

Die unbehandelten Cherry-Tomaten wiesen höhere Gehalte an Rutin auf ($608 \pm 40,8 \mu\text{g/g TS}$). Die höchste Konzentration an Q3G wurde in Freiland-Tomaten der Sorte *Panowi* gemessen ($171,6 \pm 10,9 \mu\text{g/g TS}$), gefolgt von den Cherry ($96,3 \pm 14,5 \mu\text{g/g TS}$) und den Gewächshaus-Tomaten ($41,6 \pm 2,8 \mu\text{g/g TS}$).

Nach der HD-Behandlung wurden die Cherry-Tomaten nur zu 4,8% permeabilisiert, während bei den Gewächshaus-Tomaten ein Wert vom 11,1 erreicht wurde. Die Flavonoidkonzentration erhöhte sich (z.B. in Gewächshaus-Tomaten Rutin 14 und Q3G 96%).

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen erhebliche Unterschiede in den Gehalten funktioneller Sekundärmetabolite bei den untersuchten Tomatensorten, sowohl vor als auch nach der Hochdruckbehandlung. Aufgezeigt werden konnte eine Abhängigkeit vom Permeabilisierungsgrad der Membranen, da in den Gewächshaus-Tomaten der Permeabilisierungsgrad und der Anstieg der Flavonoidkonzentrationen höher waren. Dadurch eröffnen sich neue Perspektiven in der Bewertung und Erhöhung der „Funktionalität“ von Lebensmitteln, zeigen aber auch die Notwendigkeit der Erprobung unterschiedlichster Versuchsbedingungen auf.

Literatur

1. Caragay AB (1992) *Food Technology*, 65–68
2. Crozier A, Lean MEL, McDonald MS, Black C (1997) *J. Agric. Food Chem.* 45: 590–595.
3. Fonnica JV, Regelson W (1995) *Food Chem. Toxic* 33: 1061–1080.
4. Haller CM (1998) *Food Technol.* 52: 63–71.
5. Hertog MGL, Hollman PCH, Katan MB (1992) *J. Agric. Food Chem.* 40: 2379–2383.
6. Knorr D (1999) *Current Opinion Biotech.* 10: 485–491.

Veränderungen im Schärfegrad durch Nacherntebehandlung von Paprika

P. Kirschbaum, E. Müller-Seitz, M. Petz

Bergische Universität GH Wuppertal, FB 9 - Lebensmittelchemie

Reihenuntersuchungen einzelner Gewürzpaprikafrüchte aus jeweils einer einzigen Handelspartie zeigten, dass die Schärfe zwischen einzelnen individuellen Früchten stark variierte und sich auch kein Zusammenhang zwischen Reifegrad (Farbwechsel von grün nach rot) und Schärfequalität feststellen ließ. Wie ein Anbauexperiment belegte, ist für diese Variabilität auch nicht die Herkunft der Früchte von unterschiedlichen Sträuchern verantwortlich, da bereits Früchte von ein und demselben Strauch (*Capsicum annuum*) eine vergleichbare Streubreite aufwiesen wie die Früchte aus einer Handelspartie.

In intakten Früchten bleiben die Capsaicinoide, die die Schärfe von Gewürzpaprika verursachen, stabil. Nach Zerkleinerung kommt es jedoch zu einem von Temperatur und Trocknungsgrad beeinflussten starken Abbau der analytisch erfassbaren Capsaicinoide. Die bisherigen Erkenntnisse sprechen für einen durch Enzyme verursachten Capsaicinoid-Abbau, dessen technologische Nutzbarmachung zu diskutieren ist. Bei der Herstellung von Paprikapulver ließe sich neben der üblichen Praxis zur Beeinflussung der Schärfegradqualität (Entfernen von Scheidewänden und Samen bzw. gezielte Zumischung dieser Bestandteile) auch über die Wahl des Zerkleinerungsgrades und der Trocknungsbedingungen die Schärfe entweder weitgehend erhalten oder deutlich mindern.

