

Über das Vorkommen von Vitamin B₂ in Milch, Joghurt und Käse

N. BILIC und R. SIEBER
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
3097 Liebefeld-Bern

Eingereicht am 10. Juli 1990

In Kuhmilch wurden neben dem Riboflavin auch das Flavinadenindinukleotid (FAD) und das Flavin-5-phosphat (FMN) nachgewiesen. In Joghurt war das FAD nicht zu finden, der Gehalt an FMN betrug 12 bis 16 % des vorhandenen Gesamt-Riboflavins. In Käse konnte dagegen FMN praktisch nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden, wohl aber FAD.

1. Einleitung

Vitamin B₂ ist ein Wachstumsstoff für die Bakterien der Milchsäuregärung und wichtig zur Erhaltung der Gesundheit von Mensch und Tier. Es wird in der Natur durch verschiedene Bakterienstämme, Hefen, Pilze und Grünpflanzen gebildet und über die Nahrungskette weit verbreitet. Es kommt in den drei Formen Riboflavin, Riboflavin-5-phosphat (FMN) und Flavinadenindinukleotid (FAD) vor.

Wiederkäuer wie die Milchkuh werden teilweise durch das Futter mit Vitamin B₂ versorgt. Aber auch die Pansensaftflora im Magen kann dieses Vitamin bilden (6). Über das Verhältnis zwischen dem im Futter aufgenommenen und dem im Magen gebildeten Vitamin liegen nur wenige Angaben vor (7). Auch ist nicht bekannt, in welcher Form das Vitamin durch den Darm aufgenommen und ins Euter transportiert wird. Ebenso gibt es keine Angaben darüber, ob es sich bei der Ausscheidung in die Milch um eine Diffusion aus dem Blut oder um eine aktive Sekretion durch Drüsenzellen handelt.

In der Literatur wurde mit Ausnahme der Arbeiten von Anagama und Kuzuya (1–4) sowie von Roughead und McCormick (14) hauptsächlich über den Gesamtgehalt von Vitamin B₂ oder Gesamt-Flavin in der Milch berichtet. Bei der Entwicklung einer HPLC-Methode zur Bestimmung des Riboflavins in Milch und Milchprodukten gelang es, auch die Vitamere FAD und FMN in Milch, Joghurt und Käse nachzuweisen (5). In diesem Bericht wird über deren Gehalt in diesen Produkten berichtet.

2. Material und Methoden.

Rohmilch stammte von eigenen Kühen und wurde an verschiedenen Tagen untersucht. Joghurt und Käse verschiedener Hersteller wurden in der Zeit vom Oktober

1988 bis März 1989 aus dem Handel bezogen. Die frische Kuhmilch wurde bis zur Bestimmung der Vitamine in gefrorenem Zustand aufbewahrt.

Die Bestimmung der Flavine erfolgte mit einer kürzlich publizierten Methode (5).

3. Resultate und Diskussion

Milch

Kuhmilch enthält das Vitamin B₂ zum grössten Teil als Riboflavin. Dabei machen FMN und FAD zusammen etwa 20 % der gesamten Vitamin-B₂-Aktivität aus (Tabelle 1). Nach verschiedenen Quellen enthält Kuhmilch etwa 1,5 bis 2,3 mg/l Riboflavin (7, 9, 11, 13, 15, 17), davon ungefähr 20 % in der Form von FAD und FMN (7). Kneifel (9) fand in pasteurisierter Trinkmilch 2,28 und in H-Milch 2,02 mg/l Riboflavin. Anagama und Kuzuya (3) haben bedeutend höhere Konzentrationen an FMN und FAD in pasteurisierter und UHT-Milch festgestellt. Bei einem Gehalt an Gesamt-Riboflavin von 1,61 mg/l waren etwa 25 % FMN und etwas mehr als 20 % FAD. Dagegen betrug nach Roughead und McCormick (14) der Gehalt an Gesamt-Flavin in roher und pasteurisierter Milch nur 0,9 mg/l. Davon waren in ersterer 61 % Riboflavin, 26 % FAD und 11 % Hydroxyethylflavin. Nach der Pasteurisierung verschob sich das Verhältnis dieser Komponenten zugunsten des Riboflavins. Daneben konnten von diesen Autoren in der Milch noch 10-Formylmethylflavin, 7 α - und 8 α -Hydroxyriboflavin sowie Lumichrom nachgewiesen werden. Rohmilch aus der Grünfüt-

