

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	2
2	Biogene Amine in Ernährung und Gesundheit	3
2.1	Entstehung und Stoffwechsel.....	3
2.2	Physiologische Wirkungen biogener Amine	4
2.3	Aufnahme von biogenen Aminen	5
2.4	Störungen der Gesundheit	5
2.4.1	Histamin	6
2.4.2	Tyramin	6
3	Vorkommen biogener Amine in Käse	7
3.1	Beispiele von Proben mit erhöhtem Gehalt an biogenen Aminen.....	7
3.2	Emmentaler AOC	9
3.3	Gruyère AOC.....	13
3.4	Sbrinz.....	14
3.5	Berner Alp- und Hobelkäse	15
3.6	Appenzeller.....	16
3.7	Tilsiter	17
3.8	Raclette.....	18
3.9	Schabziger.....	19
3.10	Andere Käsesorten.....	19
3.11	Analytische Möglichkeiten von ALP für die Praxisberatung.....	20
3.12	Zusammenfassung der Einflussfaktoren	22
4	Weiterführende Literatur.....	23

Zusammenfassung

Der Begriff „biogene Amine“ umfasst eine Gruppe von ca. 20-30 NPN-Verbindungen biologischen Ursprungs, die in Geweben von Mensch, Tieren und Pflanzen gebildet werden, aber auch in diversen eiweisshaltigen Lebensmitteln enthalten sein können. Einige dieser Amine sind an biologischen Funktionen beteiligt, stellen wichtige Vorstufen von Vitaminen oder anderen Stoffen dar und lösen teils physiologische Reaktionen aus. In Lebensmitteln entstehen biogene Amine durch den mikrobiellen Abbau von Aminosäuren, den Bausteinen von Nahrungsproteinen. Hohe Gehalte an biogenen Aminen sind daher vor allem in verdorbenen Lebensmitteln gelegentlich aber auch in fermentierten Lebensmitteln wie Käse, Würste, Wein oder Sauerkraut anzutreffen. Die mit der Nahrung aufgenommenen biogenen Amine verursachen im Normalfall keine Probleme, da sie bereits in der Dünndarmschleimhaut durch entsprechende Enzyme (Monoaminoxidase, Diaminoxidase) abgebaut werden. Negative Auswirkungen sind daher nur in speziellen Situationen zu erwarten: Sehr hohe Zufuhr über Nahrungsmittel, individuelle Überempfindlichkeit sowie Einnahme von Medikamenten, die den Abbau von Aminen verlangsamen. In Lebensmitteln unerwünscht sind vor allem die Amine Histamin und Tyramin, die beide ein breites Spektrum an gesundheitlichen Beschwerden auslösen können.

Auch gereifter Käse kann eine bedeutende Quelle von biogenen Aminen sein. In der Regel

sind in Schweizer Käse tiefe Gehalte an biogenen Aminen von weniger als 500 mg/kg zu erwarten. Ausreisser kommen vor, und dies vorwiegend bei fehlerhaften und überdurchschnittlich ausgereiften Käsen. In Halbhartkäsen verschiedener Sorten wurden vereinzelt maximale Konzentrationen im Bereich von 1000-1500 mg/kg gefunden, in Hart- und Extrahartkäsen von bis zu 3300 mg. Oft weist die ganze Produktion eines Betriebes über einen längeren Zeitraum erhöhte Gehalte an biogenen Aminen auf. Bei solchen Produktionen ist mit einem starken Anstieg der biogenen Amine im Verlauf der Reifung zu rechnen, weshalb solche Käse so kurz wie möglich ausgereift werden sollten. Untersuchungen von ALP zeigen, dass in Käsen mit ungenügender Ausreifbarkeit, fehlerhafter Lochung (Gläs) und geschmacklichen Abweichungen (brennend, beissend) gehäuft hohe Gehalte an biogenen Aminen gefunden werden. Die Abwesenheit aminbildender Keime in der Rohmilch ist eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung von qualitativ einwandfreiem Käse. Da sich das Problem im Käse erst nach mehreren Monaten Reifung bemerkbar macht und der Nachweis gewisser aminbildender Mikroorganismen in der Rohmilch schwierig ist, bereitet die Ermittlung der Kontaminationsquellen oft grosse Mühe. Im Rahmen der Forschungsarbeiten von ALP wird versucht, empfindlichere Methoden für die Praxisberatung zu entwickeln, mit denen aminbildende Keime in Lieferantenmilchproben und Käse nachgewiesen werden können.

1 Einleitung

Immer mehr Konsumentinnen und Konsumenten klagen über Nahrungsmittelallergien, Pseudoallergien und Unverträglichkeiten. Wer hat nicht schon selbst erlebt, dass sich nach dem Konsum von Rotwein Kopfschmerzen einstellen. Verursacht werden können die Kopfschmerzen durch eine Verunreinigung des Weins mit dem Stoff Histamin, welcher sich als Nebenprodukt der Gärung im Wein anreichern kann. Alle fermentierten Lebensmittel können Histamin und andere so genannte biogene Amine enthalten, auch Käse. Obwohl heute (noch) keine gesetzlichen Grenzwerte für bio-

gene Amine in Käse existieren, verlangt der Handel in Produktespezifikationen zunehmend auch Angaben zum Gehalt an biogenen Aminen.

Im Jahr 2008 wurde in der EU ein neues Forschungsprogramm zur Senkung der Gehalte an biogenen Aminen in fermentierten Lebensmitteln lanciert. Die Thematik „biogene Amine in Käse“ bildet seit 2006 auch einen Schwerpunkt der Forschungsarbeiten von ALP. Ziel des vorliegenden ALP-Forums ist es, das aktuelle Wissen über die Bedeutung von biogenen Aminen

in der Ernährung und deren Vorkommen in Schweizer Käsesorten zusammenzufassen. Anhand von Praxiserhebungen und Fallstudien sollen mögliche Ursachen für erhöhte Gehalte

an biogenen Aminen in Käse vorgestellt sowie Lösungsansätze für betroffene Betriebe aufgezeigt werden.

2 Biogene Amine in Ernährung und Gesundheit

2.1 Entstehung und Stoffwechsel

Biogene Amine entstehen durch die enzymatische Abspaltung der Säuregruppe (Carboxylgruppe) aus Aminosäuren. Dieser Vorgang wird als Decarboxylierung bezeichnet. Biogene Amine sind aufgrund ihrer Entstehung strukturell eng verwandt mit den Aminosäuren. Einige Amine werden daher nach ihrer Ursprungsamino-säure benannt. So entsteht z.B. Histamin

aus der Aminosäure Histidin (siehe Abbildung) und Tyramin aus Tyrosin. Die Bezeichnung anderer biogener Amine wie Cadaverin und Putrescin lässt erkennen, dass auch die mikrobielle Zersetzung von totem Gewebe zur Bildung von biogenen Aminen führt. Aus chemischer Sicht handelt es sich um eine Gruppe von ca. 20 basischen Stickstoffverbindungen.

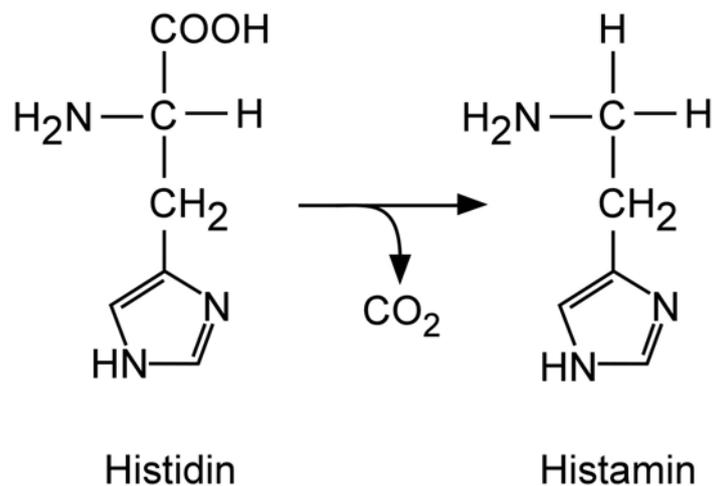


Abbildung 1: : Bildung von Histamin aus der Aminosäure Histidin durch enzymatische Abspaltung der Säuregruppe (Decarboxylierung)

Biogene Amine sind natürliche Stoffwechselprodukte, welche in fast allen lebenden Organismen vorkommen. Die körpereigene Bildung erfolgt analog zur Bildung von Aminosäuren hauptsächlich in der Leber. Daneben werden Amine auch in Nervenzellen, Nebennierenmark und Blutzellen sowie weiteren Geweben und Organen gebildet oder direkt aus der Nahrung aufgenommen. Eine weitere Quelle ist die Darmflora, welche in der Lage ist, erhebliche Mengen an Cadaverin, Putrescin und Agmatin zu bilden. Die Bildung von Aminen ist abhängig von den Milieubedingungen. Der optimale Temperaturbereich liegt zwischen 26 und 37°C.

Das pH-Optimum liegt bei Bakterien im sauren Bereich, im Gewebe im leicht sauren bis basischen Bereich. Amine werden teils im Körper in inaktiver Form eingelagert und bei Bedarf wieder freigesetzt. Am besten untersucht ist dieser Prozess bei Histamin, das in Zellen der körpereigenen Abwehr (Mastzellen) eingelagert aber auch im Darmkanal an Schleimproteine (Muzine) gebunden wird.

