

Lipolyse im Käse: nicht zu viel - nicht zu wenig

Hans-Peter BACHMANN, Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld (FAM), CH-3003 Bern

Eine zu starke Lipolyse (Fettspaltung) führt zu ranzigen Käsen, was diese völlig entwertet. Es erscheint aber plausibel, dass die Spaltprodukte aus der Lipolyse, wenn sie nur in kleinen Mengen vorliegen, das Aroma des Käses entscheidend mitprägen können. In der Tat korrelierte in verschiedenen Käseversuchen der FAM eine verstärkte Lipolyse mit einer höheren Aromaintensität und einer besseren Bewertung des Aromas.

Die Lipolyse hat einen wichtigen Einfluss auf den Geruch und das Aroma von Käse. Sie prägt das Aroma von Blauschimmelgereiften Käsen (Gorgonzola, Roquefort) und von verschiedenen italienischen Hartkäsen (Parmigiano Reggiano, Grana Padano, Caboni *et al.* 1990) massgeblich. Eine bestimmte Menge freie Fettsäuren scheint für ein optimales «Flavour» (Aroma + Geruch + Geschmack) wichtig zu sein. Zu hohe Mengen führen zu einem «Off-Flavour» (Ranzigkeit).

Nur freies Fett kann gespalten werden

Von grosser Wichtigkeit bei der Lipolyse im Käse ist die Fettschädigung in der Ausgangsmilch (Puhan 1989). Durch mechanische und thermische Belastung wird die schützende Fettkügelchenmembran geschädigt. Nur frei vorliegendes Fett kann hydrolysiert werden. Nach KIRST (1996) können die Einflussfaktoren auf das Milchfett in drei Gruppen unterteilt werden (Abb. 1). Der Einfluss der Fettzusammensetzung wirkt sich dabei stärker auf die lipolytischen Vorgänge in der Milch aus als die strömungsmechanischen Faktoren. Bei der Lipolyse werden freie Glyceride (Mono-, Di- und Triglyceride) hydrolysiert, das heisst die Fettsäuren werden vom Glycerol abgespalten. Die Enzyme werden Lipasen und Esterasen genannt.

n-Caprinsäure als Mass für die Lipolyse

Der Gehalt an n-Caprinsäure ist ein guter Indikator für die Lipolyse, da sie im Unterschied zu anderen kurzkettigen Fettsäuren ausschliesslich aus der Fettspaltung stammt. Milchsäurebakterien hydrolysie-

ren Triglyceride in der Regel nur sehr langsam (Khalid und Marth 1990). Dies bedeutet, dass die durch Milchsäurebakterien bewirkte Lipolyse nur bei länger gereiften Käsesorten von Bedeutung ist (Law 1984). Bei vielen anderen Käsesorten trägt sie zum «Background-Flavour» bei (Olson 1990). Mesophile Milchsäurebakterien haben meist eine höhere lipolytische Aktivität als thermophile.

Viele Wege zur Verstärkung der Lipolyse

Für die Lipolyse im Käse sind meist andere Lipasen von deutlich grösserer Bedeutung:

- die aus der Milch stammende Lipase (ausser bei hoch gebrannten Käsen und Käsen aus pasteurisierter Milch)

Glossar

Lipolyse	Fettspaltung
Lipase	Fett spaltendes Enzym
thermophil	Temperaturoptimum > 40°C
mesophil	Temperaturoptimum 20-40°C

■ Lipasen der Rohmilchflora: vor allem psychrotrophe (kältetolerante) Keime sind bekannt für die Bildung von hitzeresistenten Lipasen von zum Teil hoher Aktivität (Celestino *et al.* 1996).

■ Propionsäurebakterien beeinflussen das Flavour des Käses nicht nur über die kurzkettigen Fettsäuren (Essig- und Propionsäure) und die Proteolyse (Prolin, Succinat), sondern massgeblich auch über die Lipolyse (Fessler 1997).

