

Lebensmittel

Winter- und Sommerkäse mit unterschiedlicher Lipolyse

Marius Collomb, Patrick Malke, Monika Spahni, Robert Sieber und Ueli Bütikofer, Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld (FAM), CH-3003 Bern

Auskünfte: Marius Collomb, E-Mail: marius.collomb@fam.admin.ch, Fax +41 (0)31 323 82 27, Tel. +41 (0)31 323 81 33

Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt die Gehalte an freien Fettsäuren von sechs reifen schweizerischen Käsesorten vor, die im Sommer und Winter hergestellt wurden. Die Summen der Gehalte an freien Fettsäuren, die aus der Lipolyse stammen, sind systematisch höher in den Winter- als in den Sommerkäsen. Im weiteren sind diejenigen des Emmentalers um das Vier- bis Fünffache erhöht verglichen mit Greyerzer, Sbrinz, Tilsiter, Appenzeller und Freiburger Vacherin, was auf die stärkere lipolytische Aktivität der Propionsäurebakterien zurückzuführen ist. Die tiefsten Werte wurden wegen der Verwendung von mesophilen Bakterienkulturen in Freiburger Vacherin bestimmt. In den anderen Käsesorten sind die Gehalte auf Grund des Einsatzes von meso- und thermophilen Bakterienkulturen ähnlich. Auch die Konzentrationen der individuellen Fettsäuren des Fettes wurden analysiert und die Gehalte an freien Fettsäuren in Prozent der Fettsäuren des Fettes berechnet. Damit wurde die Anzahl der signifikant unterschiedlichen Säuren zwischen Sommer und Winter im Vergleich zu der alleinigen Bestimmung der freien Fettsäuren deutlich reduziert. Unter den zahlreichen Faktoren, welche die lipolytische Aktivität in den Käsen beeinflussen, ist deshalb der Einfluss der Fütterung zwischen den Jahreszeiten ausschlaggebend. Die von der Fütterung unabhängigen signifikanten Unterschiede betreffen beim Emmentaler zwei kurzkettige Fettsäuren und bei anderen Käsesorten langkettige C18-Fettsäuren.

Die Lipolyse gehört wie die Proteolyse und die Glykolyse zu den drei Gärungsvorgängen, die während der Käsereifung ablaufen. Zwei Quellen tragen zur lipolytischen Aktivität im Käse bei. Die erste rührt mit 1 bis 2 mg l⁻¹ von der in der Milch originär vorhandenen Lipoproteinlipase her. Dieses Enzym wird durch die bei der Hartkäsefabrikation verwendeten Temperaturen inaktiviert. Die zweite Quelle der Lipolyse sind die mikrobiellen Lipasen, seien es diejenigen der mesophilen und thermophilen, homo- und heterofermentativen Milchsäurebakterien oder der Propionsäurebakterien. Unter den thermophilen Milchsäurebakterien übt *in vitro* *Str. thermophilus*

eine bemerkenswerte intrazelluläre lipolytische Aktivität aus, während letztere bei den Laktobazillen nur schwach ist. Die lipolytische Aktivität der Reifungsorganismen wie der heterofermentativen Laktobazillen und der Pediokokken ist variabel und die der Propionsäurebakterien um das 10 bis 100fache höher als diejenige der Milchsäurebakterien.

In Käse können die kurzkettigen Fettsäuren C4 bis C10 wie auch C12 in freier Form das Aroma direkt beeinflussen, deshalb ist eine Lipolyse überaus wichtig. Auch sind diese sowie die anderen freien Fettsäuren (FFs) über die β -Oxidation Vorläufer von

zahlreichen Aromasubstanzen. Hinzu kommt ein steigendes Interesse aufgrund des Einflusses der FFs auf das Wachstum der Mikroorganismen sowie der möglichen Bildung der konjugierten Linolsäuren (CLA) durch verschiedene Propionsäurebakterien während der Reifung von Emmentaler Käse.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Verteilung der FFs in verschiedenen Käsen schweizerischer Herkunft zu bestimmen und den Einfluss der Jahreszeit auf die Lipolyse der Käse zu untersuchen.

