

Vitamin K2 in Schweizer Käse

Barbara Walther und Remo Schmidt, Agroscope, 3003 Bern, Schweiz

Auskünfte: Barbara Walther, E-Mail: barbara.walther@agroscope.admin.ch

<https://doi.org/10.34776/afs12-73> Publikationsdatum: 8. April 2021



Raclette, Vacherin Fribourgeois und Emmentaler sind potentiell gute Lieferanten für Vitamin K2. (Foto: John Haldemann, Agroscope)

Zusammenfassung

Vitamin K wurde entdeckt im Zusammenhang mit seiner zentralen Funktion in der Blutgerinnung. Inzwischen ist sein Beitrag zu weiteren Aspekten wie Knochen- und Herz-Kreislauf-Gesundheit sowie Entzündungsbekämpfung erkannt und zunehmend untersucht worden. Der mikrobielle Ursprung von Vitamin K₂ rückt fermentierte Lebensmittel in den Fokus der alimentären Versorgung, und damit auch den Käse, ein Lebensmittel, welches aus der Literatur für relevante Gehalte an diesem Vitamin bekannt ist. Eine Erhebung in Schweizer Käse sollte daher einen Überblick über das Potential der einzelnen Sorten zur Versorgung mit Vitamin K₂ geben und dieses Potential in den Gesamtkontext der Ernährung rücken. Es wurden 121 Proben aus 10 verschiedenen Käsesorten analysiert. Die höchsten durchschnittlichen Gehalte an Vitamin K₂ wurden in Raclette (465 µg/kg), Vacherin Fribourgeois (456 µg/kg) und Emmentaler (280 µg/kg)

gefunden. Die geringsten Gehalte lieferten Gruyère und Alpkäse. Die Haupteinflussfaktoren sind die Bakterienstämme und die Brenntemperatur. Mesophile Milchsäurebakterien wie Lactococci und Leuconostoc sind bekannt für deren Potential Menachinone zu bilden. Thermophile Bakterienstämme sowie hohe Brenntemperaturen resultieren in reduzierten Mengen an Menachinonen. Im Emmentaler sind die Propionsäurebakterien für die Bildung des sortentypischen (MK-9(H₄)) verantwortlich. Über ihren Käseverzehr können Schweizer 14–17 % und Schweizerinnen 13–14 % der empfohlenen täglichen Aufnahmen an Vitamin K₂ decken.

Key words: vitamin K₂, menachinons, Swiss cheese, Raclette, Emmentaler, Vacherin Fribourgeois, fermentation, bone health, cardio-vascular health, anti-inflammation.

Einleitung

Das fettlösliche Vitamin K kommt in verschiedenen Formen vor, wovon zwei Hauptgruppen in der Ernährung wichtig sind. Vitamin K1, auch Phyllochinon genannt, ist pflanzlichen Ursprungs und tritt in grossen Mengen in grünen Gemüsen auf.

Vitamin K2 umfasst eine Serie von Menachinonen (MK), welche eine gemeinsame Grundstruktur verbindet, das Naphthochinon, eine Doppelring-Struktur. Die Menachinone unterscheiden sich in der Zahl der Prenylgruppen der Isoprenoid-Kette an diesem Doppelring (Abb. 1). Der Anzahl dieser Gruppen entsprechend werden die Unterarten als MK-4, MK-5, MK-6, MK-7, etc. bezeichnet. Dazu kommen noch spezifische Untervertreter, wie Dihydro- oder Tetrahydro-Menachinone, bei denen die Prenylgruppen mit zusätzlichen Wasserstoffatomen gesättigt sind.

Ausser MK-4 werden alle Menachinone von Mikroorganismen hergestellt, weshalb sie vor allem in fermentierten Lebensmitteln gefunden werden. Dabei werden gerade die langkettigen Menachinone fast vollständig absorbiert, da sie durch die lange Kette stark fettlöslich sind. Käse ist in der Schweiz ein beliebtes und mit 22 kg pro Kopf und Jahr häufig verzehrtes Milchprodukt (TSM Treuhand *et al.*, 2020). Die Vielfalt ist gross und es werden neben den altbekannten Sorten auch immer wieder neue Spezialitäten auf den Markt gebracht. Sowohl die Produktion, der Anteil am Käsemarkt, der Import als auch der Konsum von Halbhartkäse haben in den letzten Jahren in der Schweiz kontinuierlich zugenommen. Die Angaben, die in der Literatur zu den Menachinone-

halten in Käse gefunden werden schwanken sehr stark, und Daten zu Schweizer Käsesorten sind selten.