Bei verschiedenen traditionellen Käsesorten (Provolone, Pecorino, Romano) wird eine Magenpaste zugesetzt, die neben dem Lab auch noch Lipasen aus der Schlunddrüse aufweisen kann, da der

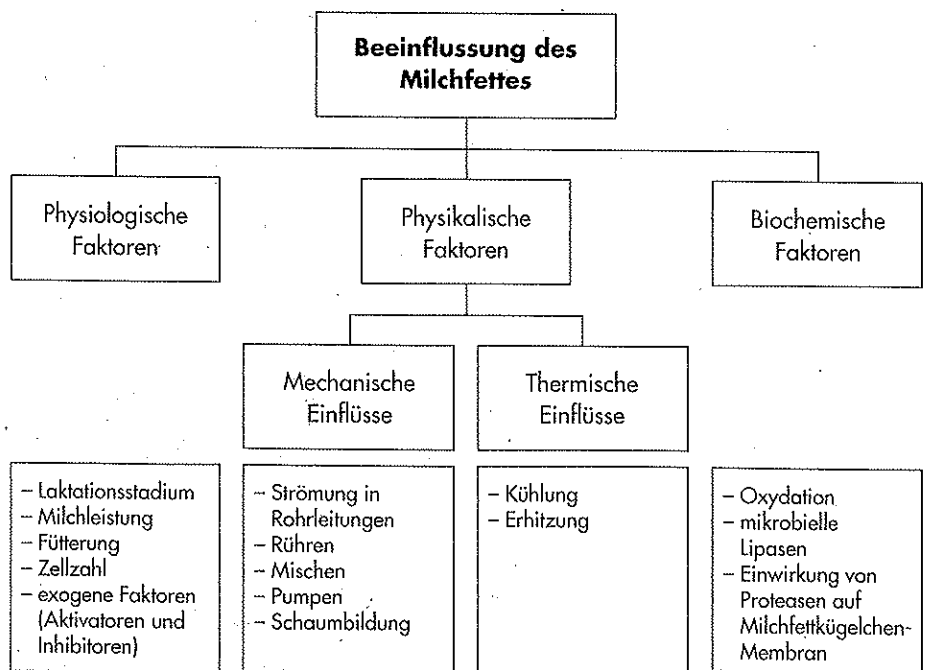


Abb. 1. Einflussfaktoren auf das Milchfett nach KIRST (1996).

Magen mit dem Inhalt verarbeitet wird (Fox und Stepaniak 1993). Diese Käse zeichnen sich durch einen hohen Gehalt kurzkettiger Fettsäuren aus. Heute werden entsprechende Lipase-Präparate auch industriell hergestellt (PGE, prägastrische Esterasen). Dies gilt auch für Lipasen der Schimmelpilze *Penicillium roqueforti*, *Aspergillus oryzae* und *Mucor miehei*. Die verschiedenen Enzyme werden zur Beschleunigung der Käsebereitung eingesetzt.

Saisonale Unterschiede

Nach Macedo *et al.* (1996) verläuft die Lipolyse zu Beginn der Laktation und in der Grünfütterungsperiode langsamer. Berdague *et al.* (1987) fanden hingegen im Sommer signifikant höhere Werte für n-Caprinsäure. Auch nach Kirst (1996) ist weiches Fett empfindlicher gegenüber lipolytischen Vorgängen.

Die Lipolyse im Käse wird gefördert durch hohe Reifungstemperaturen, tiefe Salzgehalte und weniger tiefe pH-Werte (Caboni *et al.* 1990). Eine interessante technologische Möglichkeit ergibt sich mit dem Einsatz von Hefen, die trotz schwachem Wachstum die Lipolyse signifikant verstärken können (Jakobsen und Narvhus 1996).

In Käsen aus Schaf- oder Ziegenmilch verläuft die Lipolyse markant schneller (Sousa *et al.* 1997).

Propionsäurebakterien prägen Lipolyse

Mit einer statistischen Auswertung von Daten aus einer Erhebung des Reifungsverlaufes von Emmentaler Käsen aus 30 verschiedenen Käsereien ist es gelungen zu dokumentieren, dass die Propionsäurebakterien für die Lipolyse im Emmentaler-Käse hauptverantwortlich sind. Bei diesem Versuch verwendeten 20 Käsereien die frühere Propionsäurebakterien-Kultur (Standard-P-Kultur), die sich heute nicht mehr im Versandangebot der FAM befindet und zehn Käsereien setzten die neue Kultur (Prop.96) ein. Die Mittelwerte und Standardabweichungen bei den relevanten Prüfmerkmalen sind in der Tabelle 1 dokumentiert. Die beiden Gruppen unterschieden sich bei der Lipolyse und der sensorischen Beurteilung zum Teil hochsignifikant.

