

11. Kapitel

Casein-gebundener Phosphor in unterschiedlich wärmebehandelten Milchen

H. Meisel und E. Schlimme

1. Einleitung

Etwa 30 % des Phosphors der Milch sind in der Caseinfraktion als Phosphat esterartig an die Aminosäure Serin gebunden. Folglich können bei der Proteolyse von Casein verschiedene Phosphopeptide freigesetzt werden, die als typisches Strukturmerkmal eine Anhäufung von Phosphoserin in Kombination mit Glutaminsäure aufweisen. Phosphopeptide können als Carrier für Calcium und Spurenelemente dienen (1,2). Aufgrund dieser spezifischen nutritiven Effekte sind die hitzeinduzierten Veränderungen des Gehaltes an Casein-gebundenem Phosphor von besonderem Interesse.

Die technologische Behandlung kann die postprandiale Freisetzung von Peptiden aus Casein beeinflussen, da strukturell und chemisch veränderte Proteine (u.a. veränderte Seitenketten, Quervernetzungen) unterschiedliche Substrate für Verdauungsenzyme darstellen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, daß die Erhitzung (konventionelle Erhitzung bzw. Mikrowelle) von Natrium-Caseinat zu einer deutlichen Verringerung an peptidgebundenem Phosphor (Dephosphorylierung) und zu einer Abnahme der im tryptischen Hydrolysat gelösten Caseinphosphopeptide führt (3).

2. Material und Methoden

Zur Bestimmung des Casein-gebundenen Phosphors wurde das Casein-Phosphor-Verfahren gemäß DIN 10464 eingesetzt. Kurzbeschreibung der Methode: Die (ggf. homogenisierte) Probe wird zur Abtrennung der störenden Phospholipide mit Diethylether/Petroleumbenzin/NaCl extrahiert. Das Gesamtprotein wird mit Trichloressigsäure (TCE) ausgefällt. Der Filtrierrückstand wird in Natronlauge aufgelöst. Aus dieser Probelösung wird nach nasser Veraschung der Gehalt des an Casein gebundenen Phosphors bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung von hocherhitzter Milch führte erst bei einer Prozeßtemperatur von 125 °C und einer äquivalenten Heißhaltezeit von 45 s ($F_0 = 1,9$ min) zu einer Abnahme des Casein-gebundenen Phosphors (Abb.1). Bei 115 °C und einer Heißhaltezeit von 45 s (entsprechend $F_0 = 0,2$ min) war ein geringfügiger Anstieg des Gehaltes an Casein gebundenen Phosphors zu verzeichnen. Dieser Anstieg könnte auf einem analytisch bedingten Verlust an TCE-löslichen NPN (z.B. Glykopeptide) beruhen, der durch hitzeinduzierte Proteolyse freigesetzt wird (10-

20 % bei 135 °C/60 min; vgl. 4) und zu einem falsch-positiven „Anstieg“ des Casein gebundenen Phosphors führt.

Bei Sterilmilchen, die mit Prozeßtemperaturen über 110 °C und äquivalenten Heißhaltezeiten um 40 min entsprechend Sterilisationswerten $F_0 > 8$ min hergestellt wurden, korrelierte die Abnahme des Casein-gebundenen Phosphors mit der Temperaturzunahme (Abb.1; Tab. 1). Nach Belec und Jenness (1962) entspricht die thermisch-induzierte Dephosphorylierung im Temperaturbereich zwischen 110 und 140 °C einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (5). Hinsichtlich der Reaktion von Protein-gebundenen Phosphoserylresten ist außerdem bekannt, daß eine Erhitzung die Eliminierung der Phosphatgruppe am β -C-Atom fördert (6). Das hierbei gebildete Protein-gebundene Dehydroalanin ist reaktiv gegenüber nukleophilen Substanzen und kann zur intra- oder intermolekularen Bildung von z.B. Lysinoalanin (7) sowie von Histidinoalanin (8) führen, wobei eine intramolekulare Reaktion mit Phosphoserylresten bevorzugt mit benachbarten Reaktionspartnern in der Primärstruktur stattfindet. Solche Reaktionen bewirken eine Be- oder Verhinderung der proteolytischen Spaltbarkeit im Gastrointestinaltrakt.

4. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Dephosphorylierung von Caseinen bei der Herstellung von Sterilmilchen könnte sowohl eine strukturelle Veränderung als auch eine verringerte Bildung der Phosphopeptide zur Folge haben und somit deren regulatorische Wirkung als Carrier für Mineralstoffe beeinträchtigen. Dabei ist generell zu beachten, daß die Dephosphorylierung bereits bei Temperatur-Zeit-Kombinationen auftritt, die einen Sterilisationswert $F_0 > 1,9$ min entsprechen; dieser Befund wurde in hochechitzter Milch bestätigt.