Deshalb hat Agroscope beschlossen, sich einen Überblick über die Gehalte an Vitamin K2 in verschiedenen Schweizer Käsesorten zu verschaffen und dabei Einflussfaktoren wie eingesetzte Kulturen, Fett- und Wassergehalt sowie die Saison (Winter/Sommer) einzubeziehen.

Material und Methode

Probenmaterial

Insgesamt wurden während elf Monaten 121 Proben gesammelt und in zehn Gruppen eingeteilt. Dabei bildeten Appenzeller, Emmentaler, Gruyère, Raclette, Tessiner Alpkäse, Vacherin Fribourgeois und Vacherin Mont d'Or jeweils eine Gruppe. Dazu kamen noch zwei Sorten Schafmilchkäse, acht Sorten Ziegenmilchkäse und 14 Sorten Weichkäse, die aus statistischen Gründen zu den entsprechend benannten Gruppen zusammengefasst wurden. Wo möglich, wurden jeweils Proben aus der Sommer- und der Winterproduktion gesammelt. Da Tessiner Alpkäse nur im Sommer und Vacherin Mont d'Or nur im Winter produziert werden, fehlen dort die Produkte der jeweils anderen Saison.

Von allen Proben wurden Fett- und Wassergehalt, sowie die Menge der verschiedenen Menachinone (MK-4 bis MK-10) bestimmt. Falls erhältlich, wurden zudem die Angaben zu den eingesetzten Käsekulturen gesammelt. Die Analysen erfolgten zur für die Käsesorte typischen Verzehrsreife.

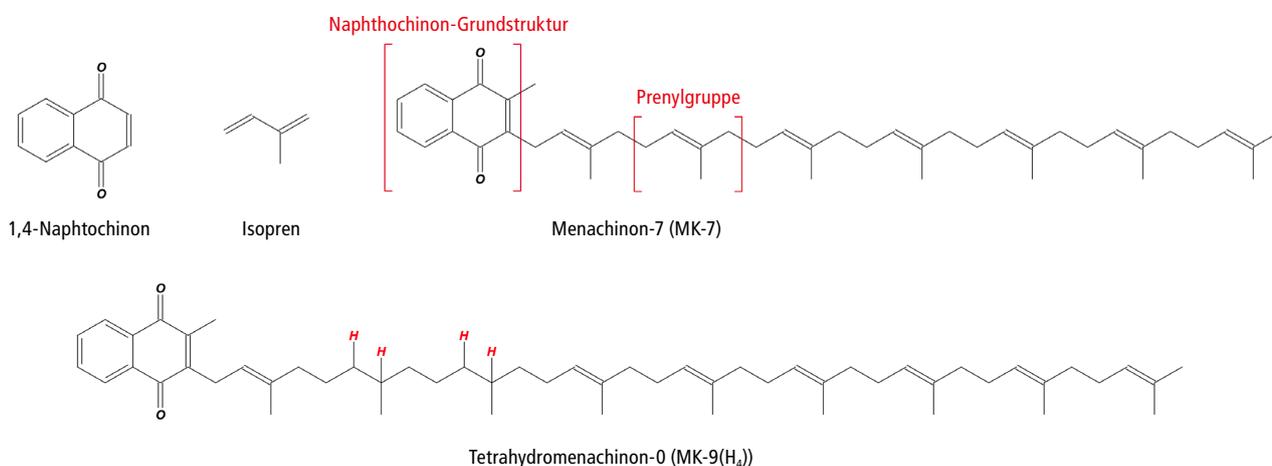


Abb. 1 | Darstellung der Grundstrukturelemente Naphthochinonring und Prenylgruppe sowie Menachinon-7 (MK-7) und Tetrahydromenachinon-9 (MK-9(H₄)).