Der Abbau biogener Amine zu physiologisch unwirksamen Verbindungen erfolgt hauptsächlich über deren Oxidation zu Carbonsäuren. Der Abbau von aus der Nahrung aufgenomme-

nen biogenen Aminen erfolgt im Normalfall in der Darmschleimhaut durch die Enzyme Monoaminoxidase (MAO) und Diaminoxidase (DAO).

2.2 Physiologische Wirkungen biogener Amine

Biogene Amine sind physiologisch aktive Substanzen, die im Körper wichtige Funktion ausüben, in erhöhter Konzentration aber auch gesundheitsschädigende oder gar toxische Effekte auslösen können. Aus ernährungstoxikologischer Sicht sind vor allem Histamin-Intoxikationen und durch Tyramin verursachte Bluthochdruckkrisen bedeutsam. Die Funktionen der körpereigenen Amine sind vielfältig (siehe Tabelle). Zu den wichtigsten Monoaminen zählen Serotonin, Dopamin, Adrenalin und Noradrenalin. Diese Amine wirken als Neurotransmitter, d.h. als chemische Botenstoffe, welche die Informationen von einer Nervenzelle zur anderen weitergeben. Dopamin, Adrenalin und Noradrenalin werden auch als „Stresshormone“ bezeichnet, da sie in Stress- und Belastungssituationen zahlreiche Prozesse auslösen, welche den Körper in solchen Situationen unterstützen (z.B. Steigerung der Herzfrequenz, Erhöhung des Blutdrucks, schnelle Bereitstellung von Energiereserven). Serotonin und Dopamin sind auch an der Regulation der Nahrungsaufnahme beteiligt. Während Dopamin das Hungergefühl fördert, ist Serotonin mitverantwortlich für die Entstehung des Sättigungsgefühls. Bei Depressionen führt die Stei-



Abbildung 2: Abbildung: Rötung und Quaddelbildung nach Insektenstich

Dieser Mechanismus schützt den Körper vor übermäßiger Aufnahme biogener Amine.

gerung des Serotoninspiegels im Gehirn zu einer Linderung der Symptome, weshalb es populär auch als „Glückshormon“ bezeichnet wird.

Bekanntester Vertreter der Diamine ist Histamin. Es hat im menschlichen Organismus viele Funktionen, wobei insbesondere seine Beteiligung an Abwehrreaktionen hervorzuheben ist. Immer wenn eine Zelle im Körper geschädigt wird, kommt es zur Ausschüttung von Histamin. Durch diesen Vorgang kommt es zu einer Erhöhung der Durchlässigkeit der Blutgefäße, wodurch die Zellen der Immunabwehr (z.B. weiße Blutkörperchen) aus der Blutversorgung in geschädigtes Gewebe gelangen und dort einer möglichen Infektion entgegenwirken können. Neben dieser erwünschten Wirkung verursacht auch die immunologische Reaktion auf fremde Proteine (Allergene) eine Freisetzung von Histamin, was im Falle von Allergien auch unerwünschte Symptome wie Jucken, Schwellungen oder einer Verengung der Atemwege (Asthma) hervorruft. Einen ähnlichen Effekt verursachen auch die Gifte von Bienen-, Wespen- und Hornissen, die neben anderen Stoffen ebenfalls Histamin enthalten.

Tabelle 1: Vorkommen und Bedeutung biogener Amine im Organismus

Biogenes Amin	Herkunft	Vorkommen und Bedeutung
Agmatin	Arginin	Bakterien (Darmflora), Vorstufe für Putrescin in manchen Organismen
Aminoaceton	2-Aminoacetessigsäure	Vorstufe für Cobalamine (Vitamin B12)
Cadaverin	Lysin	Ribosomen, Bakterien, Alkaloid-Vorstufe
Cysteamin	Cystein	Bestandteil des Coenzym A
Dopamin	DOPA	Neurotransmitter, Vorstufe für die Catecholamine Noradrenalin und Adrenalin, Alkaloid-Vorstufe
Ethanolamin	Serin	Phosphatide, Vorstufe für Hormone, Neurotransmitter
Histamin	Histidin	Gewebshormon
Phenethylamin	Phenylalanin	Vorkommen im Gehirn
Putrescin	Ornithin	Ribosomen, Bakterien, Vorstufe für Polyamine
Serotonin	5-Hydroxytryptophan	Neurotransmitter, Vorstufe des Hormons Melatonin sowie des Krötengifts Bufotenin
Tryptamin	Tryptophan	bewirkt Kontraktion der glatten Muskulatur, bei Pflanzen wachstumsfördernd
Tyramin	Tyrosin	bewirkt Kontraktion der glatten Muskulatur
Noradrenalin	DOPA	Neurotransmitter, Katecholamin, bewirkt Verengung der Gefäße und Blutdrucksteigerung

2.3 Aufnahme von biogenen Aminen

Die Aufnahme von biogenen Aminen aus Lebensmitteln hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie die Art und Zusammensetzung (flüssige Nahrungsmittel gelangen schneller zur Wirkung) aber auch die Kombination der Lebensmittel. So wird vermutet, dass Alkohol die Resorptionsgeschwindigkeit der Amine steigert. Der Körper verfügt andererseits über verschieden Mechanismen, die Aufnahme biogener Amine zu reduzieren. Die Schleimbildung in der Magen- und Darmschleimhaut verlangsamt die Resorption beispielsweise durch Bindung von Histamin an Mucoproteine. In Darmepithelzellen und weiteren Organen regulieren

die Enzyme Monoaminoxidase (MAO) bzw. und Diaminoxidasen (DAO) die Konzentrationen an biogenen Aminen. Unter normalen Bedingungen gelangt daher nur ein Bruchteil der über die Nahrung zugeführten biogenen Amine in die Blutbahn. Die Diaminoxidase spaltet bevorzugt Putrescin und Cadaverin, während der Abbau von Histamin deutlich langsamer erfolgt. Die Dauer der toxischen Wirkung hoher Histamindosen ist daher abhängig von der Konzentration anderer Diamine (kompetitive Hemmung des Enzyms DAO). Dies erklärt auch, warum die Wirkungszeit von Histamin sehr unterschiedlich sein kann.

2.4 Störungen der Gesundheit

Obwohl verschiedene Barrieren die Aufnahme oral zugeführter biogener Amine limitieren, können hoch belastete Lebensmittel zu gesundheitlichen Problemen führen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die körpereigene Regulation durch die Einnahme von Medikamenten (MAO-Hemmer, DAO-Hemmer)

oder chronische Darmerkrankungen (Morbus Crohn, Colitis ulcerosa) gestört ist. In den meisten Fällen lassen sich die Krankheitsbilder mit den Wirkungen von Histamin und Tyramin erklären. Über die gesundheitsschädlichen Wirkungen anderer biogener Amine (z.B. Cadaverin und Putrescin) ist wenig bekannt.

2.4.1 Histamin

Histamin kann sogar den Giften zugeordnet werden, da es bei sehr hoher Zufuhr Schockzustände auslösen und damit eine lebensgefährliche Wirkung haben kann. Die Verträglichkeitsgrenze von Histamin liegt ungefähr bei 10 mg, wobei individuell sehr grosse Schwankungen vorkommen. Bei den von Histamin verursachten gesundheitlichen Störungen wird daher zwischen Histaminunverträglichkeit und akuten Histaminvergiftungen unterschieden:

Histaminunverträglichkeit (Histamin-Intoleranz)

Histamin ist ein körpereigenes Gewebshormon und bekannt als Botenstoff (Mediator) bei allergischen Reaktionen. Bei ca. 1% der Bevölkerung (v.a. Frauen) führt bereits der Konsum geringer Mengen histaminhaltiger Lebensmittel aufgrund einer individuellen Histamin-Intoleranz zu pseudoallergische Reaktionen. Die Ursache für das Auftreten gesundheitlicher Beschwerden ist ein erhöhter Histaminspiegel im Plasma oder Gewebe, welcher individuell sehr unterschiedliche und allergieähnliche Beschwerden wie Bauchkrämpfe, Durchfall, Blähungen, Fiebergefühl, Rötung der Haut, Hautausschläge, Juckreiz, Nasenrinnen, Kopfschmerzen, bleierne Müdigkeit, Erschöpfung, Asthma, Verwirrheitszustände oder gar aggressives Verhalten auslöst. Die Symptome setzen meist etwa 45 min nach der Einnahme belasteter Lebensmittel ein und klingen erst nach Stunden wieder ab. Der Normwert für den Histamingehalt im Blut liegt bei 1ng/ml, höhere Gehalte weisen auf eine gesteigerte Histaminaufnahme oder einen verminderten Histaminabbau hin. Die Störungen in der Regulation des Histaminspiegels können verschieden Ursachen haben:

- erhöhte Zufuhr von Histamin mit der Nahrung
- Hemmung des Abbaus von Histamin durch Medikamente, welche die Aktivität des Enzyms Diaminoxidase (DAO) herabsetzen.
- Störungen in der Darmfunktion bei chronischen Darmerkrankungen (erhöhte Durchlässigkeit, DAO-Mangel)
- Pseudoallergische Freisetzung von Histamin aus Zellen der Immunabwehr bei individueller Unverträglichkeit gegenüber bestimmten Lebensmitteln.
- Kompetitive Hemmung des Enzyms Diaminoxidase durch andere biogene Amine, die durch das gleiche Enzym abgebaut werden.
- Gleichzeitiger Konsum von Alkohol, welcher möglicherweise die Aufnahme von Histamin beschleunigt und/oder die Aktivität des Enzyms DAO herabsetzt.