Versuchsaufbau

Unter den Käsen schweizerischer Herkunft wurden Emmentaler, Greyerzer, Sbrinz, Tilsiter, Appenzeller und Freiburger Vacherin mit unterschiedlichem Alter für die Untersuchung der FFs herbeigezogen. Dabei wurden von der gleichen Käseerei je fünf Proben aus der Winter- (März oder Dezember) und Sommerproduktion (Juni), insgesamt 60 Käse, untersucht. Die Untersuchung erfolgte mit Hilfe der Gaschromatografie. Die Resultate (Mittelwerte) der FFs in diesen unter-

Abkürzungen:

FFs = freie Fettsäuren; C4 = Buttersäure; C6 = Capronsäure; C8 = Caprylsäure; C10 = Caprinsäure; C10:1 = Caproleinsäure; C12 = Laurinsäure; C14 = Myristinsäure; C15 = Pentadecansäure; C16 = Palmitinsäure; C16:1 = Palmitoleinsäure; C17 = Heptadecansäure; C18 = Stearinsäure; C18:1 = Ölsäure; C18:2 = Linolsäure; C18:3 = Linolensäure; C18:2 konj = konjugierte Linolsäure



Abb. 1. Die Lipolyse beeinflusst die organoleptischen Eigenschaften von Käse.

suchten Käse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Diese Tabelle wurde noch ergänzt mit den Summen der FFs C6 bis C20 und der kurzkettigen Fettsäuren C4 bis C10. Im ersten Falle wurde die Buttersäure (C4) nicht integriert, da sie nicht nur aus der Lipolyse, sondern auch aus einer eventuellen Buttersäuregärung herkommen kann. Die Summe der kurzkettigen Fettsäuren kann als Hin-

Tab. 1. Freie Fettsäuren in Emmentaler, Greyerzer, Sbrinz, Tilsiter, Appenzeller und Freiburger Vacherin (mmol kg⁻¹) (Mittelwert; n = 5 pro Käsesorte und Jahreszeit)

