

hohe Gehalte an verschiedenen lipophilen Toxinen nachgewiesen werden. Zusätzlich zu den lebenden Muscheln werden aus Gründen des vorsorgenden Verbraucherschutzes regelmäßig auch Muschelprodukte, wie Konserven in Aufgüssen u. ä., untersucht. Hier ist die Beurteilung der Ergebnisse aber schwierig, da Verarbeitungsfaktoren (findet eine Aufkonzentrierung oder ein Verlust während der Produktion statt) nicht bekannt sind.

Die Entwicklung weiterer LC-MS/MS-Verfahren ist für die Zukunft erstrebenswert, insbesondere für PSP-Toxine oder noch nicht gesetzlich regulierte Toxine wie z. B. cyclische Imine oder Brevetoxine.

1. FAO (2004) Food and Nutrition Papers (80)
2. ASU L 12.03/04 4.
3. DIN EN 16204:2012

Geruchsrezeptoren für die chiralen Schlüsselaromastoffe (-)/(+)-Carvon – Molekulare Mechanismen der sensorischen Enantiomerendifferenzierung

M. Kotthoff^{1,2}, D. Krautwurst¹

¹Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Freising; ²Fraunhofer IME, Umwelt- und Lebensmittelanalytik, Schmallenberg

Von den über 8000 flüchtigen Verbindungen in Lebensmitteln spielen weniger als 400 eine Rolle als Schlüsselaromastoffe, d. h. sie kommen im Lebensmittel in Konzentrationen oberhalb ihrer Geruchsschwelle vor. Dabei besitzen strukturell sehr ähnliche Verbindungen oft sehr unterschiedliche sensorische Eigenschaften. Jedoch lässt sich weder die Geruchsqualität noch die Geruchsschwelle anhand der chemischen Struktur von Aromastoffen vorhersagen. Der die Geruchsqualität bestimmende Reiz ist die spezifische Wechselwirkung eines Aromastoffs mit einem oder mehreren von etwa 400 menschlichen Geruchsrezeptoren. Erst für weniger als 10 % dieser Rezeptoren konnten bisher Aromastoffe identifiziert werden. Besonders interessant ist die Fähigkeit des Geruchssinnes, enantiomere Aromastoffe unterscheiden zu können. Ein prominentes Beispiel hierfür ist Carvon. Während das (-)-Carvon in Minze vorkommt und für das unverwechselbare Aroma verantwortlich ist, kommt das (+)-Carvon in Kümmel und Dill vor und riecht streng nach Kümmel. In dieser Studie wurden alle menschlichen und einige murine Geruchsrezeptoren bezüglich ihres Antwortverhaltens auf Applikation von (-)-Carvon untersucht. Dazu wurde ein schnelles und sensitives, biolumineszenz-basiertes Zellsystem entwickelt, in dem Geruchsrezeptoren exprimiert und funktionell charakterisiert werden können. In mehreren Screenings konnten ein menschlicher Rezeptor identifiziert werden, der durch beide Carvon-Enantiomere aktiviert werden kann. Interessanterweise ist der nächstverwandte, orthologe Rezeptor der Maus rein enantioselektiv, und nur durch (-)-Carvon aktivierbar. Beide Rezeptoren teilen 84 % ihrer Aminosäuresequenz. Durch genaueren Vergleich der Aminosäuresequenzen beider Rezeptoren im Bereich der vorhergesagten Aromastoff-Bindetasche konnten wir ein Isoleucin identifizieren, dass an der Fähigkeit Carvon-Enantiomere selektiv zu erkennen, maßgeblich beteiligt ist.

Diese Experimente sind die Voraussetzung dafür, die Vorgänge der komplexen Geruchstoffkodierung auf Ebene der Rezeptor-Geruchsstoff Interaktion aufzuklären, und darüber hinaus die Möglichkeit, individuell unterschiedliche Wahrnehmungen bestimmter Gerüche (Hyposmien, Hyperosmien, spezifische Anosmien) zu verstehen.

Allylester in Knoblauchkäse – natürliche Aromastoffe?