Positionspapier

der Lebensmittelchemischen Gesellschaft zum Thema

Enantioselektive Analyse zur Natürlichkeitsbewertung von Aromastoffen

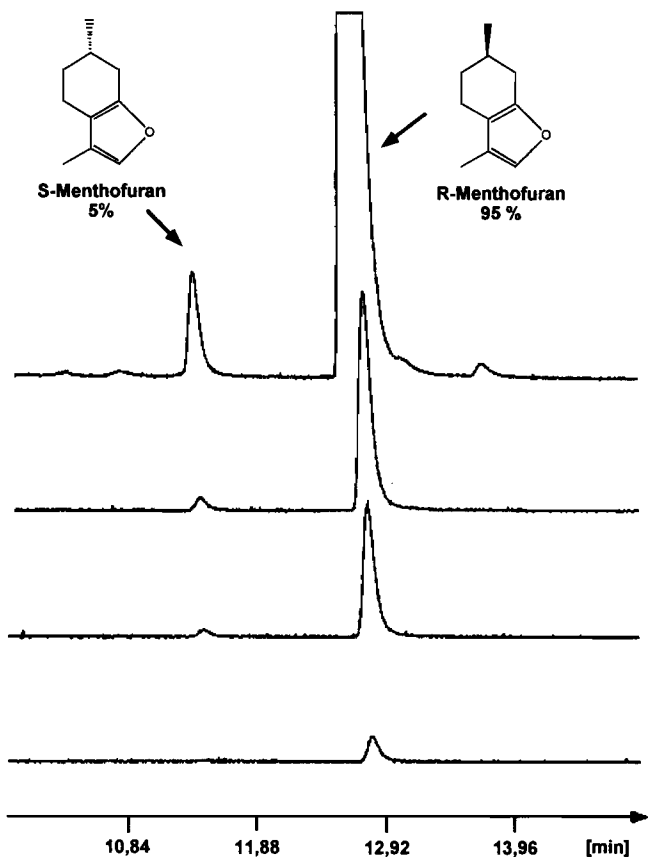


Abb. 1.: Einfluss der Konzentration auf die exakte Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen am Beispiel der chromatographischen Trennung von Menthofuran (R:S = 95 : 5)

erarbeitet von der Arbeitsgruppe „Aromastoffe“

Für chirale Aromastoffe hat sich die enantioselektive Analyse auf der Basis kapillargaschromatographischer Trennungen von Enantiomeren auf chiralen stationären Phasen als wichtige Methode zur Authentizitätskontrolle sowie zur Bewertung der „Natürlichkeit“ etabliert. Die Beurteilung der mit diesem Verfahren ermittelten Daten setzt u.a. folgendes voraus:

- Charakteristisches biogenes Enantiomerenverhältnis
- Kenntnis der Enantiomerenverteilung genuiner chiraler Verbindungen
- Stabilität des Enantiomerenverhältnisses während Verarbeitung und Lagerung
- Bewertung aromarelevanter und anderer charakteristischer Inhaltsstoffe.

Darüber hinaus sind bei der Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse einige grundlegende analytische Parameter zu beachten, die nachfolgend beschrieben werden.

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die enantioselektive Analyse zur Natürlichkeitsbewertung von Aromastoffen ist ein Spezialfall der quantitativen Analyse und unterliegt damit den gleichen Grundbedingungen wie die klassische quantitative Analyse [1]. Für eine exakte Angabe

von Enantiomerenverhältnissen sind demnach – wie bei allen Quantifizierungen – Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) die wichtigsten Parameter.

Für die Ermittlung von NG und BG werden folgende Parameter vorausgesetzt.

- optimaler Zustand der Analysengeräte
- im Bereich von NG und BG linear verlaufende Kalibrierfunktion
- Normalverteilung der Messwerte.

Sind diese Voraussetzungen gegeben, können NG und BG auf der Basis von Zusatzversuchen bestimmt werden. Hierzu wählt man zunächst ein geeignetes Analyseverfahren. Das verwendete Verfahren sollte das komplette Spektrum der zu aromatisierenden Lebensmittel abdecken, d.h. von rein wässrigen Systemen (Fruchtsäfte), wässrig-alkoholischen Systemen (alkoholische Getränke), bis hin zu lipophileren Systemen (wie z.B. Speiseeis, Fruchtquark, Margarine).

In der Regel werden die zu bestimmenden Verbindungen einer geeigneten Matrix zugesetzt und anhand dieser Proben die Analysen nach dem gewählten Verfahren durchgeführt. Die Zusätze sollten dabei im Bereich der vermuteten NG beginnen und bis in den voraussichtlichen Arbeitsbereich reichen. Die vorgesehenen Gehaltsstufen (ca. 4–5) sollten gleichmäßig über den gesamten Bereich verteilt sein, und die Zusatzversuche sollten auf jeder Stufe mehrfach wiederholt werden. In Grenzfällen, d.h. wenn sich die Konzentration einer Komponente im Bereich von Nachweis- und Bestimmungsgrenze bewegt, müssen NG und BG durch Standardadditionsversuche validiert werden.