Resultate und Diskussion

Vitamin-K2-Gehalt in den verschiedenen Käsesorten und saisonale Unterschiede

Abhängig von der Käsesorte ergab die Analyse unterschiedliche Mengen an MK-4, MK-6, MK-7, MK-8, MK-9, MK-9(H₄), und MK-10. MK-5 wurde in keiner Probe gefunden.

MK-4 ist das einzige Menachinon, welches in allen Proben vorhanden war. Dies kommt daher, dass MK-4 natürlicherweise in der Milch vorkommt und nicht mikrobiellen Ursprungs ist. Entsprechend war auch dessen Gehalt in allen Käsesorten ähnlich hoch (im Bereich von 50–70 µg/kg), mit der Ausnahme von Tessiner Alpkäse und Vacherin Mont d'Or (tiefer), sowie Gruyère (leicht höher).

Die häufigsten MKs waren MK-7, MK-9 und MK-9(H₄), wobei letzteres nur in Emmentaler in grösseren Mengen gefunden wurde. Die höchsten Gesamtmengen an Menachinon wurden mit durchschnittlich 465 µg/kg in Raclettekäse gemessen, ein Raclette laib aus der Winterproduktion lieferte mit 1312 µg/kg auch den Spitzenwert an Gesamtmenachinon. Hohe Durchschnittswerte finden wir ebenfalls in Vacherin Fribourgeois

(456 µg/kg) gefolgt von Emmentaler (280 µg/kg), Ziegenkäse (278 µg/kg), Vacherin Mont d'Or (225 µg/kg) und Weichkäse (212 µg/kg). Schafkäse, Appenzeller, Gruyère und Tessiner Alpkäse wiesen deutlich geringere Mengen an Vitamin K2 auf (Abb. 2).

Über alle Käsesorten gesehen, gab es keinen signifikanten Unterschied zwischen der Sommer- und Winterproduktion. Betrachtet man hingegen einzelne Sorten, dann waren die Menachinongehalte von Emmentaler, Ziegenmilchkäse und Weichkäse im Sommer statistisch signifikant höher als im Winter, Raclette und Appenzeller wiesen dagegen höhere Werte im Winter auf als im Sommer. Zusätzlich zeigte sich, dass die Gesamt-Vitamin-K-Gehalte innerhalb einer Sorte je nach Käse- reihe sehr stark variierten. Dabei waren die Unterschiede bei Vacherin Fribourgeois und Emmentaler im Sommer deutlich höher als im Winter, beim Raclettekäse war es umgekehrt.

In der englischen Erstpublikation der Forschungsergebnisse (Walther *et al.* 2020) gehen wir noch etwas vertieft auf diese saisonalen Unterschiede ein. Da sich aber aufgrund der vielfältigen Verfahren in Herstellung, Lagerung und den eingesetzten Kulturen mit diesem Datenset kein sicheres Fazit ziehen lässt, führen wir diese Diskussion an dieser Stelle nicht weiter aus. Wie erwartet waren aber keine systematischen Unterschiede erkennbar, welche sich beispielsweise auf die veränderte Fütterung hätten zurückführen lassen, auch nicht im aus der Milch stammenden MK-4.

Einfluss der Bakterienstämme auf den Gehalt an Vitamin K2

Für die Fermentation von Milchprodukten sind vorwiegend Milchsäurebakterien zuständig, welche die Laktose in Milchsäure umwandeln. Einige dieser Milchsäurebakterien können auch Menachinone herstellen. Dafür sind verschiedene Gene verantwortlich, die einen, um das Naphthochinon herzustellen, andere um den Iso-preonid-Schwanz mit Prenylgruppen zu verlängern. Dadurch wird die Zusammensetzung und die Menge der einzelnen MK-n beeinflusst.