terungsperiode unterschied sich in bezug auf die Menge wie auch auf die Anwesenheit der Riboflavinderivate deutlich von der Milch aus der Dürrfütterungsperiode (Tabelle 1). Jahreszeitliche Unterschiede im Riboflavinegehalt haben auch Scott et al. (15) festgestellt. In der Milch von den Kanalinseln lag der Riboflavinegehalt in den Monaten Mai bis Dezember zwischen 2,1 und 2,3 mg/l, in den Monaten Januar bis April zwischen 1,8 und 2,0 mg/l. Auch in der Milch der britischen Inseln war der gleiche Trend feststellbar: 1,8 bis 1,9 im Mai bis Dezember und 1,6 bis 1,7 mg/l im Januar bis April.

Joghurt

In Joghurt und Bifidus-Sauermilch wurden nur noch Riboflavin und FMN gefunden (Tabelle 1). Die Gehalte an Riboflavin waren etwas höher als die von Kneifel et al. (10) gefundenen Werte: In der Ausgangsmilch fanden diese Autoren 2,0 mg/l und im Joghurt 1,4 mg/l, während Scott und Bishop (15) einen Gehalt von 1,9 bis 2,7 mg/kg nachwiesen. Nach Anagama und Kuzuya (4) waren in 50 auf dem japanischen Markt erhältlichen Joghurtproben 1,48 mg/kg Gesamt-Riboflavine vorhanden. Nach den gleichen Autoren waren in den Joghurtproben 36 % der gesamten Flavinmenge als FMN und 9 % als FAD vorhanden. Die in dieser Arbeit untersuchten Joghurtproben enthielten nur etwas mehr als 10 % der Vitamin-B₂-Aktivität in Form des FMN, das FAD konnte dagegen nicht nachgewiesen werden (Tabelle 1).

Der im Vergleich zur Milch unterschiedliche Gehalt des Joghurts an FAD und

Tabelle 1 Konzentration an Riboflavin, FAD und FMN in Kuhmilch, Joghurt und Käse

Produkte	Periode	N	Riboflavin		FMN		FAD		Gesamt-Riboflavin	
			\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	$\mu\text{mol/l}$ resp. $\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{mol/l}$ resp. mg/kg
Rohmilch	Okt.–Nov.	8	8,54	0,39	0,45	0,008	0,59	0,01	9,58	3,60
Rohmilch	Jan.–März	6	4,20	0,15	nn		0,44	0,007	4,64	1,75
Jogh. nature ¹	Jan.–März	6	5,36	0,13	0,74	0,06	nn		6,10	2,30
Jogh. Bulgaria ¹	Jan.–März	6	4,82	0,15	0,65	0,06	nn		5,47	2,06
Jogh. nature ²	Jan.–März	6	5,20	0,15	0,74	0,04	nn		5,94	2,23
Bifidus-Sauerm. ²	Jan.–März	6	4,80	0,11	0,90	0,05	nn		5,70	2,15
Sbrinz	Okt.–Nov.	8	13,00	0,23	0,20	0,02	1,35	0,19	14,55	5,48
Sbrinz	Jan.–März	6	10,80	0,17	nn		0,28	0,04	11,08	4,17
Greyerzer	Okt.–Nov.	8	12,55	0,23	nn		1,63	0,24	14,18	5,33
Greyerzer	Jan.–März	6	11,34	0,18	nn		1,34	0,15	12,68	4,77
Emmentaler	Jan.–März	6	10,76	0,17	nn		1,80	0,21	12,56	4,72