| Freie Fs. Alter, M. | Emmentaler 6 | | | Greyerzer 6 | | | Sbrinz 12 | | | Tilsiter 3 | | | Appenzeller 3 | | | Freiburger Vacherin 3 | | |
|------------------------|-----------------|--------|-----|----------------|-------|-----|--------------|-------|-----|---------------|-------|-----|------------------|-------|-----|--------------------------|-------|-----|
| | W | S | Si | W | S | Si | W | S | Si | W | S | Si | W | S | Si | W | S | Si |
| C4 | 1,116 | 0,919 | ns | 1,403 | 1,330 | ns | 0,531 | 0,430 | * | 0,360 | 0,488 | ns | 0,388 | 0,513 | ns | 1,069 | 0,786 | ns |
| C6 | 0,494 | 0,338 | *** | 0,127 | 0,148 | ns | 0,142 | 0,120 | * | 0,069 | 0,093 | * | 0,057 | 0,080 | ns | 0,119 | 0,068 | ns |
| C8 | 0,337 | 0,203 | *** | 0,043 | 0,046 | * | 0,065 | 0,065 | ns | 0,029 | 0,037 | ns | 0,023 | 0,034 | ns | 0,025 | 0,028 | ns |
| C10 | 0,468 | 0,392 | ** | 0,108 | 0,092 | ** | 0,145 | 0,124 | ns | 0,082 | 0,080 | ns | 0,079 | 0,075 | ns | 0,069 | 0,066 | ns |
| C10:1 | 0,039 | 0,042 | * | 0,014 | 0,014 | ns | 0,008 | 0,003 | ** | 0,011 | 0,004 | ** | 0,010 | 0,012 | ns | 0,004 | 0,009 | * |
| C12 | 0,654 | 0,541 | ** | 0,145 | 0,124 | ** | 0,181 | 0,144 | * | 0,132 | 0,108 | ns | 0,130 | 0,107 | ns | 0,101 | 0,089 | ns |
| C14 | 2,160 | 1,796 | ** | 0,409 | 0,361 | ** | 0,508 | 0,410 | ** | 0,352 | 0,286 | ns | 0,414 | 0,309 | ns | 0,261 | 0,237 | ns |
| C15 | 0,198 | 0,212 | ns | 0,043 | 0,043 | ns | 0,057 | 0,047 | ** | 0,038 | 0,034 | ns | 0,047 | 0,036 | ns | 0,032 | 0,036 | ns |
| C16 | 6,353 | 5,098 | ** | 1,116 | 0,957 | ** | 1,248 | 0,970 | *** | 0,942 | 0,729 | * | 1,123 | 0,742 | * | 0,755 | 0,608 | ** |
| C16:1 | 0,339 | 0,314 | * | 0,089 | 0,070 | ** | 0,099 | 0,081 | ** | 0,075 | 0,075 | ns | 0,086 | 0,068 | ns | 0,072 | 0,069 | ns |
| C17 | 0,103 | 0,120 | * | 0,046 | 0,025 | *** | 0,059 | 0,035 | ** | 0,043 | 0,022 | ** | 0,049 | 0,020 | *** | 0,046 | 0,017 | *** |
| C17:1 | 0,060 | 0,065 | * | 0,047 | 0,014 | *** | 0,060 | 0,023 | *** | 0,044 | 0,015 | *** | 0,049 | 0,013 | *** | 0,049 | 0,013 | *** |
| C18 | 1,482 | 1,560 | ns | 0,296 | 0,348 | * | 0,378 | 0,340 | * | 0,266 | 0,246 | ns | 0,318 | 0,251 | ns | 0,254 | 0,210 | * |
| C18:1 | 3,606 | 3,722 | ns | 0,640 | 0,707 | ns | 0,843 | 0,885 | ns | 0,583 | 0,622 | ns | 0,734 | 0,628 | ns | 0,447 | 0,512 | ns |
| C18:2 | 0,533 | 0,511 | ns | 0,190 | 0,136 | *** | 0,192 | 0,185 | ns | 0,183 | 0,116 | ** | 0,201 | 0,119 | * | 0,136 | 0,095 | * |
| C18:3 | 0,135 | 0,117 | * | 0,057 | 0,040 | ** | 0,048 | 0,049 | ns | 0,051 | 0,033 | ** | 0,057 | 0,033 | * | 0,042 | 0,034 | ns |
| C18:2 konj. | 0,128 | 0,185 | *** | 0,027 | 0,041 | *** | 0,028 | 0,052 | ** | 0,029 | 0,031 | ns | 0,035 | 0,034 | ns | 0,014 | 0,027 | * |
| C20 | 0,010 | 0,010 | ns | 0,003 | 0,006 | ** | 0,006 | 0,004 | ** | 0,002 | 0,003 | ** | 0,004 | 0,004 | ns | 0,006 | 0,004 | ns |
| ΣC6-C20 ¹⁾ | 17,700 | 15,861 | * | 3,549 | 3,352 | * | 4,269 | 3,682 | ** | 3,148 | 2,703 | ns | 3,576 | 2,690 | ns | 2,595 | 2,240 | ns |
| ΣC4-C10 | 2,416 | 1,853 | ** | 1,680 | 1,617 | ns | 0,883 | 0,738 | ** | 0,540 | 0,700 | ns | 0,544 | 0,708 | ns | 3,215 | 0,948 | ns |

W = Winterproduktion; S = Sommerproduktion; M.: Monate; Si = Signifikanz Winter- / Sommerproduktion: * = P ≤ 0,05, ** = P ≤ 0,01, *** = P ≤ 0,001; ns = nicht signifikant.

¹⁾ Es sind noch andere, hier nicht aufgeführte Fettsäuren in der Summe C6-C20 enthalten.

weis für das Auftreten von Ranzigkeit angesehen werden.