In Halbhart- und Weichkäse werden weltweit meist *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*, *L. lactis* subsp. *lactis*, und *Leuconostoc lactis* als Starterkulturen eingesetzt. Diese Spezies sind bekannt dafür, dass sie Menachinone herstellen können. Die Laktokokken produzieren vor allem MK-7 bis MK-9, die *Leuconostoc* vorwiegend MK-7 bis MK-10. Die Wachstumstemperatur sowie die Kohlenstoffquelle haben jedoch einen grossen Einfluss auf die

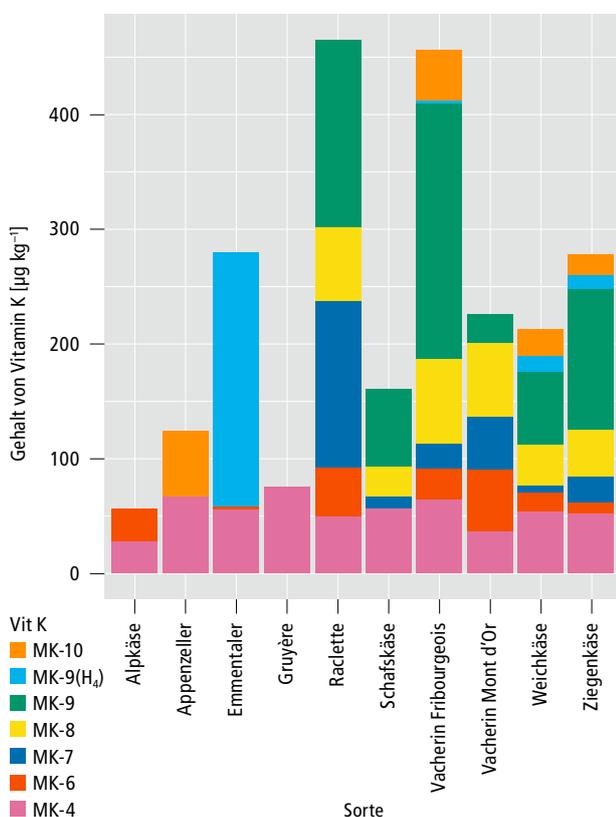


Abb. 2 | Mittlere Gehalte der verschiedenen Menachinone (MK-n) in Schweizer Käsesorten.

Gesamtmenge und die relative Häufigkeit der verschiedenen langkettigen MK-n.

In der Schweiz werden bei der Produktion von Halbhartkäsen wie Vacherin Fribourgeois und Raclette hauptsächlich *Lactococcus sp.* als Starterkulturen eingesetzt. Diese Bakterien sind wohl die wahrscheinlichste Erklärung für die hohen Gehalte an den langkettigen MK-7, MK-8 und MK-9 in diesen beiden Käsesorten.

Bei der Produktion von Emmentalerkäse werden Propionsäurebakterien zugegeben, welche für die Lochbildung verantwortlich sind. Diese thermophilen Bakterien haben zudem die Fähigkeit, Tetrahydromenachinon-9 (MK-9(H₄)) zu bilden. Es ist denn auch das einzige Menachinon, das wir in Emmentaler nebst dem aus der Milch stammenden MK-4 finden konnten, wahrscheinlich, weil durch die höheren Brenntemperaturen allfällige mesophile Bakterien der Rohmilchflora abgetötet werden. Die ebenfalls eingesetzten fakultativ heterofermentativen Laktobazillen wiederum sind nicht für ihre Synthese von Vitamin K2 bekannt.

Die geringen Mengen an Vitamin K2, welche in Gruyèrekäse gefunden wurden lassen sich damit erklären, dass vorwiegend thermophile Milchsäurebakterien wie *Streptococcus thermophilus* und *Lactobacillus delbrueckii* eingesetzt werden, die nicht als Menachinon-Produzenten bekannt sind. Auch hier führen die hohen Brenntemperaturen bei der Herstellung dieses Hartkäses dazu, dass allenfalls in der Rohmilch vorhandene mesophile Bakterien der Gattungen *Lactococcus* und *Leuconostoc* den Prozess nicht überleben.