5. Literatur

- (1) Meisel, H., Frister, H.: J. Dairy Res. **56**, 343-349 (1989)
- (2) Schlimme, E., Meisel, H.: Die Nahrung **39**, 1-20 (1995)
- (3) Meisel, H., Andersson, H.B., Buhl, K., Erbersdobler, H., Schlimme, E.: Z. Ernährungswiss. **30**, 227-232 (1991)
- (4) Fox, P.F.: J. Dairy Sci. **64**, 2127-2137 (1981)
- (5) Belec, J., Jenness, R.: J. Dairy Sci. **45**, 20-26 (1962)
- (6) Manson, W.: Neth. Milk Dairy J. **27**, 181-187 (1973)
- (7) De Koning, P.J., van Rooijen, P.J.: J. Dairy Res. **49**, 725-736 (1982)
- (8) Henle, T., Walter, A.W., Klostermeyer, H.: Z. Lebensmitteluntersuchung und -Forschung **197**, 114-117 (1993)

Tabelle 1

Gehalte an Casein-Phosphor in Milch vor und nach Wärmebehandlung unter Temperatur-Zeit-Bedingungen der Hoherhitzung (HE) und der Sterilisierung (ST)

Proben	Prozeßtemperatur ϑ (°C)	Heißhaltezeit (äquiv.) τ (s)	Casein-Phosphor-Gehalt (μg Phosphor/g Milchprobe)
AM (Ausgangsmilch)*			213
HE 1.4	86	45,9	211
HE 2.4	95	45,6	218
HE 3.4	105	45,5	217
HE 4.4	115	45,0	233
HE 5.4	125	46,2	190
AM*			238; 233; 221; 210; 214; 217*
ST 1.4	110	2610	220
ST 2.4	114	2520	188
ST 3.4	119	2430	177
ST 4.4	125	2040	73 (Gelrückstand auf Filter)

* fetteingestellt und homogenisiert

* Mittelwert: 226 (s=13)

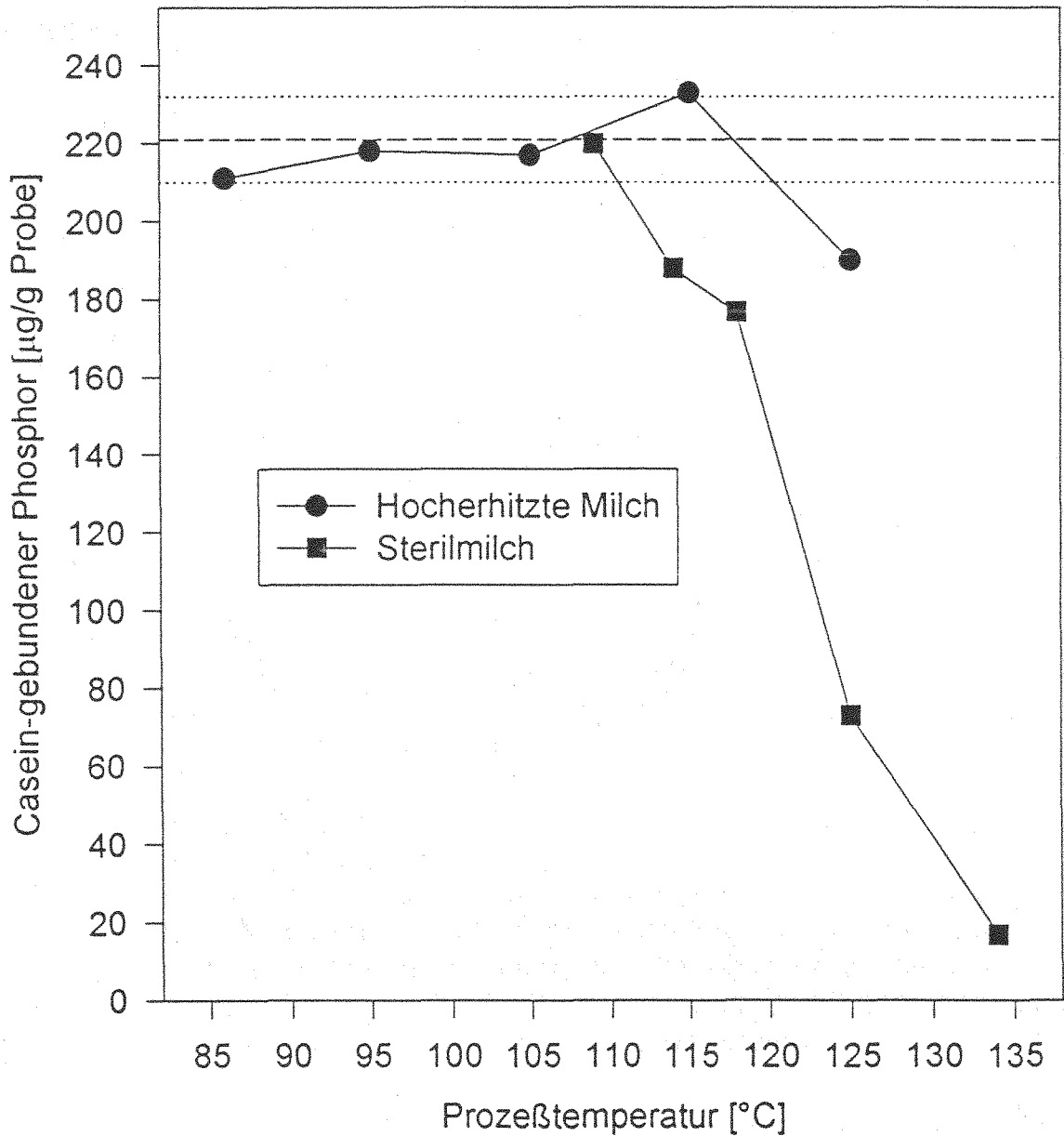


Abb. 1: Gehalt an Casein-gebundenem Phosphor in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur zur Herstellung hoherhitzter Milch ($\tau_{\text{äq}}$ 45 s) und Sterilmilch ($\tau_{\text{äq}}$ 2-3 min). Die gestrichelte Linie kennzeichnet den mittleren Casein-P-Gehalt ($\pm s$) in den Ausgangsmilchen