Histaminvergiftung (Histamin-Intoxikation):

Die Aufnahme grosser Mengen Histamin (100-1000 mg) kann auch bei Personen mit normaler Histaminverträglichkeit innert 30-60 Minuten zu akuten Vergiftungserscheinungen führen und Symptome wie Übelkeit, Erbrechen, Durchfall, Migräne, Asthma, niedriger Blutdruck, Benommenheit, Schwindel, bis hin zum Kreislaufkollaps hervorrufen. Bei Personen mit Histamin-Intoleranz können die Reaktionen besonders heftig ausfallen während bei guter Histaminverträglichkeit auch schwächere Symptome möglich sind.

Auch Kinder sind mehr gefährdet, da ihr Enzymsystem noch nicht voll ausgebildet ist. Histaminvergiftungen werden am häufigsten durch Fisch und Meeresfrüchte hervorgerufen, können aber auch durch Käse, Geflügel, Sauerkraut, Wurst, Bier oder Wein ausgelöst werden.

2.4.2 Tyramin

Tyramin gilt als Hauptauslöser von ernährungsbedingten Bluthochdruckkrisen. Der Hinweis, dass solche Krisen gelegentlich auch als „Cheese-Effect“ bezeichnet werden, macht deutlich, dass solche Krisen oft auch durch den Konsum von Käse ausgelöst werden. Verbunden mit dem Anstieg des Blutdrucks kommt es zu Kopfschmerzen, Schwindel, Sehstörungen,

Übelkeit und in seltenen Fällen zu Durchfall und Erbrechen. Im Extremfall kann ein massiver Blutdruckanstieg in schon geschädigten Gefässen zu Rissen führen, die tödliche Hirnblutungen zur Folge haben. Gesunde Menschen vertragen Tyramin bis zu einer Dosis von 25-250 mg meist ohne Probleme. Die Aufnahme erhöhter Mengen an Tyramin ist insbesondere

bei gleichzeitiger Behandlung mit MAO-hemmenden Medikamenten problematisch, da in diesem Fall der enzymatische Abbau von Tyramin in der Darmschleimhaut gehemmt wird und mehr Tyramin in die Blutbahn gelangt. Bei Einnahme solcher Medikamente sind problematische Lebensmittel (gereifte Käse, Trockenwürste, Sauerkraut, fermentierte Sojaprodukte) zu meiden. Der gleichzeitige Konsum

alkoholischer Getränke verstärkt die Beschwerden, da Alkohol vermutlich die Tyraminaufnahme begünstigt und dessen Abbau verzögert. Da die Symptome im Vergleich zur Histaminvergiftung teils erst nach 3 Stunden einsetzen und bis zu 24 Stunden anhalten, wird oft ein Zusammenhang mit der Nahrungsaufnahme nicht sofort erkannt.

3 Vorkommen biogener Amine in Käse

Einige pflanzliche Lebensmittel weisen natürlicherweise erhöhte Konzentrationen an biogenen Aminen auf. So enthalten Bananen, Wallnüsse, Ananas und Avocado beispielsweise hohe Gehalte an Serotonin und Tomaten Tryptamin. Der Gehalt an biogenen Aminen in frischen Lebensmitteln tierischer Herkunft ist gering. Durch die Einwirkung von Mikroorganismen können jedoch während der Verarbeitung, Lagerung, und Reifung erhebliche Mengen gebildet werden. Besonders gefährdet sind fermentierte Lebensmittel (z.B. Käse, Würste, Wein, Bier, Sauerkraut) aber auch leicht verderbliche, eiweisshaltige Lebensmittel (z.B. Fisch, Frischfleisch). In diesen Produkten kön-

nen Keime der Begleit- und Verderbsflora aber auch zugesetzte Gärorganismen erhebliche Mengen an biogenen Aminen bilden, wobei vor allem Putrescin, Cadaverin, Tyramin und Histamin vorgefunden werden. Die Art und Menge der gebildeten Amine wird hauptsächlich durch das Produkt selbst (verfügbare Aminosäuren), die mikrobielle Flora (Kontaminations- und Verderbsflora, Gärungskulturen) und den Herstellprozess (z.B. Pasteurisation) beeinflusst. Die meisten Lebensmittel weisen daher ein relativ spezifisches Spektrum an biogenen Aminen auf. Biogene Amine sind relativ hitzestabil und daher auch in erhitzten Speisen (z.B. Fondue, Raclette) nach wie vor enthalten.

3.1 Beispiele von Proben mit erhöhtem Gehalt an biogenen Aminen

Milch bietet auf Grund seiner Zusammensetzung den meisten Bakterien gute Bedingungen für ihre Vermehrung und die Stoffwechselaktivitäten. Durch den mikrobiellen Abbau der Milchproteine entstehen rasch freie Aminosäuren, welche von Bakterien mit geeigneten Enzymen weiter zu biogenen Aminen abgebaut werden können. Die Gehalte an biogenen Aminen in Konsummilch, Rahm und Joghurt liegen jedoch stets im unproblematischen Bereich. In gereiften Käsen liegt der Anteil an freien Aminosäuren je nach Reifegrad im Bereich von 5-15%. Die hohe Verfügbarkeit an freien Aminosäuren und der teils lange Reifungsprozess bieten ideale Voraussetzungen für die Bildung hoher Gehalte an biogenen Aminen. Neben Histamin und Tyramin können in Käsen mit Qualitätsproblemen auch bedeutende Mengen an Cadaverin und Putrescin enthalten sein, während z.B. β -Phenyletylamin, Isopentylamin, Tryptamin meist nur in geringeren Konzentrationen anzutreffen sind. In Käsen mit ausgepräg-

ter Bildung von biogenen Aminen ist über die gesamte Reifungsdauer ein kontinuierlicher bzw. linearer Anstieg zu beobachten.

Die sortenspezifische Milchvorbehandlung, Verarbeitung, Zusammensetzung und Reifungsdauer beeinflusst die Gehalte an biogenen Aminen stark. Erhebungen zum Gehalt an biogenen Aminen in einigen Schweizer Käsesorten wurden bereits in den 80-er Jahren von der ehemaligen Forschungsanstalt für Milchwirtschaft durchgeführt, wobei Emmentaler im Alter von 4-5 Monaten und Gruyère im Alter von 6-7 Monaten untersucht wurden. In solchen milden Käsen sind meist nur geringe Mengen an biogenen Aminen enthalten. Die Verbesserung der Lagerstabilität verschiedener Käsesorten erlaubt heute deutlich längere Reifungszeiten. So werden im Segment der Premiumkäse vermehrt auch Käse angeboten, die lange ausgereift wurden. In neueren Erhebungen wurden daher vermehrt solche Käse unter-

sucht, da bei langer Ausreifung eher „Ausreisser“ mit hohen Konzentrationen an biogenen Aminen zu erwarten sind. Solche Ausreisser können praktisch bei allen Käsesorten gefunden werden. Wie aus Tabelle 2 und Tabelle 3 hervorgeht, sind bei Käseproben mit hohen Konzentrationen an biogenen Aminen meist

Histamin und Tyramin stark erhöht. Einzig bei Schabziger, dessen Herstellung auch technologisch sehr unterschiedlich abläuft, wurden auch Cadaverin, Putrescin, β -Phenylethylamin und Tryptamin in hohen Konzentrationen nachgewiesen.

Tabelle 2: Einzelproben von Glarner Schabziger und verschiedener Halbhartkäse mit stark erhöhtem Gehalt an biogenen Aminen (Angaben in mg/kg)

Merkmal	Glarner Schabziger (Zigerstöckli)	Tilsiter rot	Appenzeller extra	Raclette (aus thermisierter Milch)
Alter	2 Mte.	4 Mte.	> 6 Mte.	10 Mte.
Cadaverin	1413	72	36	21
Histamin	760	765	340	945
Isopentylamin	< 2	< 2	< 2	< 2
Putrescin	414	< 2	5	< 2
β -Phenylethylamin	491	12	60	86
Tryptamin	219	< 2	< 2	< 2
Tyramin	713	169	744	454
Summe biogene Amine	4010	1018	1185	1506
Bermerkungen zur Käsequalität	Normal-fabrikation	Normal-fabrikation	Normal-fabrikation	Lochungsfehler, brennend; deklassiert

Tabelle 3: Einzelproben verschiedener Hart- und Extrahartkäse mit stark erhöhtem Gehalt an biogenen Aminen (Angaben in mg/kg)

	Berner Alpkäse AOC	Berner Hobelkäse AOC	Emmentaler AOC	Emmentaler AOC	Le Gruyère AOC	Sbrinz AOC
Alter	13 Mte.	33 Mte.	5.5 Mte.	12 Mte.	12 Mte.	12 Mte.
Cadaverin	7	< 2	4	< 2	178	< 2
Histamin	304	1823	630	1364	2265	1289
Isopentylamin	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Putrescin	214	134	481	< 2	67	< 2
β -Phenylethylamin	108	15	17	< 2	30	< 2
Tryptamin	< 2	< 2	< 2	47	< 2	< 2
Tyramin	720	566	505	< 2	744	42
Summe biogene Amine	1353	2538	1637	1411	3283	1332
Bermerkungen zur Käsequalität	scharf, brennend	mindere Qualität	gebläht, Gläs, beissend	nicht auffallend	nicht auffallend	Gläs, brennend, stechend



Abbildung 3: Deklassierter Raclette im Alter von 10 Monaten mit fehlerhafter Lochung, brennendem Geschmack und stark erhöhtem Gehalt an biogenen Aminen (1506 mg/kg).