Emmentaler hebt sich von den anderen Käsen ab

Unabhängig von der Jahreszeit stellt man fest, dass Emmentaler Käse einen höheren Gehalt an FFs enthält als die übrigen untersuchten Käse. Den tiefsten Gehalt ist in Freiburger Vacherin vorhanden. Die Konzentration der Summe der FFs C6 bis C20 schwankte in sechs Monate altem Emmentaler zwischen 11 und 21,7, in sechs Monate altem Greyerzer zwischen 3,1 und 4, in 12 Monate altem Sbrinz zwischen 3 und 4,9, in Tilsiter zwischen 2,5 und 3,9, in Appenzeller zwischen 2,3 und 5,2 sowie in Freiburger Vacherin zwischen 1,7 und 3,3 mmol kg⁻¹ (die drei letzteren Käsesorten wiesen alle ein Alter von 3 Monaten auf). Die erhöhten Konzentrationen an FFs in Emmentaler sind vornehmlich auf die lipolytische Aktivität der Propionsäurebakterien wie auch auf diejenigen der thermophilen und mesophilen Milchsäurebakterien zurückzuführen. Die lipolytische Aktivität der verwendeten Propionsäurebakterien ist stammabhängig und die homofermentativen thermophilen Laktobazillen wirken auf die Lipolyse von Emmentaler durch einen noch nicht abgeklärten Mechanismus ein. Verschiedene Pseudomonas-Stämme der psychrotrophen Flora sind in der Lage, hitzestabile Lipasen zu synthetisieren, die während der Reifung noch aktiv sind.

Unter den Käsen mit dem gleichen Alter wies der Freiburger Vacherin die geringste Konzentration an den FFs C6 bis C20 auf, was auf die in der Literatur angegebene schwache Aktivität der mesophilen Milchsäurebakterien zurückzuführen ist. Abgesehen von Emmentaler und Freiburger Vacherin sind die Konzentrationen der FFs in den

anderen Käsen vergleichbar, auch wenn der Reifungsgrad unterschiedlich war (Mittel $\Sigma C6-C20$: 2,7 bis 4,3 mmol kg⁻¹), was mit der Verwendung von mesophilen und thermophilen Milchsäurebakterien begründet werden kann. Was die Verteilung der FFs anbetrifft, kann sie durch den physikalischen Zustand des Fettes (Verhältnis flüssig/fest) sowie durch die stereospezifische Wirkung einzelner Lipasen im Käse beeinflusst werden. Die kurz-, mittelkettigen und ungesättigten Fettsäuren, die einen tiefen Schmelzpunkt aufweisen sowie die FFs, die sich im Glycerinmolekül an der sn1- [sn: stereospezifische Nummerierung] oder sn3-Position befinden (aus sterischen Gründen ist die Stellung sn2 im Glycerinmolekül der Triglyzeride weniger reaktiv), können schneller hydrolysiert werden.

Unterschiede zwischen den Jahreszeiten feststellbar

In Emmentaler der Winterproduktion sind die Gehalte an den kurzkettigen FFs C6 und C8 signifikant höher als in denjenigen der Sommerproduktion, beim Sbrinz gilt dies für die FFs C6, während die Konzentrationen an C6 im Tilsiter und diejenige der C8 im Greyerzer signifikant erniedrigt waren (Tab. 1). In allen Käsesorten sind die Konzentrationen der gesättigten C10, C12, C14 und C16 in der Winter- verglichen mit der Sommerproduktion erhöht: signifikant verschieden für diese vier FFs in Emmentaler und Greyerzer, für die C12, C14 und C16 in Sbrinz, aber nur für die C16 in Tilsiter, Appenzeller und Freiburger Vacherin. Die Gehalte an den C18 (Stearinsäure), C18:1 (Ölsäure), C18:2 (Linolsäure) und C18:3 (Linolensäure) variieren in Abhängigkeit von Jahreszeit und Käsesorte.