Aus den erhaltenen Analyseergebnissen wird zunächst die Regressionsgerade des Verfahrens berechnet. Danach werden die Grenzen des Prognoseintervalls bestimmt und daraus die Nachweis- und Bestimmungsgrenze rechnerisch bzw. graphisch ermittelt. Detaillierte Angaben zu

diesen Verfahren finden sich in [2–4].

Für die Interpretation der Analyseergebnisse gilt:

- Die Anwesenheit des Analyten kann per Definition „nicht mehr mit ausreichender Sicherheit festgestellt werden, wenn der Messwert unterhalb der Nachweisgrenze liegt“, d.h. der Analyt ist nicht nachweisbar.
- Wenn der Messwert größer als die Nachweisgrenze aber kleiner als die Bestimmungsgrenze ist, so ist zwar „die Anwesenheit des Analyten nachgewiesen, doch ist über dessen Gehalt in der Probe keine quantitative Aussage möglich“, d.h. der Analyt ist nachweisbar, jedoch nicht quantifizierbar.
- Erst wenn der Messwert größer als die Bestimmungsgrenze ist, kann eine quantitative Aussage über den Gehalt in der Probe getroffen werden.

Die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze sollten nach allgemein anerkannten Verfahren durchgeführt werden.

Interne Standardisierung

Als interne Standards (IST) sollten Substanzen verwendet werden, die eine möglichst enge strukturelle Beziehung zum Analyten aufweisen, z.B. Homologe oder ^2H (^{13}C) markierte Isotopomere.

Isotopenverdünnungsanalyse in Verbindung mit massenselektiver Detektion (SIM-Modus) kann insbesondere zur Bestimmung von Spurenkomponenten aus komplexer Matrix erfolgreich eingesetzt werden. Man muss allerdings beachten, dass auch markierte IST-Substanzen durch chemische und/oder physikalische Verfahren – wie Extraktion, Destillation, Chromatographie und Derivatisierung – diskriminiert werden können. Höher markierte Isotopomere können sich u.U. signifikant von ihren Analyten unterscheiden. Eine

Validierung ist in jedem Falle unabdingbar.

Quantifizierung von Enantiomerenverhältnissen

Die Stereodifferenzierung chiraler Verbindungen und die daraus resultierende Angabe von Enantiomerenreinheiten in Form von ee (enantiomeric excess)-Werten oder auch die Angabe von prozentualen Verteilungen der Enantiomere ist nur eine besondere Form einer quantitativen Aussage.

Definition:

$$ee = \% \text{ Enantiomer 1} - \% \text{ Enantiomer 2}$$

Bsp.:

Die Analyse ergab ein Enantiomerenverhältnis von 96% (R) : 4% (S). Daraus resultiert für (R) ein ee-Wert von $96\% - 4\% = 92\%$

Bei der stereoselektiven Analyse hoch angereicherter Enantiomere, wie sie in der Regel für chirale Naturstoffe erwartet werden, ist der Gehalt des Minor-Enantiomeren der limitierende Faktor für die exakte Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses.

Für die Angabe von Verhältniszahlen, z.B. ee-Werte oder die prozentuale Verteilung der Enantiomere, bedeutet dies: Nur wenn der Messwert für den Gehalt eines jeden Enantiomers größer ist als die Bestimmungsgrenze, ist eine Angabe von exakten Enantiomerenverhältnissen möglich. Dies soll nachfolgend exemplarisch verdeutlicht werden (Abb. 1, Tab. 1-2).

Für ein Analyseverfahren wurde die Nachweisgrenze für zwei zu untersuchende Enantiomere (R) und (S) mit jeweils $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ und die Bestimmungsgrenze mit jeweils $150 \mu\text{g}/\text{kg}$ ermittelt. Die Gehalte der Enantiomere (R) und (S) aus unterschiedlichen Proben finden sich in Tab 1.

Diskussion der Ergebnisse:

Messungen 1 und 2:

Die Meßwerte für (R) und (S) sind größer als die Bestimmungsgrenze. Für beide Messungen können exakte Enantiomerenverhältnisse angegeben werden, da auch der Gehalt des limitierenden Enantiomers die Bestimmungsgrenze überschreitet.

Messung 3:

Der Messwert für (R) ist größer als die Bestimmungsgrenze, der Messwert für (S) größer als die Nachweisgrenze aber kleiner als die Bestimmungsgrenze. Die Quantifizierung für (R) ist exakt. Da der Gehalt an (S) aber die Bestimmungsgrenze von $150 \mu\text{g}/\text{kg}$ unterschreitet, gilt (S) zwar sicher als nachgewiesen, aber es ist keine quantitative Aussage über den Gehalt möglich. Somit sollte auch auf die Angabe eines Enantiomerenverhältnisses verzichtet werden (vgl. auch Tabelle 2).