Bei gereiften Halbhartkäsen sind maximale Konzentrationen an biogenen Aminen im Bereich von 1000-1500 mg/kg zu erwarten während bei Hart- und Extrahartkäsen aufgrund der längeren Reifung bis zu 3300 mg möglich sind. In französischem Blauschimmelkäse (Bresse bleu) wurden gemäss Literaturangaben bis zu 4093 mg/kg Histamin und bis zu 2271 mg/kg Cadaverin gefunden. Hohe Gehalte an biogenen Aminen sind gehäuft in Käsen mit schlechter Ausreifbarkeit zu finden (Beispiel siehe Abbildung 3). Ein grosser Teil der in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführten Käse wurde aufgrund von qualitativen Fehlern bei ALP untersucht. Viele dieser Käse zeigten eine fehlerhafte Lochung (Gläs) oder fielen durch atypische geschmackliche Abweichungen auf (oft brennender, beissender Geschmack). Im Normalfall werden solch fehlerhafte Produktionen bereits bei der Taxation erkannt. Durch die frühzeitige Verwertung fehlerhafter Käse

und die Selektion erstklassiger Käse für die Ausreifung tragen Käsehersteller und Affineure massgebend zur Verhinderung hoher Gehalte an biogenen Aminen in Käse bei. Die oft zu lesende Verallgemeinerung, dass Rohmilchkäse bezüglich biogenen Aminen als problematisch einzustufen sind, ist nur für den Fall eines ungenügenden Qualitätsmanagements zutreffend. In einem solchen Fall bietet auch die Elimination der Rohmilchflora durch eine Pasteurisation keine ausreichende Sicherheit, da auch Reinfektionen oder die Verwendung ungeeigneter Kulturen zu hohen Gehalten an biogenen Aminen führen können. Die nachfolgenden individuellen Angaben zu verschiedenen Schweizer Käsesorten zeigen, dass in qualitativ hochwertigen Käsen aus Rohmilch oder thermisierter Milch trotz langer Ausreifung (meist) mit tiefen Gehalten an biogenen Aminen gerechnet werden kann.

3.2 Emmentaler AOC

In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind die Auswertungen von zwei Erhebungen in Emmentaler mild zusammenfasst. In beiden Erhebungen wurden in Emmentaler mild nur geringe Gehalte an Histamin gefunden, während Tyramin vereinzelt

bereits in Konzentrationen von bis zu 600 mg/kg enthalten war. Die Daten ausländischer Grosslockkäse zeigen aber, dass bereits nach Reifungszeiten von 2.5 bis 4 Monaten sehr hohe Gehalte an Histamin möglich sind.

Die höheren Gehalte an biogenen Aminen in ausländischen Grosslockkäsen sind vermutlich auf fütterungsbedingte Unterschiede in der Rohmilchflora sowie die beschleunigte Reifung

zurückzuführen. Daneben sind aber auch Unterschiede in der Rezeptur und Verarbeitung (Milchvorbehandlung, Kulturen, Wassergehalt) von Bedeutung.

Tabelle 4: Gehalte an biogenen Aminen in 4-5 Monate altem Schweizer Emmentaler (n = 20, Angaben in mg/kg)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	< 2	2	5	6
Histamin	< 2	5	22	46	60
Putrescin	< 2	< 2	1	2	5
Tyramin	< 2	21	42	281	600

Sieber et al., Schweiz. Milchw. Forsch. 17, 9-16, (1988)

Tabelle 5: Vergleich der Gehalte biogener Amine in Schweizer Emmentaler und ausländischen Grosslockkäsen (Angaben in mg/kg)

	Algäu)		Bretagne		Schweiz		Finnland		Savoie		Vorarlberg	
	(N=3)		(N=3)		(N=6)		(N=2)		(N=3)		(N=3)	
	4 Mte.		2.5 Mte.		4 Mte.		3 Mte.		3 Mte.		3 Mte.	
	Mittel	s_x	Mittel	s_x	Mittel	s_x	Mittel	s_x	Mittel	s_x	Mittel	s_x
Cadaverin	44.0	35.0	5.6	7.0	0.2	0.3	25.0	15.0	8.6	6.7	1.1	0.8
Histamin	672.0	376.0	123.0	149.0	12.3	7.4	59.0	26.0	478.0	434.0	205.0	105.0
Putrescin	15.0	21.0	2.3	1.2	<2.0	-	<2.0	-	24.0	19.0	<2.0	-
Tyramine	178.0	121.0	8.6	8.4	54.0	123.0	220.0	45.0	403.0	269.0	117.0	91.0
Summe biogene Amine	920.0	420.0	142.0	165.0	81.0	134.0	325.0	14.0	948.0	709.0	325.0	195.0

Pillonel et al., Ital. J. Food Sci. 15, 53-62, (2003)

Emmentaler AOC zeichnet sich durch seine gute Ausreifbarkeit aus. Es ist aber auch bekannt, dass der Gehalt an biogenen Aminen im Verlauf der Reifung zunimmt. Im Jahr 2006 wurde daher in Zusammenarbeit mit der Sortenorganisation Emmentaler Switzerland eine Erhebung durchgeführt. Von 16 Emmentaler Käsereien verschiedener Regionen (TG/SG, Zentralschweiz, BE/FR) wurden einzelne Laibe aus der Winter- und Sommerfabrikation 2006 im Alter von 3-4, 7-8 und 11-12 Monaten auf den Gehalt an biogenen Aminen untersucht. Um auch betriebsspezifische Einflüsse zu er-

kennen, wurden von 9 Emmentaler Käsereien je 3 Laibe der März- und Juni-Produktion untersucht, die über einen Zeitraum von 3 Wochen hergestellt worden waren. Insgesamt wurden die Messdaten von 66 Laiben bzw. rund 200 Käseproben ausgewertet. Wie aus den Daten von Tabelle 6 und Abbildung 4 hervorgeht, ist der Gehalt an biogenen Aminen je nach Käserei sehr unterschiedlich. Daraus lässt sich folgern, dass Kontaminationen bei der Milchgewinnung, Milchsammlung oder Verarbeitung für die betrieblichen Unterschiede im Gehalt an biogenen Aminen verantwortlich sind.

Tabelle 6: Betriebliche Unterschiede im durchschnittlichen Gehalt an biogenen Aminen in Emmentaler AOC (Angaben in mg/kg). Die untersuchten Laibe stammen aus Sommer- und Winterfabrikationen und wurden nach 3-4, 7-8 und 11-12 Monaten untersucht.

Herstellbetrieb	L	J	H	O	Q	G	A	N	C	I	B	M	P	S	R	K
Anzahl Proben (N)	18	18	18	6	6	18	5	18	5	15	23	18	6	5	6	12
Ø Alter Proben	7.2	7.2	7.2	8	8	7.2	11.4	6.2	11.4	7.1	8.1	7.2	8	7.2	8	6.3
Cadaverin	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Histamin	269	109	86	84	64	67	75	47	40	34	39	28	4	9	5	4
Putrescin	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Tyramin	139	16	22	20	34	28	19	32	34	31	21	25	37	25	24	21
Summe biogene Amine	411	125	108	104	97	95	94	78	74	62	57	53	41	32	29	23

Quelle: Monitoring des Gehaltes an biogenen Aminen in Emmentaler (Versuch 06-32-50)

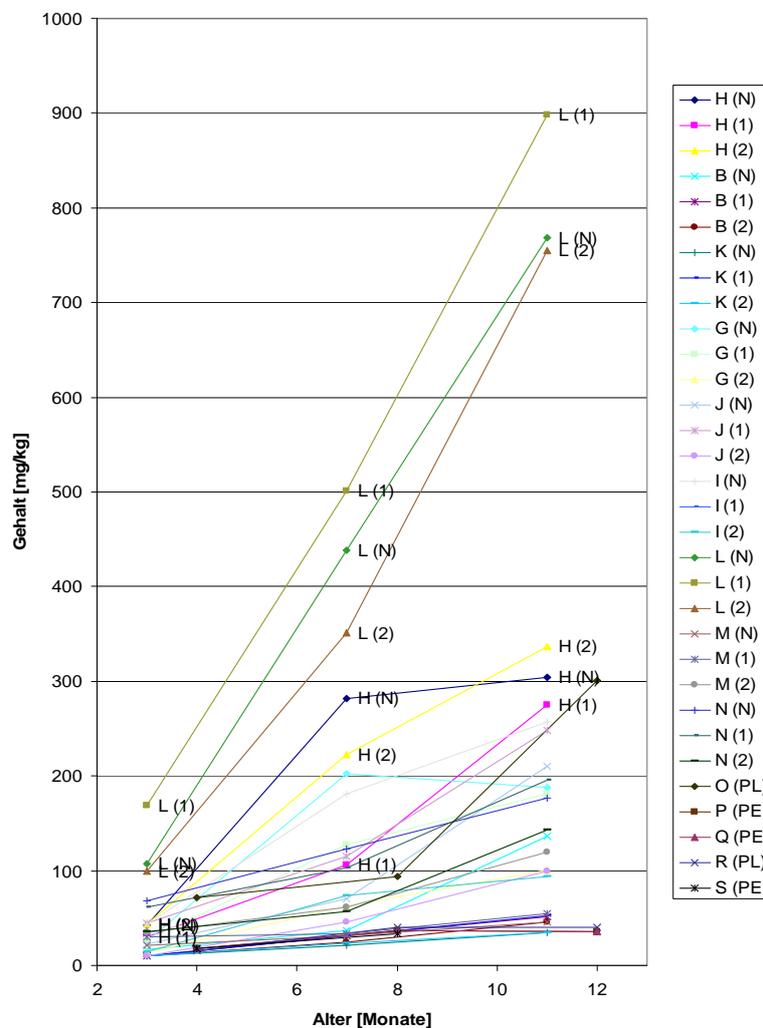


Abbildung 4: Individueller Verlauf der Summe an biogenen Aminen in Emmentaler aus unterschiedlichen Betrieben über eine Reifungsdauer von 11-12 Monaten. Bei den Käsen L (N), L (1) und L (2) handelt es sich um drei Laibe aus der gleichen Käserei (L), die über einen Zeitraum von 3 Wochen hergestellt wurden.