Prozentualer Anteil der freien Fettsäuren

Die Zusammensetzung der Fettsäuren im Milchfett ist von der jahreszeitlichen Fütterung abhängig. Dies kann auch zu bedeutsamen Variationen in den Konzentrationen der lipolysierbaren Fettsäuren führen. Deshalb wurden die 60 Käse auch in bezug auf ihren Gehalt an den Fettsäuren im Milchfett untersucht. Um den Einfluss der Fütterung zu korrigieren, wurden die Konzentrationen der einzelnen FFs in Prozent derselben Fettsäure des Milchfettes ausgedrückt (Tab. 2).

Durch diese Vorgehensweise wurde die Anzahl an signifikanten Unterschieden zwischen den FFs der im Winter und im Sommer produzierten Käse reduziert. Dabei zeigt sich mit einer Ausnahme (Tilsiter C6), dass der prozentuale Anteil der FFs in den im Winter fabrizierten Käsen signifikant höher ist als in den Sommerkäsen (Tab. 2). Es handelt sich dabei um C6 und C8 im Emmentaler ($P \leq 0,001$), um C6 im Tilsiter ($P \leq 0,05$), um C18 im Sbrinz, Tilsiter, Appenzeller und Freiburger Vacherin ($P \leq 0,05$), um C18:2 im Greyerzer ($P \leq 0,001$), Tilsiter ($P \leq 0,001$), Appenzeller ($P \leq 0,001$) und Freiburger Vacherin ($P \leq 0,01$) sowie um C18:3 im Greyerzer, Tilsiter und Appenzeller ($P \leq 0,05$). Im Vergleich zu den Resultaten, die erhalten wurden, wenn nur die Zusammensetzung an FFs analysiert wurde (Tab. 1), stellt man fest, dass die Anzahl der FFs, deren Konzentrationen zwischen den beiden Jahreszeiten signifikant verschieden waren, deutlich vermindert war. Diese bedeutsame Reduktion weist auf den entscheidenden Einfluss der verschiedenen saisonalen Fütterungsweisen auf die Lipolyse hin. Dadurch wird nämlich die Konzentration an lipolysierbarem Substrat (Fettsäuren der Triglyzeride) verändert.

Tab. 2. Freie Fettsäuren in Prozent der Fettsäuren im Triglyzerid (Mittelwert; n = 5 pro Käsesorte und Jahreszeit)

| Käsesorte | | C6 | C8 | C10 | C12 | C14 | C16 | C18 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C18:2 konj. |
|-------------|----|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|----------------|
| Emmentaler | W | 0,96 | 1,37 | 1,07 | 1,53 | 1,68 | 1,98 | 1,73 | 1,85 | 1,88 | 1,93 | 1,71 |
| | S | 0,61 | 0,80 | 0,84 | 1,19 | 1,34 | 1,58 | 1,68 | 1,74 | 1,63 | 1,59 | 2,10 |
| | Si | *** | *** | ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns |
| Greyerzer | W | 0,23 | 0,17 | 0,23 | 0,31 | 0,29 | 0,32 | 0,32 | 0,31 | 0,62 | 0,62 | 0,34 |
| | S | 0,27 | 0,18 | 0,20 | 0,27 | 0,26 | 0,30 | 0,34 | 0,31 | 0,40 | 0,49 | 0,38 |
| | Si | ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns | *** | * | ns |
| Sbrinz | W | 0,25 | 0,26 | 0,32 | 0,41 | 0,36 | 0,36 | 0,41 | 0,37 | 0,56 | 0,52 | 0,28 |
| | S | 0,22 | 0,26 | 0,28 | 0,34 | 0,31 | 0,31 | 0,35 | 0,39 | 0,50 | 0,56 | 0,43 |
| | Si | ns | ns | ns | ns | ns | ns | * | ns | ns | ns | ns |
| Tilsiter | W | 0,14 | 0,13 | 0,19 | 0,31 | 0,28 | 0,31 | 0,35 | 0,33 | 0,67 | 0,62 | 0,37 |
| | S | 0,19 | 0,18 | 0,22 | 0,31 | 0,25 | 0,26 | 0,27 | 0,28 | 0,35 | 0,44 | 0,28 |
| | Si | * | ns | ns | ns | ns | ns | * | ns | *** | * | ns |
| Appenzeller | W | 0,11 | 0,09 | 0,16 | 0,29 | 0,30 | 0,34 | 0,38 | 0,37 | 0,64 | 0,59 | 0,36 |
| | S | 0,16 | 0,15 | 0,20 | 0,28 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,27 | 0,34 | 0,41 | 0,31 |
| | Si | ns | ns | ns | ns | ns | ns | * | ns | *** | * | ns |
| Freiburger | W | 0,22 | 0,10 | 0,15 | 0,23 | 0,20 | 0,23 | 0,30 | 0,24 | 0,49 | 0,47 | 0,22 |
| Vacherin | S | 0,14 | 0,12 | 0,16 | 0,23 | 0,20 | 0,22 | 0,23 | 0,24 | 0,31 | 0,46 | 0,29 |
| | Si | ns | ns | ns | ns | ns | ns | * | ns | ** | ns | ns |