Die Käse mit der neuen Kultur Prop.96 überzeugten mit einer deutlich besseren Lagerfähigkeit, wiesen aber eine kleinere

Tab. 1. Gehalt an n-Caprinsäure und sensorische Beurteilung der drei und sechs Monate alten Emmentaler-Käse (Mittelwert \pm Standardabweichung)

Prüfmerkmal	Käse 3 Monate			Käse 6 Monate		
	Standard-P-Kultur (N=20)	Prop.96 (N=10)	sig ¹	Standard-P-Kultur (N=20)	Prop.96 (N=10)	sig ¹
n-Caprinsäure [mmol/kg]	0,41 \pm 0,06	0,31 \pm 0,03	***	0,53 \pm 0,09	0,39 \pm 0,07	***
Geruchsintensität (7=stark, 4=mittel, 1=schwach)	3,22 \pm 0,31	2,98 \pm 0,35	-	3,34 \pm 0,28	3,06 \pm 0,22	**
Aromaintensität (7=stark, 4=mittel, 1=schwach)	3,11 \pm 0,24	2,49 \pm 0,34	***	3,49 \pm 0,26	3,06 \pm 0,26	***
Reifegrad (8=sehr reif, 5=mittel, 2=fad, leer)	4,58 \pm 0,47	3,70 \pm 0,76	**	5,48 \pm 0,57	4,38 \pm 0,83	**
Note Aroma (6=sehr gut, 1= sehr stark fehlerhaft)	4,62 \pm 0,50	4,60 \pm 0,44	-	4,25 \pm 0,53	4,29 \pm 0,55	-
Lagerfähigkeit (3=gut, 1=ungenügend)	2,3 \pm 0,7	2,9 \pm 0,1	***	1,9 \pm 0,7	2,9 \pm 0,2	***

¹ signifikanter Effekt ($p \leq 0,05$) / **signifikanter Effekt ($p \leq 0,01$) / ***signifikanter Effekt ($p \leq 0,001$)
- kein signifikanter Effekt ($p > 0,05$)

Geruchs- und Aromaintensität infolge einer schwächeren Lipolyse auf. Mittels der Berechnung multipler linearer Regressionsmodelle wurde in der Folge versucht, die Einflussfaktoren auf die Lipolyse (Gehalt an n-Caprinsäure nach 6 Monaten) zu ermitteln. Mit den nachfolgenden zehn unabhängigen Variablen

(Reihenfolge in abnehmender Grösse des Koeffizienten) gelang es bei einem p-Wert von $< 0,1 \%$ beim Gehalt an n-Caprinsäure im 180 Tage alten Emmentaler Käse 89,9 % der Variabilität zu erklären (Abb. 2):