Die wichtigsten Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In der Regel liegt der Gehalt an biogenen Aminen nach 12-monatiger Reifung von Emmentaler AOC unter 200 mg/kg. Es ist aber mit „Ausreissern“ zu rechnen, die bis zu 10-fach erhöhte Gehalte an biogenen Aminen enthalten können.
- Der Gehalt an biogenen Aminen in Käse ist je nach Herstellbetrieb sehr unterschiedlich. Findet man einen „Ausreisser“, muss damit gerechnet werden, dass die ganze Produktion dieses Betriebes über einen längeren Zeitraum erhöhte Gehalte an biogenen Aminen aufweist. Die drei Laibe aus der Winterfabrikation und Sommerfabrikation von Betrieb L wiesen beispielsweise alle stark erhöhte Gehalte an Histamin und Tyramin auf (siehe Abbildung 4).
- Die Zunahme an biogenen Aminen in Emmentalern beruht hauptsächlich auf der Zunahme an Histamin und Tyramin. Die unterschiedliche Entwicklung von Histamin und Tyramin deutet an, dass unterschiedliche Keime für deren Bildung verantwortlich sind. In den Käsen von Betrieb L wurden beispielsweise erhöhte Gehalte an Enterokokken gefunden, von denen viele in der Lage sind, Tyramin zu bilden. Weiter wurde *Lactobacillus buchneri* nachgewiesen. Dabei handelt es sich um eine obligat heterofermentative Milchsäurebakterienart, von der bekannt ist, dass ein Teil der Stämme aus-

gesprochen viel Histamin bildet. *Lactobacillus buchneri* ist auch in Silagen zu finden.

In einer weiteren Erhebung wurden im Jahr 2008 die Gehalte an biogenen Aminen in 12 Monate gereiftem Emmentaler untersucht. Von den untersuchten Käsen aus 10 verschiedenen Herstellbetrieben, wiesen die Käse von 2 Betrieben mit 576 und 911 mg/kg deutliche erhöhte Histamingehalte auf (siehe Tabelle 7). In der Folge wurden vier weitere Proben aus dem Betrieb mit dem höchsten Gehalt untersucht. Die vier Nachkontrollen deckten eine Fabrikationsperiode von 6 Monaten ab und wiesen alle erhöhte Gehalte an Histamin auf (400, 530, 725 und 1364 mg/kg). Auch dieses Beispiel bestätigt, dass „Ausreisser“ sehr wohl einen betriebsspezifischen Hintergrund haben und nicht zufälliger Natur sind. Bei der Auswahl der Lieferanten für feucht- bzw. höhlengereifte Käse ist daher bei der Beurteilung der Ausreifbarkeit neben Teig, Aroma und Geschmack auch der Gehalt an biogenen Aminen als Kriterium zu berücksichtigen. Durch eine periodische Prüfung der ausgereiften Käse können Affineure problematische Käseereien frühzeitig erkennen. Die Käse solcher Käseereien sollten möglichst jung in Verkehr gebracht werden und eignen sich nicht für die Ausreifung. Ferner bestätigt auch diese Erhebung erneut, dass Emmentaler AOC nach 12 monatiger Reifung in der Regel moderate Gehalte an biogenen Aminen aufweist.

Tabelle 7: Erhebung zum Gehalt an biogenen Aminen in 12 Monate gereiftem Emmentaler AOC aus verschiedenen Herstellbetrieben (Angaben in mg/kg, N=10)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	< 2	< 2	< 2	3
Histamin	< 2	35	65	191	911
Putrescin	< 2	< 2	< 2	< 2	3
Tyramin	28	29	31	35	77
Summe biogene Amine	34	85	98	221	945

Die beiden Amine Cadaverin und Putrescin sind üblicherweise in Emmentaler AOC nicht nachweisbar. In italienischen Käsen wurde die Bildung dieser Amine auf die Präsenz von En-

terobacteriaceen und Pseudomonaden zurückgeführt. Wie das nachfolgende Beispiel zeigt, ist ein hoher Gehalt an Putrescin oder Cadaverin in Emmentaler nur bei mikrobiologischen

Qualitätsproblemen zu erwarten (Indikator für Mängel in der Milchqualität oder Betriebshygiene). Das Foto in Abbildung 8 zeigt einen fehlerhaften Emmentaler, der nach 5 ½ Monaten Reifung einen atypisch beissenden Geschmack, Blähungssymptomen und einen hohen Gehalt an biogenen Aminen (1637 mg/kg) aufwies. Neben Histamin (630 mg/kg) und Tyramin (505 mg/kg) wurde ein atypisch hoher Gehalt an Putrescin (481 mg/kg)

festgestellt. Im Käse konnte keine Prop-Nachgärung festgestellt werden. Die Bildung biogener Amine führt ebenfalls zur Freisetzung von CO₂, was vermutlich in diesem Praxisfall die Blähung verursachte. Auch bei anderen Käseproben wurde wiederholt beobachtet, dass Käse mit brennendem, beissendem Geschmack oft einen erhöhten Gehalt an biogenen Aminen aufweisen.



Abbildung 5: Fehlerhafter Emmentaler, 5 ½ Monate gereift mit atypisch beissendem Geschmack, Blähungssymptomen und hohem Gehalt an biogenen Aminen (Histamin 630 mg/kg, Tyramin 505 mg/kg, Putrescin 481 mg/kg).

3.3 Gruyère AOC

In drei Erhebungen wurde der Gehalt an biogenen Aminen in Gruyère im Alter von 6-7, über 8 und 12 Monaten untersucht (siehe Tabelle 8, Tabelle 9, Tabelle 10). Im Durchschnitt sind die Gehalte an biogenen Aminen in Gruyère im Vergleich zu anderen Käsesorten tiefer, was vermutlich auf der höheren Brenntemperatur und der damit verbundenen Reduktion der Rohmilchflora beruht. In der Regel ist Tyramin dominant, daneben sind tiefe Konzentrationen an Cadaverin, Histamin und Putrescin vorzufinden. In seltenen Fällen gibt es auch bei Gruyère so genannte „Ausreisser“ mit atypisch hohen Gehalten an biogenen Aminen. So war in der Erhebung der über 8 Monate ausgereiften Käseproben eine Probe enthalten, die stark erhöhte Werte an Histamin (2265 mg/kg), Tyramin (744 mg/kg) und Cadaverin (307 mg/kg)

aufwies. Es ist zu vermuten, dass solche Käse auch in sensorischer Hinsicht atypisch oder gar fehlerhaft sind.

Entgegen den Erwartungen wurde in den 12 Monate gereiften Gruyère (Tabelle 10) die tiefsten Gehalte an biogenen Aminen ermittelt. Die bisherigen Erfahrungen deuten darauf hin, dass biogene Amine im Verlauf der Reifung meist zunehmen und kaum abgebaut werden. Es ist daher anzunehmen, dass die gezielte Auswahl von qualitativ hochwertigen und optimal ausreifbaren Käsen sich auch vorteilhaft auf die Gehalte an biogenen Aminen in den 12 Monate gereiften Käsen auswirkt. Auch bei Gruyère misalé und Gruyère doux sind in der Regel Gehalte an biogenen Aminen unter 300 mg/kg zu erwarten.

Tabelle 8: Biogene Amine in 6-7 Monate altem Gruyère (N=50, Angaben in mg/kg)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	10	15	25	79	400
Histamin	< 2	55	66	123	200
Putrescin	< 2	2	5	75	200
Tyramin	10	19	37	232	500

Sieber et al., Schweiz. Milchw. Forsch. 17, 9-16, (1988)

Tabelle 9: Gehalt an biogenen Aminen in 8 Monate gereiftem Gruyère (Angaben in mg/kg, N=10, Erhebung 2006)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	27	45	96	307
Histamin	< 2	30	35	37	2265
Putrescin	< 2	3	16	26	67
Tyramin	66	99	129	138	744
Summe biogene Amine	66	156	234	275	3283

Tabelle 10: Gehalt an biogenen Aminen in 12 Monate gereiftem Gruyère (Angaben in mg/kg, N=12, Erhebung 2008)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	6	11	19	82
Histamin	< 2	< 2	< 2	12	34
Putrescin	< 2	< 2	< 2	5	11
Tyramin	30	37	44	48	237
Summe biogene Amine	30	58	65	104	294

3.4 Sbrinz

Die Gehalte an biogenen Aminen in Sbrinz ergeben ein sehr ähnliches Bild wie bei Gruyère. Meist sind auch Spuren von Tryptamin nachweisbar. Obwohl die Reifung dieses Rohmilchkäses mindestens 16 Monate dauert, sind in Sbrinz mit Ausnahme von sehr seltenen „Ausreissern“ nur sehr tiefe Gehalte an biogenen Aminen zu erwarten (Tabelle 11). Auch dieses Beispiel zeigt, dass in Hartkäsen aus Rohmilch mit hohen Brenntemperaturen tiefe Gehalte an biogenen Aminen zu erwarten sind. In den 45 untersuchten Sbrinzproben lag die Summe biogener Amine mit Ausnahme eines Ausreissers stets < 100 mg/kg. Beim Ausreisser handelte es sich um eine Probe aus einer Monatsproduktion, die bereits im Alter von 12 Monaten

durch Gläs sowie einen brennend, stechenden Geschmack auffiel und daher deklassiert wurde. Zudem war der pH-Wert in der Probe mit 5.73 im Vergleich zur einer Probe guter Qualität (pH 5.52) deutlich erhöht. Es ist bekannt, dass *Lactobacillus buchneri* unter anaeroben Bedingungen Milchsäure unter Freisetzung von CO₂ in Essigsäure und 1,2-Propan diol abbauen kann. Der hohe Histamingehalt (1289 mg/kg), die Gläsbildung sowie der stechende Geschmack sind möglicherweise Anzeichen, dass die qualitativen Probleme bei diesem Ausreisser auch im Zusammenhang mit der Bildung biogener Amine stehen und durch diesen Keim verursacht wurden.

