Gerade das Beispiel von Diacetyl zeigt jedoch, dass Pyruvat nicht ein reiner Aminogruppen-Akzeptor ist wie die α -KGA, sondern selber auch durch die im Käse vorhandenen Mikroorganismen metabolisiert wird.

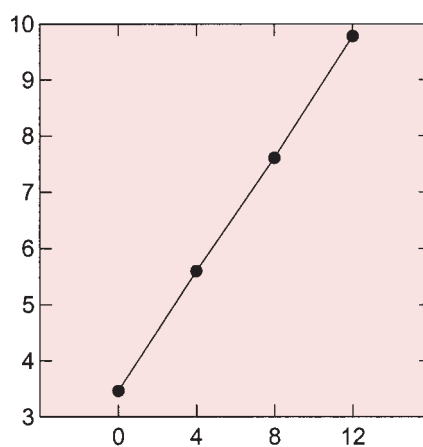


Abb. 3. Essigsäure in mmol/kg in Modell-Hartkäse (x-Achse: Zugabe α -Ketoglutar-säure in g/L).

Schlussfolgerungen

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die beiden Ketosäuren α -KGA und Pyruvat den Aminosäure-Katabolismus und somit die Eigenschaften von Käse wesentlich zu beeinflussen vermögen. Dieser Einfluss wird generell positiv bewertet. So werden das Aroma intensiver, der Reifegrad höher und die Beliebtheit höher. Einzig die Teigeigenschaften und auch die Lagerfähigkeit bleiben unbeeinflusst. Es sei hier auf die ausführlichere Diskussion und Schlussfolgerung in der FAM-Info von Fröhlich-Wyder *et al.* (2002) hingewiesen.

Die Zugabe der reinen Komponenten Pyruvat und α -KGA ist aus verschiedenen Gründen für die Käseherstellung keine Option (Preis, Zusatzstoff, Natürlichkeit der Produkte). Jedoch die Verwen-

Tab. 1. Sensorische Untersuchungen von Modell-Hartkäse nach 90 Tagen

	ohne Pyruvat (n=5)	mit Pyruvat (n=5)	t-Test
Note Aroma (1 – 6)	4,3	5,2	***
Gesamt (4 – 24)	20,5	22,0	***
Beliebtheit (1 – 6)	4,3	5,2	***
Lagerfähigkeit (1 – 3)	3,0	3,0	-
Teiglänge (1 – 7)	5,4	4,3	**
Teigfestigkeit (1 – 7)	4,1	3,6	ns
Aromaintensität (1 – 7)	2,8	4,5	**

ns, nicht signifikant; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$

Tab. 2. Flüchtige Aromakomponenten in Modell-Hartkäse nach 90 Tagen

Flüchtige Aromakomponenten	Verhältnis mit : ohne Pyruvat	Möglicher Ursprung
Diacetyl	6,7	Pyruvat
2-Methyl-propanal	1,9	Valin
3-Methyl-butanal	2,4	Leucin
3-Methyl-2-butanon	2,1	Leucin
2-Methyl-butanal	1,9	Isoleucin
Dimethyl-disulphid	10,6	Methionin
1-Butanol	2,5	Pyruvat
iso-Buttersäure	4,2	Valin
iso-Valeriansäure	5,7	Leucin

Tab. 3. Freie Aminosäuren in Modell-Hartkäse nach 90 Tagen (Resultate als Konzentrationsverhältnis in mmol/kg Aminosäure:Prolin x 1000)

	Freie Aminosäuren		t-Test
	ohne Pyruvat (n=5)	mit Pyruvat (n=5)	
Leucin	1567,2	1333,2	***
Isoleucin	441,8	465,8	*
Methionin	350,0	306,6	***
Valin	1046,0	963,8	***

* $p < 0,05$; *** $p < 0,001$

derung von Zusatzkulturen mit der Fähigkeit, vermehrt Ketosäuren freizusetzen, wäre durchaus zweckmässig. Ketosäuren sind Substanzen, die natürlicherweise im Stoffwechsel von Mikroorganismen gebildet werden. So bilden Propionsäurebakterien relativ viel Pyruvat, das in den Zellen und im Käseteig nachgewiesen werden kann. In einem nächsten Schritt möchten wir abklären, ob solche natürliche α -KGA- oder Pyruvat-Quellen zur Beeinflussung des Käse-Aromas genutzt werden könnten.

Literatur

- Yvon M., Berthelot S., Gripon J.C. (1998): Adding α -ketoglutarate to semi-hard cheese curd highly enhances the conversion of amino acids to aroma compounds, *Int.Dairy J.*(8) 889-898
- Fröhlich-Wyder M.T., Bosset J.O., Bütikofer U., Casey M.G. (2002): Ketosäuren und Käsearoma, FAM-Info unter <http://www.fam-liebefeld.ch>

Bestellkarte

Ja, ich interessiere mich für die Themen und Berichte der **AGRARForschung** und abonniere ab sofort die Zeitschrift zum Preis von Fr. 59.- (+2,4% MwSt) pro Jahr (Ausland zuzüglich SFr. 6.- Versandkosten)

Name/Firma _____

Vorname _____

Strasse/Nr. _____

PLZ/Ort _____

Beruf _____

Datum _____

Unterschrift _____

Einsenden an:

AGRARForschung
Eidg. Forschungsanstalt
für Nutztiere (RAP)
CH-1725 Posieux
Fax: 026 407 73 00