Messung 4:

Tab. 1: : Berechnungsbeispiel: Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$) und Enantiomerenverhältnisse

	Konzentration (R)	Konzentration (S)	(R)	(S)
	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%	%
1.	5700	300	95	5
2.	3040	160	95	5
3.	2280	120	95	5
4.	1520	80	95	5

Tab 2: Berechnungsbeispiel: Angabe von Enantiomerenverhältnissen unter Berücksichtigung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze

	Konzentration (R)	Konzentration S	(R)	(S)
	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	%	%
1.	5700	300	95	5
2.	3040	160	95	5
3.	2280	n.b.*	-	-
4.	1520	n.n.**	-	-

* n.b. = nicht bestimmbar < BG ($150 \mu\text{g}/\text{kg}$),

** n.n. = nicht nachweisbar < NG ($100 \mu\text{g}/\text{kg}$)

Der Messwert für (R) ist größer als die Bestimmungsgrenze, der Messwert für (S) kleiner als die Nachweisgrenze. Die Quantifizierung für (R) ist exakt. Der Gehalt an (S) unterschreitet die Nachweisgrenze von 100 µg/kg. Deshalb kann die Anwesenheit von (S) nicht mehr mit ausreichender Sicherheit festgestellt werden. In diesem Fall muß auf die Angabe eines Enantiomerenverhältnisses verzichtet werden. Die Ergebnisse sollten daher entsprechend Tabelle 2 angegeben werden.

Wenn nicht auf die Angabe einer prozentualen Verteilung für die Messungen 3 und 4 verzichtet werden soll, können unter Hinzuziehung der Bestimmungsgrenze folgende Berechnungen durchgeführt werden, mit denen näherungsweise eine Angabe über eine Enantiomerenverteilung möglich wird:

Setzt man als maximalen Gesamtgehalt an (R + S) die Summe aus dem exakt ermittelten Wert für (R) und den Wert der Bestimmungsgrenze für (S) an

Gehalt (R) + Gehalt BG (S) = 100 %, so ergibt sich für

Messung 3: → 2280 + 150 = 2430, daraus folgt für % (R) → 94%

und für

Messung 4: → 1520 + 150 = 1670, daraus folgt für % (R) → 91 %.

Für beide Berechnungen muss der Wert der BG eingesetzt werden, da Konzentrationen im Intervall zwischen BG und NG nicht bestimmbar sind.

Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen ist es unabdingbar, Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Verfahrens anzugeben und bei der Beurteilung der Analysenwerte in Betracht zu ziehen.

Literatur

1. Mosandl A, Hener U, Fuchs S (1999) in: Analytischer Taschenbuch Bd. 21 Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 37.
2. Frehse H, Thier H P (1991) GIT Fachz Lab 35, 285.
3. Hädrich, J., Vogelgesang, J. (1999) Deutsche Lebensmittel-Rundschau 95, 428
4. Hädrich, J., Vogelgesang, J. (1999) Deutsche Lebensmittel-Rundschau 95, 495

wesentlichen über „Omega-3-Fettsäureethylester“ berichtet. Diese sind mit Omega-3-Fettsäuren jedoch nicht gleichzusetzen: Omega-3-Fettsäuren in ihrer natürlich vorkommenden Form – als Triglyceride z.B. in Fischöl – sind Lebensmittel, Omega-3-Fettsäureethylester hingegen sind Lebensmittelzusatzstoffe. Diese synthetisch durch Umesterung von Fischöl hergestellten Stoffe sind in der Zusatzstoff-ZulassungsVO nicht aufgeführt und dürfen folglich nur dann verwendet werden, wenn eine Ausnahmegenehmigung nach §37 LMBG vorliegt.