Tabelle 11: Gehalt an biogenen Aminen in Sbrinz (Angaben in mg/kg, N=45, Probeneingang 1997-2009)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	2	4	4	6	15
Histamin	4	24	27	30	1289
Putrescin	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Tyramin	2	9.5	14	27.5	47
Summe biogene Amine	12	20	37	50.5	1332

3.5 Berner Alp- und Hobelkäse

Berner Alp- und Hobelkäse muss gemäss AOC Pflichtenheft aus Rohmilch hergestellt werden, wobei eine Brenntemperatur von mindestens 50°C vorgeschrieben wird. Anlässlich der Alpkäsemeisterschaften wurden im Jahr 2006 Proben der zehn bestklassierten Berner Hobelkäse erhoben, die auch auf den Gehalt an biogenen

Aminen untersucht wurden. Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, wiesen die qualitativ guten Hobelkäse alle sehr geringe Gehalte an biogenen Aminen auf. Meist waren nur Spuren von Tyramin nachweisbar.

Tabelle 12: Gehalt an biogenen Aminen in qualitativ gutem, 25 Monate gereiftem Berner Hobelkäse (Angaben in mg/kg, N=10, Erhebung 2006)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	< 2	< 2	< 2	6
Histamin	< 2	< 2	< 2	7	18
Putrescin	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Tyramin	17	21	29	34	78
Summe biogene Amine	17	26	34	38	84

Jakob et al., Agrarforschung 14(3), 69-101, 2007

Im Gegensatz dazu wurden im Zeitraum 2007-2008 auch gezielt fehlerhafte Berner Alpkäse im Alter von 13-14 Monaten untersucht, die wegen Fehler in der Lochung (Gläs) und im Geschmack (oft brennend, scharf) auffielen. Die in Tabelle 13 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die fehlerhaften Alpkäse oft auch stark erhöhte Gehalte an biogenen Aminen aufwiesen. Der Gehalt an biogenen Aminen ist daher auch ein Indikator für die Käsequalität. Es wird vermutet, dass hohe Gehalte an biogenen Aminen für den brennenden, scharfen Geschmack verantwortlich sind. Auch die Entstehung von Gläs kann zumindest teilweise durch die Bildung biogener Amine erklärt werden, da bei diesem enzymatischen Pro-

zess CO₂ freigesetzt wird. Für die Ausreifung zu Hobelkäse werden bewusst qualitativ gute Alpkäse ausgewählt. Trotzdem ist nicht auszuschliessen, dass auch fehlerhafte Alpkäse zu Hobelkäse ausgereift werden, weshalb auch unter den Hobelkäsen „Ausreisser“ mit hohen Gehalten an biogenen Aminen gefunden werden. So wurde beispielsweise in einem 33 Monate gereiften Hobelkäse, der vom Hersteller als „nicht so bekömmlich“ bezeichnet wurde, Gehalte an Histamin, Tyramin und Putrescin von 1823, 566 und 134 mg/kg ermittelt (Summe biogene Amine 2538 mg/kg). Dieses Beispiel verdeutlicht, dass bei der Ausreifung von qualitativ fehlerhaften Käsen mit extremen Gehalten an biogenen Aminen zu rechnen ist.

Tabelle 13: Gehalt an biogenen Aminen in fehlerhaftem Berner Alpkäse (Angaben in mg/kg, N=19, Erhebungen 2007-2008)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	0	0	2	13	138
Histamin	0	16	119	557	1434
Putrescin	0	7	11	20	581
Tyramin	29	68	101	261	720
Summe biogene Amine	66	136	521	887	1487

3.6 Appenzeller

Bei Halbhartkäse führt der höhere Wassergehalt zu einer beschleunigten Proteolyse, was auch die frühere Bildung biogener Amine begünstigt. Eine erste Erhebung zum Gehalt an biogenen Aminen in 4½-5½ Monate altem Appenzeller wurde bereits 1988 veröffentlicht (Tabelle 14). In dieser Erhebung wurden teils sehr hohe Konzentrationen an biogenen Aminen festgestellt, wobei über dem Bereich der 75%-Quartile besonders hohe Gehalte an Cadaverin gemessen wurden. In einer neueren Erhebungen zum Reifungsverlauf von Appenzeller wurden die Gehalte an biogenen Aminen in Käse mit unterschiedlichem Reifegrad unter-

sucht (Tabelle 15, Tabelle 16 und Tabelle 17). Diese neueren Erhebungen ergaben insbesondere für Cadaverin und Tyramin deutlich tiefere Gehalte. Diese beiden Amine werden hauptsächlich durch Enterobacteriaceen bzw. Enterokokken gebildet. Als Gründe für die tieferen Gehalte an Cadaverin sind Verbesserungen in der Rohmilchqualität, Betriebshygiene sowie die vermehrte Anwendung der Thermisation (Abendmilch und Morgenmilch) in Betracht zu ziehen. Die Resultate der Erhebungen mit Appenzeller zeigen, dass aminbildende Keime durch eine Thermisation nur ungenügend reduziert werden.

Tabelle 14: Gehalt an biogenen Aminen in 4½-5½ Monate altem Appenzeller surchoix (Angaben in mg/kg, N=50, Erhebung 1988)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	10	28	18	521	1300
Histamin	10	68	173	357	500
Putrescin	0	2	2	45	100
Tyramin	10	26	57	372	800

Sieber et al., Schweiz. Milchw. Forsch. 17, 9-16, (1988)

Tabelle 15: Gehalt an biogenen Aminen in 3-4 Monate altem Appenzeller classic (Angaben in mg/kg, N=10, Erhebung 2001)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	2	19	24	56	90
Histamin	60	92	105	207	435
Putrescin	< 2	< 2	< 2	5	8
Tyramin	< 2	10	25	53	68
Summe biogene Amine	91	173	227	280	473

Quelle: Der Appenzeller und seine Charakterisierung, ALP Interner Bericht 4 /2003

Tabelle 16: Gehalt an biogenen Aminen in 4-6 Monate altem Appenzeller surchoix (Angaben in mg/kg, N=10, Erhebung 2001)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	5	28	56	89	121
Histamin	50	76	103	216	456
Putrescin	< 2	< 2	2	8	18
Tyramin	11	31	53	117	174
Summe biogene Amine	137	196	281	356	572

Quelle: Der Appenzeller und seine Charakterisierung, ALP Interner Bericht 4 /2003

Tabelle 17: Gehalt an biogenen Aminen in über 6 Monate altem Appenzeller extra (Angaben in mg/kg, N=22, Erhebungen 2002 und 2007)

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	13	35	80	383
Histamin	46	95	186	278	571
Putrescin	< 2	< 2	5	7	30
Tyramin	16	54	93	207	744
Summe biogene Amine	134	268	420	652	1185

Quelle: Der Appenzeller und seine Charakterisierung, ALP Interner Bericht 4 /2003 und Versuch 07-32-15

Es ist daher nicht erstaunlich, dass Halbhartkäse im Vergleich zu Hartkäse bei gleicher Reifungsdauer höhere Gehalte an biogenen Aminen aufweist. Bei Appenzeller dominiert in der Regel Histamin, gefolgt von Tyramin und Cadaverin, während Putrescin nur

in Spuren enthalten ist. Die Zunahme an biogenen Aminen während der Reifung beruht vor allem auf dem Anstieg von Tyramin. Dies lässt vermuten, dass unterschiedliche Keimgruppen an der Bildung von Cadaverin, Histamin und Tyramin beteiligt sind.

3.7 Tilsiter

Das Spektrum und der Gehalt an biogenen Aminen in Tilsiter grün (Tabelle 18) und Tilsiter rot (Tabelle 19) zeigen deutliche Unterschiede. Durch die Pasteurisation der Milch werden Ein-

flüsse der Rohmilchflora weitgehend unterdrückt. Als Folge davon sind die Gehalte an biogenen Aminen in Tilsiter grün insgesamt tiefer. In der im Jahr 2009 durchgeführten Er-

hebung waren die Gehalte an Histamin in der Mehrheit der Käse unterhalb der Nachweisgrenze. Es wurden vor allem Cadaverin und Putrescin gefunden, was am ehesten mit kleineren Rekontaminationen (Enterobacteriaceen, Pseudomonaden) erklärt werden kann.