1. Verhältnis Propion- zu Essigsäure in den 90 Tage alten Käsen;

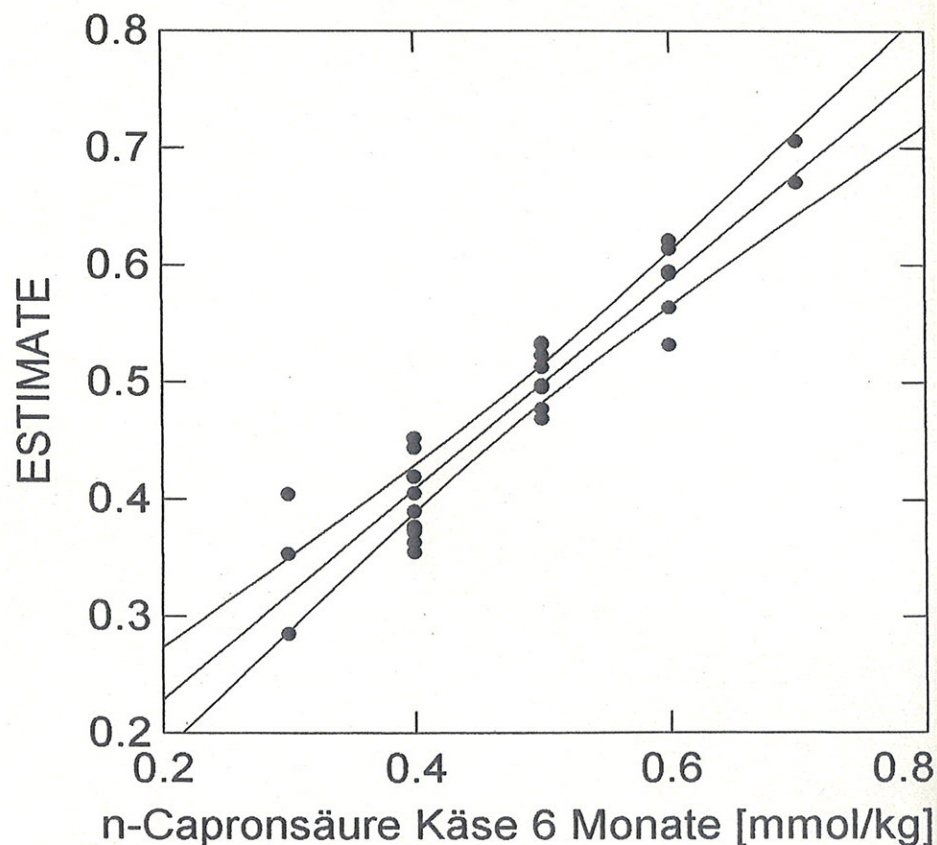


Abb.2. Gehalt an n-Caprinsäure im 180 Tage alten Emmentaler Käse: tatsächliche vs. vom Modell geschätzte Werte (Regressionsgerade mit 95 % Vertrauensintervall).

2. Gehalt an Propionsäure in den 90 Tage alten Käsen;
3. Gehalt an Ameisensäure in den 90 Tage alten Käsen;
4. Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in den 90 Tage alten Käsen;
5. Gehalt an aeroben mesophilen Fremdkulturen in der Kesselmilch;
6. Gehalt an Gesamtmilchsäure in den ein Tag alten Käsen;
7. Laibgewicht;
8. Wassergehalt in den 90 Tage alten Käsen;
9. Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in den 180 Tage alten Käsen;
10. Gehalt an Mangan in den 180 Tage alten Käsen.

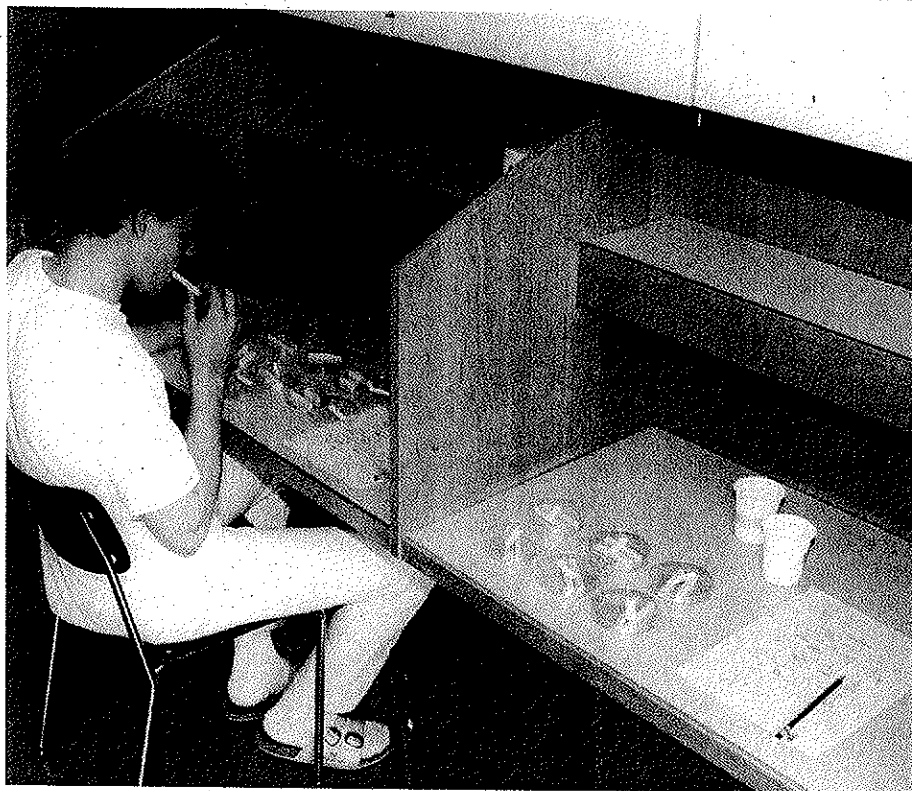
Alle zehn unabhängigen Variablen stehen direkt oder indirekt in einem Zusammenhang mit der Intensität der Propionsäuregärung. Die unterschiedliche Kultur war trotz hochsignifikantem Effekt - überraschenderweise nicht Bestandteil des statistischen Modelles.