nn = nicht nachweisbar; 1 = Hersteller X; 2 = Hersteller Y

FMN kann darauf zurückgeführt werden, dass während der Fermentation von Milch die Mikroorganismen gewisse Vitamine für ihr Wachstum verwenden oder andere neu bilden. So haben Kneifel et al. (10) in Joghurt eine Zunahme an Thiamin, Pyridoxin, Nicotinsäure und teilweise auch bei der Folsäure festgestellt, während der Gehalt an anderen Vitaminen wie Riboflavin, Cobalamin, Pantothenensäure, Biotin und teilweise auch Folsäure abnahm. Die hier vorgestellten Resultate lassen jedoch eine solche Beobachtung nicht zu, da es sich bei der Rohmilch und bei der für die Joghurtherstellung verwendete Milch nicht um die gleiche Milch handelt. Wie sich die Flavinabkömmlinge während der Joghurtherstellung verhalten, müsste in weiteren eingehenden Untersuchungen abgeklärt werden.

Käse

Im Gegensatz zum Joghurt wurde in Käse neben dem Riboflavin das FAD nachgewiesen. Das FMN wurde nur in Sbrinz (Oktober bis November) gefunden (Tabelle 1). Die hier vorgestellten Riboflavingehalte von Käse liegen in der gleichen Grössenordnung wie diejenigen von Laukkanen et al. (12) und Scott und Bishop (16). In den finnischen Käsen variierte der Riboflavinegehalt zwischen 2,97 und 4,35 mg/kg (12), in den englischen zwischen 3,11 und 5,17 mg/kg (16). Nach Anagama und Kuzuya (1) enthielten verschiedene europäische und japanische Käse mit 0,1 bis 1,1 mg/kg deutlich tiefere Riboflavin-Gehalte. Die Vitamere FMN und FAD waren dabei in 24 resp. 4 von 36 untersuchten Käsen vorhanden. In einer anderen Arbeit der japanischen Arbeitsgruppe (2) wurde auch gezeigt, dass in der Rinde wie auch im Innern von Brick-Käse der Gehalt an Riboflavin, FMN und FAD während der Reifung kontinuierlich zurückging. Aus diesen Resultaten ist anzunehmen, dass die bei der Joghurt- und Käseherstellung verwendeten Mikroorganismen unterschiedliche Bedürfnisse an Vitaminen haben.

Milch von anderen Säugetieren

Über das Vorkommen von Riboflavin in der Milch anderer Säugetiere haben Kneifel (9) sowie Scott und Bishop (15) berichtet. In roher Schafmilch wurde 5,62 mg/l (8), 3,42 (Sommer) und 3,15 (Winter) mg/l (15), in roher Ziegenmilch 1,97 mg/l (9) und in pasteurisierter Ziegenmilch 1,24 (Sommer) und 1,51 (Winter) mg/l (15) gefunden. In Kamelmilch ist Riboflavin nicht vorhanden, dagegen FAD und FMN (8).