In Tilsiter rot waren je nach Käse Tyramin, Histamin oder Cadaverin dominant. Die ermit-

telten Gehalte lagen in einem ähnlichen Bereich wie bei Appenzeller surchoix und extra, was aufgrund der technologisch ähnlichen Herstellverfahren nicht erstaunt. Im Vergleich zu Appenzeller sind in Tilsiter aufgrund der schnelleren Reifung nach gleichen Reifungszeiten etwas höhere Gehalte an biogenen Aminen zu finden.

Tabelle 18: Gehalt an biogenen Aminen in 5-8 Wochen altem Tilsiter grün aus verschiedenen Herstellbetrieben (Angaben in mg/kg, N=7, Erhebung 2009).

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	3	35	63	126	133
Histamin	< 2	< 2	< 2	8	26
Putrescin	< 2	3	17	37	49
Tyramin	< 2	15	22	32	35
Summe biogene Amine	22	65	127	181	217

Tabelle 19: Gehalt an biogenen Aminen in 13-18 Wochen altem Tilsiter rot aus verschiedenen Herstellbetrieben (Angaben in mg/kg, N=23, Erhebung 2009).

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	< 2	< 2	32	102	657
Histamin	10	26	53	112	765
Putrescin	< 2	< 2	< 2	< 2	59
Tyramin	17	38	91	169	578
Summe biogene Amine	48	197	275	490	1018

Die Daten von Tilsiter rot und grün zeigen, dass die Thermisation bzw. Pasteurisation der Milch zu deutlich unterschiedlichen Spektren und Gehalten an biogenen Aminen in Käse führen. Bekannte aminbildende Keime wie z.B. Entero-

kokken (Tyramin) und *Lactobacillus buchneri* (Histamin) zeichnen sich durch eine relativ hohe Hitzeresistenz aus und werden durch eine Thermisation nur ungenügend inaktiviert.

3.8 Raclette

Zu den Gehalten an biogenen Aminen in Raclette sind nur wenig Daten verfügbar. Raclette wird je nach Herkunft aus Rohmilch (z.B. Raclette du Valais), thermisierter Milch oder auch aus pasteurisierter Milch (industrielle Hersteller) hergestellt. Aufgrund des saisonal stark schwankenden Absatzes schwankt auch die Reifungsdauer von Raclette erheblich. Im Normalfall beträgt die Reifungsdauer von Raclette

Suisse ca. 12-16 Wochen, daneben sind aber auch 5-6 Monate oder noch länger gereifte Käse auf dem Markt erhältlich. Je nach Milchvorbehandlung und Ausreifung sind bei Raclette vergleichbare Gehalte an biogenen Aminen wie etwa in Tilsiter rot und Tilsiter grün zu erwarten. Im Gegensatz zu anderen Halbhartkäsen wird Raclette in der Regel in deutlich grösseren Mengen konsumiert (200-300g),

weshalb bei dieser Sorte erhöhte Gehalte an biogenen Aminen besonders problematisch sind. Biogene Amine sind hitzestabil und werden somit beim Schmelzen des Käses nicht zerstört. Die Analyse des Gehaltes an biogenen Aminen von zwei Raclette aus thermisierter Milch, welche zu Kundenreklamationen führten,

ergab Werte von 820 und 1010 mg/kg, wobei in beiden Probe vor allem Histamin (227 und 532 mg/kg) und Tyramin (541 und 407 mg/kg) gefunden wurde. In einem Falle konnten die Beschwerden (Durchfall) auf eine Histaminunverträglichkeit zurückgeführt werden.

3.9 Schabziger

Im klassischen Verfahren wird Glarner Schabziger durch eine Säure/Hitze fällung der Milchproteine aus Magermilch gewonnen. Der so gewonnene Rohziger wird während ca. 3-12 Wochen gereift und darauf unter Beigabe von Salz für ca. 3-6 Monate in einem Silo zum „Siloziger“ ausgereift. Dabei durchläuft der Ziger eine Milchsäuregärung und Buttersäuregärung. Nach der Kräuterzugabe beim Mahlen wird der Ziger Teig zu Zigerstöckli geformt oder zum Zigerpulver getrocknet. Der Wassergehalt von Zigerstöckli liegt etwa bei 58g/100g, während Zigerpulver nur etwa noch 27g/100g enthält. Glarner Schabziger weist nicht selten erhöhte Gehalte an biogenen Aminen auf (Tabelle 20). Bei der Säure/Hitze fällung werden vegetative Keime vollständig eliminiert, weshalb „Spontangärungen“ sehr heikel sind. Die Zugabe definierter Kulturen verbessert daher die Produktionssicherheit von Schabziger. Dennoch sind unerwünschte Kontaminationen bei

der Verarbeitung des Rohzigers und Silozigers nur schwer vermeidbar. Die hohe Belastung mit Cadaverin lässt vermuten, dass vor allem Kontaminationen mit Enterobacteriaceen problematisch sind. Der tiefe Salzgehalt im Rohziger begünstigt das Wachstum unerwünschter Keime. Daneben beschleunigt der hohe Wassergehalt in Rohziger und Siloziger die Proteolyse und damit die Freisetzung freier Aminosäuren, die durch Keime der Kontaminationsflora zu biogenen Aminen abgebaut werden. Schabziger ist aufgrund seiner sensorischen Eigenschaften ein Produkt, das im Gegensatz zu Raclettekäse nur in sehr kleinen Mengen konsumiert wird. Es ist wohl vor allem diesem Umstand zu verdanken, dass der Konsum von Schabziger trotz hohem Gehalt an biogenen Aminen kaum Probleme verursacht.

Tabelle 20: Gehalt an biogenen Aminen in Glarner Schabziger (Zigerstöckli & Ziegerpulver; Angaben in mg/kg, N=11, Einzelproben 2000-2003).

Merkmal	Minimum	25%-Quantil	50%-Quantil	75%-Quantil	Maximum
Cadaverin	123	503	1126	1295	1712
Histamin	71	267	511	625	760
Putrescin	90	288	351	396	552
Tyramin	135	305	392	574	867
Summe biogene Amine	490	1449	2613	3341	4010

3.10 Andere Käsesorten

Über die Gehalte an biogenen Aminen in anderen Schweizer Käsesorten ist praktisch nichts bekannt. Aufgrund der erhobenen Daten für die bekanntesten Schweizer Extrahart- Hart- und Halbhartkäse lassen sich die Gehalte für die meisten Käsesorten abschätzen. Die Gehalte

an biogenen Aminen in Weichkäse sind aufgrund der kurzen Reifungszeiten meist unproblematisch. Eine Erhebung mit spanischen Käsesorten kam zum Schluss, dass Käse aus Schaf- und Ziegenmilch in der Tendenz erhöhte Gehalte an biogenen Aminen aufweisen. Dies

ist nicht direkt auf die Milchart zurückzuführen sondern beruht darauf, dass die Gesamtkeimzahlen in Schaf- und Ziegenmilch im Vergleich zu Kuhmilch oft deutlich höher sind. Grund

dafür ist einerseits die aufwändigere Milchgewinnung und andererseits der Umstand, dass die Milch oft überstellt wird, damit eine Charge produziert werden kann.

3.11 Analytische Möglichkeiten von ALP für die Praxisberatung

Wie die bisherigen Praxiserfahrungen mit Emmentaler zeigen, haben hohe Gehalte an biogenen Aminen meist einen betriebsspezifischen Hintergrund. Finden sich in Käseproben einer Käserei stark erhöhte Gehalte an Histamin oder Tyramin, muss davon ausgegangen werden, dass die ganze Produktion über einen längeren Zeitraum davon betroffen ist. Geht man davon aus, dass die verantwortlichen Keime über die Rohmilch eines Lieferanten eingeschleppt werden, wird man zur Lösung des Problems nicht darum herumkommen, den Milchlieferanten bzw. die Kontaminationsquelle ausfindig zu machen. Da sich das Problem im Käse meist erst nach mehreren Monaten Reifung bemerkbar macht und die Keimzahlen von aminbildenden Mikroorganismen in der Rohmilch in der Regel unterhalb der Nachweisgrenze liegen, ist es mit klassischen mikrobiologischen Analysen schwierig, das Problem zu lösen. Dennoch

empfiehlt es sich, in einem ersten Schritt die Rohmilchproben aller Lieferanten auf die Keimzahlen an Enterokokken und obligat heterofermentativer Lactobacillen zu untersuchen. Die Keimzahlen dieser Keimgruppen können bereits erste Hinweise auf problematische Lieferantenmilchen liefern.

Im Rahmen laufender Forschungsarbeiten versucht ALP, empfindlichere Methoden für die Praxisberatung zu entwickeln, mit denen aminbildende Keime in Lieferantenmilchproben und Käse zuverlässig nachgewiesen werden können. In zwei Praxisfällen wurde bisher versucht, mit dem in Abbildung 6 gezeigten Vorgehen die Kontaminationsquelle zu identifizieren. Finden sich in einer Lieferantenmilchprobe die gleichen Genotypen wie im Käse, kann in weiteren Schritten die Kontaminationsquelle beim Lieferanten ausfindig gemacht werden.