Die hohe Brenntemperatur ist schliesslich wohl auch der Grund, weshalb in Tessiner Alpkäse kaum Vitamin K gefunden wird, obschon bei der Verkäsung sowohl mesophile als auch thermophile Kulturen eingesetzt werden. Trotz tieferen Brenntemperaturen weist auch Appenzellerkäse nur geringe Mengen an Vitamin K2 auf, dies weil er mit thermophilen Milchsäurebakterien hergestellt wird, die wie oben beschrieben kaum Menachinon synthetisieren.

Weitere Unterschiede

Schliesslich wurde ebenfalls untersucht, ob der Fett- und Wassergehalt des Käses einen Einfluss auf dessen Vitamin-K-Gehalt hat, da es sich bei Vitamin K um ein fettlösliches Vitamin handelt. Interessanterweise ging ein höherer Fettgehalt mit einem tieferen Gehalt an mikrobiell hergestelltem Vitamin K einher, was sich möglicherweise auf den tieferen Wassergehalt im Käse, und dadurch auf schlechtere Wachstumsbedingungen für die Milchsäurebakterien zurückführen lässt. Im Gegensatz zu den mikrobiell hergestellten Menachinonen war der

Gehalt an MK-4 positiv mit dem Fettgehalt des Käses korreliert, was vermutlich daher rührt, dass das durch die Milch in den Käse gelangende MK-4 im Milchfett gelöst ist, und bei höherem Fettgehalt so auch die Gehalte an MK-4 erhöht sind.

Beitrag zur Vitamin-K2-Versorgung durch aktuellen Käsekonsum sowie traditionelle Käsegerichte

Gemäss der ersten nationalen Ernährungsumfrage menuCH in der Schweizer Bevölkerung, liegt der Verzehr von Käse bei durchschnittlich 11g Hartkäse, 16g Halbhartkäse und 13g Weichkäse pro Tag (Chatelan *et al.*, 2017). Damit führen sich Männer täglich 10 bis 13 µg Vitamin K2 zu wobei 50–64-Jährige den höchsten Verzehr aufweisen, 18–34-Jährige den tiefsten. Frauen konsumieren etwas weniger Käse, weshalb ihre Vitamin K2 Versorgung bei 8–9 µg pro Tag liegt, mit derselben Altersverteilung wie bei den Männern. Dies deckt bei Männern 14–17 % und bei Frauen 13–14 % der empfohlenen täglichen Mengen an Vitamin K.

Raclette und Fondue sind beliebte Käsegerichte in der Schweizer Küche. Während diesen traditionellen Mahlzeiten werden durchschnittlich 200g Käse konsumiert. Wie oben beschrieben sind Raclettekäse sehr gute Lieferanten für Vitamin K2 mit durchschnittlich 465 µg/kg Gesamtmenachinon mit einem Maximum von ca. 1300 µg/kg. Mit einer einzelnen Raclettemahlzeit können daher durchschnittlich 93 µg Vitamin K2 aufgenommen werden, was die täglichen Empfehlungen für junge Männer zu 133 % und jene für ältere Männern zu 116 % deckt. Für junge Frauen entsprechen die Werte bei gleichen Konsummengen von Raclette 155 % der Empfehlungen, bei älteren Frauen 143 %.

Für ein Fondue werden meist verschiedene Käsesorten gemischt; hauptsächlich jedoch Gruyère und Vacherin Fribourgeois oder Appenzeller mit Emmentaler im Verhältnis 1:1.

Die Aufnahme an Vitamin K2 liegt bei einem Durchschnittskonsum von 200g pro Fonduemahlzeit je nach Mischung bei 40 µg bis 53 µg und deckt damit je nach Altersgruppe und Geschlecht 67 % bis 89 % der Empfehlungen.

Wir gehen davon aus, dass diese Gehalte auch beim Erhitzen der Speisen erhalten bleiben, da sich sowohl in der Literatur wie auch in Agroscope-internen Experimenten Vitamin K2 als hitzestabil erwiesen hat (bei 100 °C für 30 Minuten).