Lipasen: gleiche Aktivität - kleinere Menge

Die schwächere Lipolyse in den Käsen mit der neuen Kultur Prop.96 der FAM ist demnach nicht das Ergebnis einer kleineren Aktivität der Lipasen, sondern eher auf die Tatsache zurückzuführen, dass infolge der schwächeren Vermehrung der Propionsäurebakterien auch mengenmässig weniger Lipasen vorlagen. Zurzeit wird geprüft, ob über technologische Massnahmen die Vermehrung der Propionsäurebakterien in den Käsen mit der neuen Kultur Prop.96 gefördert werden kann und ob dies zu der angestrebten grösseren Aromaintensität beiträgt.

LITERATUR

- Berdagué J.L., Jeunet R. et Grappin R., 1987. Affinage et qualité du Gruyère de Comté. III. Fermentation lactique et teneur en acides gras volatils des fromages de Comté. *Le Lait* 67 (2) 249-263.
- Caboni M.F., Zannoni M. and Lercker G., 1990. Fat lipolysis in Parmigiano-Reggiano cheese. *Sc. Tecn. Latt-Casearia* 41, 289-297.
- Celestino E.L., Iyer M. and Roginski H., 1996. The effects of refrigerated storage on the quality of raw milk. *Australian J. Dairy Technol.* 51, 2.
- Fessler D.S., 1997. Characterisation of propionibacteria in Swiss raw milk by biochemical and mo-



Aromabeurteilung von Käse an der FAM. (Foto: FAM Liebefeld)

lecular-biological methods. Diss. ETH No.12328, Zürich.

■ Fox P.F., 1993. Stepaniak L. Enzymes in cheese technology. *Int. Dairy J.* 3, 509-530.

■ Jakobsen M. and Narvhus J., 1996. Yeasts and their possible beneficial and negative effects on the quality of dairy products. *Int. Dairy J.* 6 (8-9) 755-768.

■ Khalid N.M. and Marth E.H., 1990. Lactobacilli - their enzymes and role in ripening and spoilage of cheese: a review. *J. Dairy Sci.* 73, 2669-2684.

■ Kirst E., 1996. Untersuchungen zu lipolytischen Veränderungen des Milchfettes und deren Auswirkungen auf die Qualität der Milch und Milcherzeugnisse. *Dt. Molkereizeitung* 50, 168-182.

■ Law B.A., 1984. Microorganisms and their enzymes in the maturation of cheese. *Progr. Ind. Microb.* 19, 245-283.

■ Macedo A.C., Costa M.L. and Malcata F.X., 1996. Assessment of proteolysis and lipolysis in Serra cheese: effects of axial cheese location, ripening time and lactation season. *Lait* 76, 363-370.

■ Olson N.F., 1990. The impact of lactic acid bacteria on cheese flavor. *FEMS Microb. Reviews* 87, 131-148.

■ Puhan Z., 1989. Influence of cold storage on milk-chemical aspects. *Sci. Tecn. Latt-Casearia* 40 (5), 340-363.

■ Sousa M.J., Balcão V.M. and Malcata F.X., 1997. Evolution of free fatty acid profile during ripening in cheeses from bovine, ovine and caprine milks with extracts of *Cynara cardunculus* as coagulant. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 205, 104-107.

RÉSUMÉ

Une lipolyse limitée est positive pour l'arôme des fromages Emmental

Les bactéries propioniques jouent un rôle essentiel pour la lipolyse dans les fromages Emmental. Lors d'une évaluation statistique de données obtenues à partir d'Emmental provenant de 30 fromageries utilisant deux cultures de bactéries propioniques différentes, il a été possible de démontrer que la lipolyse augmentait l'intensité de l'arôme. On en a conclu que la lipolyse plus faible dans les fromages avec une des deux cultures de bactéries propioniques n'était pas la conséquence de la moins grande activité des lipases mais qu'elles pouvaient être expliquée par une fermentation propionique moins intense menant à des quantités d'enzymes lipolytiques plus faibles.

SUMMARY

Lipolysis in cheese: not too much - not too little

Propionibacteria are playing a key role in the lipolysis of Swiss-type cheeses. The statistical evaluation of data collected from 30 commercial Emmental cheeses produced with two different propionibacteria cultures allowed to show, that lipolysis increases the intensity of the flavour. It was concluded that the weaker lipolysis in the cheeses with one of the two cultures is not the result of a weaker lipase activity but can be explained with a less intense propionic acid fermentation leading to lower amounts of lipolytic enzymes.

KEY WORDS: cheese, Swiss-type, lipolysis, propionibacterium, flavour