Legende: siehe Tab. 1

RÉSUMÉ

Cause d'une lipolyse différente dans le fromage d'hiver par rapport à celui d'été

Ce travail présente les teneurs en acides gras libres dans six sortes de fromages suisses mûrs produits en saisons estivale et hivernale. Les sommes des teneurs en acides gras libres provenant de la lipolyse sont systématiquement plus élevées dans tous les fromages d'hiver que dans ceux d'été. En outre, celles de l'Emmental sont environ 4 à 5 fois plus élevées que dans le Gruyère, le Sbrinz, le Tilsit, l'Appenzell et le Vacherin fribourgeois en raison de l'activité lipolytique la plus élevée des bactéries propioniques. Les valeurs les plus basses ont été déterminées dans le Vacherin fribourgeois en raison de l'utilisation de bactéries mésophiles. Dans les autres types de fromage, les valeurs sont similaires dues à l'emploi de bactéries mésophiles et thermophiles. Les teneurs en acides gras de la graisse ont été également déterminées et celles en acides gras libres exprimées en pourcentage des acides gras de la graisse. Par comparaison avec le dosage unique des acides gras libres, le nombre d'acides dont les pourcentages étaient significativement différents entre l'hiver et l'été a été considérablement réduit. Parmi les nombreux facteurs influençant l'activité lipolytique dans les fromages, l'influence des différences d'affouragement entre les saisons est donc primordiale. Les différences significatives encore constatées, indépendantes à celles dues à l'affouragement, concernent deux acides à courtes chaînes pour l'Emmental et des acides gras à longues chaînes en C18 pour les autres types de fromage.

SUMMARY

Different lipolysis in winter cheese compared to summer

This study shows results on the content of individual free fatty acids in six different ripened winter and summer Swiss cheeses. The sum of the content of free fatty acids formed by lipolysis was always higher in winter cheeses than in summer ones, the one in Emmental being 4 to 5 times higher than in Gruyère, Sbrinz, Tilsit, Appenzell and Vacherin fribourgeois. The high value in Emmental is due to the highest lipolytic activity of the propionic acid bacteria. Lowest values were found in the Vacherin fribourgeois cheese because of the use of mesophilic bacteria. In the other cheeses, the values were similar due to the use of a mixture of meso- and thermophilic bacteria. The concentration of the individual bound fatty acids in cheese fat was also determined and that of free fatty acids expressed as a percentage of the fatty acids in fat. The number of significantly different fatty acids between the seasons was considerably reduced when compared to that obtained when the free fatty acids alone were determined. Among the many factors which influenced the lipolytic activity, the different feeding modes during the seasons were therefore very important. The remaining significant differences between the percentage of free fatty acids, independent of fodder, concerned two short chain free fatty acids for Emmental cheese and C18 long chain free fatty acids for the other cheese types.

Keywords: Swiss Cheese Varieties, Free Fatty Acids, Method, Lipolysis, Season