Weitere Vitamin K Lieferanten

Wie eingangs erwähnt, sind insbesondere grüne Blattgemüse reich an Vitamin K1 mit Gehalten bis 440 µg

pro 100 g. Die Bioverfügbarkeit dieses Phyllochinons ist jedoch relativ schlecht und es wird geschätzt, dass nur etwa 10 % des über Gemüse eingenommenen Vitamin K1 absorbiert wird (Booth, 2012).

Das deutlich besser verfügbare Vitamin K2 finden wir auch in nicht-fermentierten tierischen Produkten wie Milch, Fleisch, Eier und Fisch, sowie in vielen fermentierten Produkten wie, Würste, Brot und Sauerkraut. Die Gehalte sind jedoch meist gering und viele dieser Produkte weisen nur das kurzkettige MK-4 auf. Längerkettige MKs finden wir vor allem in Innereien wie Leber und Nieren, sowie in einigen Fischarten wie Aal und Scholle. Die höchsten Werte erreichen in Leber 80 µg/100 g, in Nieren 2,5 µg/100 g, in Fisch 2,9 µg/100 g. In Brot finden sich Gehalte bis 2 µg/100 g und in Sauerkraut bis 5,6 µg/100 g.

Der absolut beste Lieferant für langkettige Menachinone und damit Vitamin K2 ist Natto. Diese Produkte aus fermentierten Sojabohnen oder schwarzen Bohnen weisen Gesamtmenachinongehalte von über 1000 µg /100 g auf (Walther et Chollet, 2017). Natto ist insbesondere in Asien verbreitet und findet sich wegen des speziellen Geschmacks kaum auf unseren Speiseplänen.

Somit bleibt Käse in der Schweiz der wichtigste Vektor für die Aufnahme von Vitamin K2 in relevanten Mengen.

Schlussfolgerungen

Der Beitrag ausgewählter Käsesorten zur Versorgung mit Vitamin K2 kann sehr relevant sein, insbesondere über Emmentaler, Raclette und Vacherin Fribourgeois. Die grossen Schwankungen zwischen den Sorten lassen sich zu einem wesentlichen Teil mit den eingesetzten Kulturen und dem Verarbeitungsprozess erklären, insbesondere bei Schritten welche einen starken Einfluss auf das Kulturenwachstum haben, wie dem Brennen, bei dem die gewählte Temperatur das Überleben der verschiedenen Bakterienspezies bestimmt.

Die Unterschiede innerhalb einer Sorte sowohl zwischen den Jahreszeiten (Winter/Sommer) als auch zwischen den verschiedenen Käseherstellern können sehr gross sein, lassen sich aber mit den erhobenen Daten nicht nachvollziehen. Dazu sind weitere spezifische Untersuchungen nötig. ■

Literatur

- Booth, S. L. (2012). Vitamin K: food composition and dietary intakes. *Food Nutr Res*, 56, 1–5.
- Walther, B., & Chollet, M. (2017). Menaquinones, Bacteria, and Foods: Vitamin K2 in the Diet. In J. O. Gordeladze (Ed.), *Vitamin K2 – Vital for Health and Wellbeing* (pp. Ch. 04). Rijeka: InTech.
- Walther, B., Guggisberg, D., Schmidt, R. S., Portmann, R., Risse, M.-C., Baderscher, R., & Chollet, M. (2020). Quantitative analysis of menaquinones (vitamin K2) in various types of cheese from Switzerland. *International Dairy Journal*, 104853.
- Chatelan, A., Beer-Borst, S., Randriamiharisoa, A., Pasquier, J., Blanco, J. M., Siegenthaler, S., Paccaud, F., Slimani, N., Nicolas, G., Camenzind-Frey, E., Zuberbühler, C. A., & Bochud, M. (2017). Major Differences in Diet across Three Linguistic Regions of Switzerland: Results from the First National Nutrition Survey menuCH. *Nutrients*, 9, 1–17.
- TSM Treuhand, Swissmilk, Switzerland Cheese Marketing (SCM), Branchenorganisation Milch (BO Milch), & Agristat. (2020). Milchstatistik der Schweiz 2019 (Dairy statistics Switzerland 2019). In *Milchstatistik der Schweiz* (Vol. 2019). Brugg: Agristat, TSM Treuhand, Swissmilk.