4. Literatur

- 1 ANAGAMA, Y., KUZUYA, Y.: Vitamin B₂ in Käse. Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. 176–181 (26) (1968)
- 2 ANAGAMA, Y., KUZUYA, Y.: Die Veränderungen von Vitamin B₂ während der Reifung des Brick-Käses. Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. 230–235 (28) (1969)
- 3 ANAGAMA, Y., KUZUYA, Y.: Vitamin B₂ in Trinkmilch auf dem japanischen Markt. Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. 247–252 (29) (1970)
- 4 ANAGAMA, Y., KUZUYA, Y.: Vitamin B₂ in Joghurt auf dem Markt in Japan. Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. 291–295 (31) (1971)
- 5 BILIC, N., SIEBER, R.: Analysis of flavins in dairy products by high-performance liquid chromatography using sorboflavin as internal standard. J. Chromatogr. **511**, 359–366 (1990)
- 6 COOPERMAN, J.M., LOPEZ, R.: Riboflavin. In: Machlin, L.J.: Handbook of vitamins. Nutritional, biochemical and clinical aspects. M. Dekker, New York 299–327 (1984)
- 7 CREMIN, F.M., POWER, P.: Vitamins in bovine and human milks. In Fox, P.F.: Developments in dairy chemistry-3. Elsevier Appl. Sci. Publ., London – New York 337–398 (1985)
- 8 FARAH, Z., ETH Zürich, stellte uns die Kamelmilchproben zur Verfügung.
- 9 KNEIFEL, W.: Fluorometrische Bestimmung von Riboflavin in Milch. Dt. Molk. Ztg. **107**, 212–216 (1986)
- 10 KNEIFEL, W., HOLUB, S., WIRTHMANN, M.: Monitoring of B-complex vitamins in yogurt during fermentation. J. Dairy Res. **56**, 651–656 (1989)
- 11 LAUKKANEN, M., ANTILA, P., ANTILA, V., SALMINEN, K.: The water-soluble vitamin contents of Finnish liquid milk products. Finnish J. Dairy Sci **46**, 7–24 (1988)
- 12 LAUKKANEN, M., ANTILA, P., ANTILA, V., SALMINEN, K.: The water-soluble vitamin contents of Finnish cheeses. Finnish J. Dairy Sci. **47**, 10–18 (1989)
- 13 RENTERGHEM, R. VAN: Het riboflavine gehalte (vitamine B₂) von melk. Belg. Arch. Soc. Gen. Hyg. Arbeidsg. Ger. Gen. **42**, 339–348 (1984)
- 14 ROUGHEAD, Z.K., McCORMICK, D.B.: Qualitative and quantitative assessment of flavins in cow's milk. J. Nutr. **120**, 382–388 (1990)

- 15 SCOTT, K.J., BISHOP, D.R.: Nutrient content of milk and milk products: vitamins of the B-complex and vitamin C in retail market milk and milk products. J. Soc. Dairy Technol. **39**, 32–35 (1986)
- 16 SCOTT, K.J., BISHOP, D.R.: Nutrient content of milk and milk products: vitamins of the B complex and vitamin C in retail market cheeses. J. Sci. Food Agr. **43**, 187–192 (1988)
- 17 SCOTT, K.J., BISHOP, D.R., ZECHALKO, A., EDWARDS-WEBB, J.D., JACKSON, P.A., SCUFFAM, D.: Nutrient content of liquid milk. I. Vitamins A, D₃, C and of the B-complex in pasteurized bulk liquid milk. J. Dairy Res. **51**, 37–50 (1984)

Résumé

N. BILIC et R. SIEBER:

Présence de riboflavine, de flavine-adénine-dinucléotide et de riboflavine-5-phosphate dans le lait, le yoghourt et le fromage

Schweizerische Milchwirtschaftliche Forschung **19**, 71–72 (1990)

Le lait de vache renferme la riboflavine, le flavine-adénine-dinucléotide et le riboflavine-5-phosphate. Le flavine-adénine-dinucléotide n'est pas contenu dans le yoghourt; sa teneur en riboflavine-5-phosphate est de 12-16 % de la concentration en flavine totale. Alors que le flavine-adénine-dinucléotide peut être détecté dans le fromage, le riboflavine-5-phosphate n'y est pratiquement pas décelable ou n'est présent qu'en traces.

Summary

N. BILIC and R. SIEBER:

Occurrence of riboflavin, flavin adenine dinucleotide and riboflavin-5-phosphate in milk, yoghurt and cheese

Schweizerische Milchwirtschaftliche Forschung **19**, 71–72 (1990)

Cow's milk contains riboflavin as well as flavin adenine dinucleotide and riboflavin-5-phosphate. The flavin adenine dinucleotide could not be found in yoghurt; its riboflavine-5-phosphate content was 12–16 % of the total flavine concentration. Flavin adenine dinucleotide was detected in cheese, but no riboflavine-5-phosphate was present at all or only in traces.