Der Hinweis der Verfasser ist richtig, dass Fettsäureethylester im ersten und zweiten Weltkrieg Margarine zugesetzt wurden. Allerdings muss ergänzend erwähnt werden, dass hierbei nicht Omega-3-Fettsäureethylester, sondern Ethylester anderer Fettsäuren zum Einsatz gelangten, da entsprechende Öle und Fette, wie z.B. Fischöl, nicht zu „Estermargarine“ verarbeitet wurden [1, 2]. Als wichtige Tatsache sollte weiterhin vermerkt werden, dass man damals als Beweis für die toxikologische Unbedenklichkeit von „Estermargarine“ die – von den Verfassern zitierte – Arbeit von Franck aus dem Jahre 1921 ansah, der „Massenversuche“ an kriegsgefangenen Russen und Franzosen durchgeführt hatte. Den Gefangenen wurde dabei – ohne deren Wissen – vier Wochen lang „Estermargarine“ in das tägliche Essen gemischt, um hauptsächlich Bekömmlichkeit und Schmackhaftigkeit zu beobachten. Während diesen vier Wochen konnten laut Untersuchungsbericht des Gefangenenlagers akute Gesundheitsstörungen nicht beobachtet werden [2].

Meines Wissens nach ist nicht geklärt, was mit den Omega-3-Fettsäureethylestern im menschlichen Organismus genau passiert, wie sie verstoffwechselt und wie sie ausgeschieden werden. Systematische Untersuchungen über Omega-3-Fettsäureethylester an gesunden Menschen sind mir nicht bekannt. Für mich ergibt sich aus diesen Ausführungen, dass eine Anreicherung von Lebensmitteln mit Omega-3-Fettsäureethylestern weiterer kritischer Betrachtung bedarf.

Literatur:

1. Pardun H (1950) Seifen, Öle, Fette, Wachs 76: 377–380, 397–408, 417–419, 440–443-
2. Franck HH (1921) Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette, Sammlung Vieweg

Kurzmitteilung

Stellungnahme zu dem Artikel „Omega-3-Fettsäuren als Zusatz zu Lebensmitteln“ (Lebensmittelchemie 54:105)

D. Ehlers

Technische Fachhochschule Berlin, Studiengang Lebensmitteltechnologie, Fachgebiet Lebensmittelchemische Analyse

Der Titel dieses Artikels ist aus meiner Sicht nicht ganz eindeutig, denn es wird im

Normen

DIN 10518 Oktober 2000 Lebensmittelhygiene – Maschinen zur Herstellung und unmittelbaren Abgabe von Speiseeis an den Verbraucher – Hygieneanforderungen, Prüfung; (67.020, 67.260)

DIN 10519 Oktober 2000 Lebensmittelhygiene – Selbstbedienungseinrichtungen für unverpackte Lebensmittel – Hygieneanforderungen; (67.020, 97.130.01)

DIN 10950-2 Oktober 2000 Sensorische Prüfung – Teil 2: Allgemeine Grundlagen; (67.240)

DIN 10967-2 Oktober 2000 Sensorische Prüfverfahren – Profilprüfung – Teil 2: Konsensprofil; (67.240)

DIN EN 12396-3 Oktober 2000 Fettarme Lebensmittel – Bestimmung von Dithiocarbamat- und Thiuramdisulfid-Rückständen – Teil 3: UV-Spektralphotometrisches Xanthogenat-Verfahren; Deutsche Fassung EN 12396-3:2000; (67.050); Int.: EN 12396-3(2000.05) <E>

DIN EN 12945 Oktober 2000 Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel – Bestimmung des Neutralisationswertes – Titrimetrisches Verfahren; Deutsche Fassung prEN 12945; (65.080); Int.: prEN 12945(2000) <E> Einsprüche bis zum 31.12.2000

DIN EN 12948 Oktober 2000 Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel – Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Trocken- und Nasssieben; Deutsche Fassung prEN 12948; (65.080); Int.: prEN 12948(2000) <E> Einsprüche bis zum 31.12.2000

DIN EN 13191-1 Oktober 2000 Fettarme Lebensmittel – Bestimmung von Bromidrückständen – Teil 1: Bestimmung von Gesamtbromid als anorganisches Bromid; Deutsche Fassung EN 13191-1:2000; (67.050); Int.: EN 13191-1(2000.05) <E>

DIN EN 13191-2 Oktober 2000 Fettarme Lebensmittel – Bestimmung von Bromidrückständen – Teil 2: Bestimmung von anorganischem Bromid; Deutsche Fassung EN 13191-2:2000 (67.050); Int.: EN 13191-2(2000.05) <E>

DIN EN 13971 Oktober 2000 Carbonatische Kalke – Bestimmung der Reaktivität – Potentiometrisches Titrationsverfahren mit Salzsäure; Deutsche Fassung prEN 13971 (65.080); Int.: prEN 13971 <E> Einsprüche bis zum 31.01.2001

DIN 6650-4 November 2000 Getränkechankanlagen – Teil 4: Hygieneanforderungen an Bau- und Anlagenteile; (67.020, 67.260) Einsprüche bis zum 28.02.2001