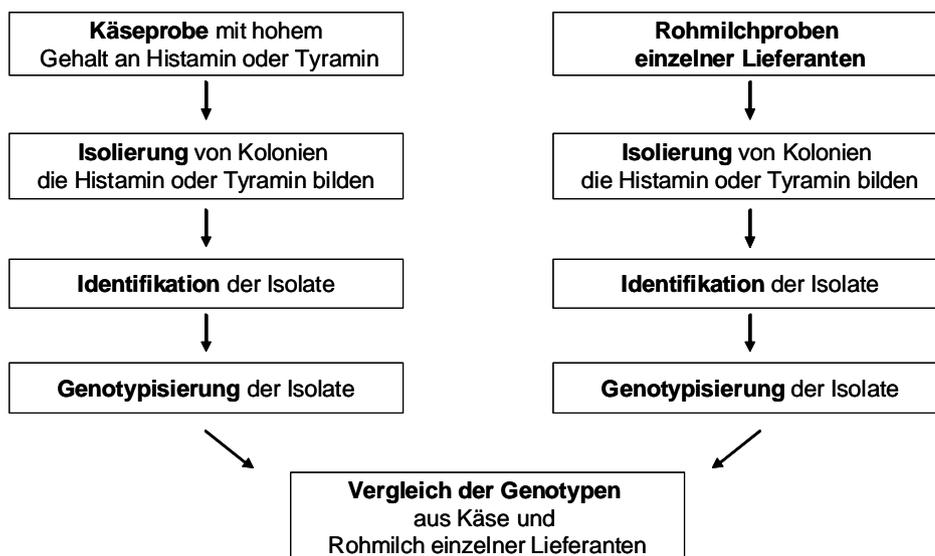


Abbildung 6: Vorgehen zur Ermittlung von Lieferanten, deren Rohmilchflora zu hohen Gehalten an Histamin und/oder Tyramin im Käse führt.

Durch Verwendung spezifischer Nährmedien (Tyr-DC Agar und His-DC Agar) lassen sich Kolonien, die Histamin oder Tyramin bilden anhand der rötlichen Färbung erkennen und isolieren. Die Isolierung von Histamin- und Tyraminbildnern wurde bereits erfolgreich am Beispiel von Emmentaler angewendet (siehe Abbildung 7). Die gewonnenen Isolate werden anschliessend mit molekularbiologischen Methoden (Sequenzierung der 16S-Untereinheit



Abbildung 7: Isolierung von Histamin bildenden Keimen (violett gefärbte Kolonien) aus 3 Monate altem Emmentaler mit einem Histamingehalt von 31 mg/kg.

Für die Überprüfung von ALP-Kulturen wurden auch molekularbiologische Methoden zum Nachweis der Gene für die Bildung der Enzyme Histamindecarboxylase und Tyramindecaboxylase angewendet. Diese beiden Enzyme sind verantwortlich für die Umwandlung von Histidin in Histamin, bzw. Tyrosin in Tyramin. Fehlen die Gene für diese beiden Enzyme im DNA-Extrakt einer Käsekultur, sind die Kulturstämme nicht in der Lage, Histamin oder Tyramin zu bilden. Umfangreiche molekularbiologische Abklärungen haben gezeigt, dass die ALP-Kulturen nicht über die erforderlichen Erbanlagen für die Bildung von Histamin und Tyramin verfügen. In

der ribosomalen RNA) identifiziert. Die Identifikation gibt Auskunft über die Bakterienart (z.B. *Lactobacillus buchneri*, *Enterococcus faecium*). Zur Unterscheidung der Isolate muss in einem weiteren Schritt eine Genotypisierung vorgenommen werden. Dabei werden sogenannte „genetische Fingerabdrücke“ erstellt mit denen verschiedene Stämme der gleichen Bakterienart unterschieden werden können.

keiner Starterkultur von ALP waren Gene für Histidindecaboxylase bzw. Tyramindecaboxylase nachweisbar.

Weiter wurde eine molekularbiologische Nachweismethode für *L. buchneri* entwickelt. Mit dieser Methode konnte *L. buchneri* in Käseproben aus zwei Käseereien nachgewiesen werden, die wiederholt hohe Gehalte an Histamin aufwiesen. Die Bildung von Histamin durch *L. buchneri* ist jedoch ein stammspezifisches Merkmal. Es ist daher auch ein positiver Befund möglich, wenn kein Histamin gebildet wird.

3.12 Zusammenfassung der Einflussfaktoren

Einflussfaktoren	Effekt	Bemerkungen
Gesamtkeimzahl	↗	Auch bei tiefen Keimzahlen sind Kontaminationen mit aminbildenden Keimen nicht ausgeschlossen. Die Zusammensetzung der Rohmilchflora ist entscheidend.
Kontamination der Rohmilch mit Enterokokken	↑↑	hitzeresistent, Wachstum während Reifung. Oft erhöhte Enterokokken-Keimzahl in Käsen mit hohem Gehalt an Tyramin.
Kontamination der Rohmilch mit <i>Lactobacillus buchneri</i>	↑↑	Stämme von <i>L. buchneri</i> bilden teilweise Histamin und wurden wiederholt aus Käsen mit sehr hohen Gehalten an Histamin isoliert. Natürliches Vorkommen in Silagen sowie Einsatz als Kultur in Siliermitteln.
Kontamination der Rohmilch mit Enterobakterien	↑	Enterobakterien bilden oft vor allem Cadaverin und Putrescin. Diese Amine finden sich fast nur in stark fehlerhaften Käsen (→ schlechte Milchqualität oder Betriebshygiene)
Kontamination der Milch mit Pseudomonaden	↑	Pseudomonaden zeigen teils starke Bildung von Putrescin. Vermehrung bei tiefen Temperaturen bei der Kühlung von Milch.
Milch verschiedener Tierarten	↗	Ziegenmilch und Schafmilch weisen in der Tendenz höhere Gesamtkeimzahlen auf. Die teils lange Zwischenlagerung der Milch mehrerer Tage für eine Käseproduktion wirkt sich ungünstig auf den Gehalt an biogenen Aminen aus.
Thermisation	↘	Durch die Thermisation wird die Rohmilchflora reduziert, das Verfahren reicht jedoch nicht aus, um aminbildende Keime zu eliminieren.
Pasteurisation	↓↓	Durch eine Pasteurisation lässt sich der Gehalt Histamin und Tyramin in Käse deutlich reduzieren. Bei Rekontaminationen sind eher Cadaverin und Putrescin zu erwarten.
Käsekulturen	↓ ↑	In den Kulturen zur Herstellung von Käse sollten keine Stämme enthalten sein, die biogene Amine produzieren können. Die Kulturen von ALP sind diesbezüglich geprüft.
Brenntemperaturen	↘	Hohe Brenntemperaturen senken wie die Thermisation das Risiko für hohe Gehalte an biogenen Aminen in Käse (Ausreisser sind möglich).
Wassergehalt, Wff	↑	Ein hoher Wassergehalt beschleunigt die Proteolyse. Ein hoher Wassergehalt begünstigt auch das Wachstum von aminbildenden Keimen und wirkt sich auch sonst ungünstig auf die Ausreifbarkeit aus. Die Bildung biogener Amine erfolgt in Halbhartkäsen deutlich schneller als in Hartkäsen.
Freie Aminosäuren	→	Sie sind das Substrat für die Bildung biogener Amine. In gereiften Käsen liegen 5-15% des Gesamtproteins als freie Aminosäuren vor (→ kein limitierender Faktor)
Salzgehalt	↘	Hohe Salzgehalte reduzieren die mikrobiologische Aktivität während der Käsereifung, hohe Gehalte an biogenen Aminen sind aber dennoch nicht auszuschließen.
Reifungsdauer	↑↑↑	bedeutendste Einflussfaktor. Enthält ein Käse aminbildende Keime, die während der Reifung aktiv bleiben, ist mit einem kontinuierlichen Anstieg an biogenen Aminen zu rechnen. Die Selektion erstklassiger Käse hat daher höchste Priorität für eine lange Ausreifung. Durch die gelenkte Verwertung fehlerhafter Käse in jungen Reifungsstadien lässt sich das Risiko für Intoxikationen mit biogenen Aminen massiv reduzieren.
Reifungstemperatur	↗	Hohe Reifungstemperaturen beschleunigen die Bildung biogener Amine. Ein Stopp der Bildung biogener Amine ist erst bei Lagertemperaturen < 2°C zu erwarten.

4 Weiterführende Literatur

- [1] Beutling D.M., Askar A.A., Barolin G.S., Bergmann H.W., Dross A.S.Ch., Kielwein G., Schlenker G.R., Wittkowski R., Biogene Amine in der Ernährung, Beutling, D. M., Springer Verlag, 2009.
- [2] Binder E., Brandl E., Über das Vorkommen und die Bedeutung biogener Amine in Lebensmitteln, Österreichische Milchwirtschaft 38 (1983) 257–259.
- [3] Crnoglavac M. , Lietha R., Biogene Amine - Ihre Rolle in Gesundheit und Krankheit und orthomolekulare Behandlungsmöglichkeiten (2004) 1-31.
- [4] Santos M.H.S., Biogenic amines: their importance in foods, Int. J. Food Microbiol. 29 (1996) 213–231.
- [5] Täufel K., Forschungsergebnisse auf dem Gebiet von Nahrung und Ernährung, ausgewählt aus dem neueren Schrifttum. 11. Mitt. Biogene Amine in Lebensmitteln und ihre Auswirkung bei der Ernährung, Nahrung - Food 14 (1970) 229–240.
- [6] Weiss C., Biogene Amine, Ernährungs-Umschau (2009) 172–179.
- [7] Sieber R. & Bilic N., Über die Bildung der biogenen Amine im Käse. Schweizer Landwirtschaftliche Forschung (1992), 31, 33-58.