K. Haase-Aschoff

Bad Kreuznach

Allylhexanoat ist ein Aromastoff mit einem angenehmen Geruch, der an tropische Früchte erinnert und daher in Aromakompositionen vielfältige Verwendung findet. Allylhexanoat ist – wie auch andere Allylester – durch die Gemeinschaftsliste der EU für Lebensmittel als Aromastoff vorläufig zugelassen [1].

Darüber hinaus wird Allylhexanoat auch als „natürlicher Aromastoff“ angeboten [2], der natürlichen Aromen gemäß Art. 16 der AromenVO (EG) Nr. 1334/2008 zugesetzt wird. Der Verband der Deutschen Aromenindustrie (DVAI) vertritt die Auffassung, dass Allylhexanoat durch den Nachweis in Knoblauchkäse ein „natürlicher Aromastoff“ sei [3].

Im Jahr 1982 erschien eine Veröffentlichung, die das Vorkommen von Allylhexanoat in Ananasfrüchten behauptete [4]. Diese Behauptung wurde später durch die Untersuchung von Ananasfrüchten verschiedener Provenienzen widerlegt [5], so dass das Attribut „natürlich“ für den Aromastoff Allylhexanoat nicht mehr zulässig war. Im Jahr 2007 erschien eine Veröffentlichung, die sowohl Allylester als auch Allylalkohol in Knoblauchkäse nachwies [6]. Der Nachweis wurde aus einem selbst hergestellten Knoblauchfrischkäse mit 33 % Knoblauch und dem Knoblauchkäse der Handelsmarke „Boursin“ geführt.

Wir versuchten die publizierten Ergebnisse nachzuvollziehen, konnten jedoch in selbst hergestelltem Knoblauchfrischkäse mit 33 % Knoblauch mit unserem Routineverfahren [7] kein Allylhexanoat feststellen. Aus aktuellem Anlass nahmen wir die Untersuchung wieder auf: 18 kommerzielle Knoblauchkäsesorten des Handels wurden auf Allylalkohol, Allylbutanoat, Allylhexanoat, Allylheptanoat und Allyloctanoat nach Destillation und Extraktion der flüchtigen Aromastoffe geprüft.

Zum Nachweis wurden drei GC/MS-Systeme eingerichtet: ein System mit einer Dickfilm-Carbowax-Säule im Full-Scan-MS insbesondere zum Nachweis von Allylalkohol. Zwei weitere Systeme ausgerüstet mit verschiedenen polaren, chirodifferenzierenden Trennkapillaren per EI-MS und per PCI-MS mit Isobutan als Reaktandgas zum Nachweis der Ester.

In 12 Knoblauchkäsen wurde Allylalkohol in Konzentrationen bis zu 8000 µg/kg nachgewiesen. In 8 Handelsmarken wurden die Allylester Allylbutanoat und Allylhexanoat in Konzentrationen von 0,3–50 µg/kg aufgefunden, wobei ein Knoblauchhartkäse die höchsten Konzentrationen enthielt.

Fünf Knoblauchzwiebeln verschiedener Provenienzen wurden gleichfalls untersucht: Darin wurden je nach Aufbereitungsverfahren verschieden große Mengen Allylalkohol nachgewiesen. In keinem Fall konnte einer der geprüften Allylester nachgewiesen werden. Damit lag die Vermutung nahe, dass die Allylester durch Umesterung des Milchfettes mit dem Allylalkohol des Knoblauchs gebildet werden.

Um diese Hypothese modellhaft zu prüfen, wurde Sauerrahmbutter mit Allylalkohol homogen vermischt und fünf bzw. sieben Tage bei verschiedenen Temperaturen gelagert. Die Analysen zeigten, dass sich hierin von Temperatur und Lagerzeit abhängig die Allylester der Buttersäure und Hexansäure gebildet hatten. Zum Vergleich wurde eine kommerziell hergestellte Kräuterbutter mit 5 % Knoblauch analysiert: sie enthielt in Mengen unter 1 µg/kg Allylbutanoat und Allylhexanoat.

Aus diesen Ergebnissen sind mit Blick auf die geltende AromenVO (EG) Nr. 1334/2008 (Art. 3 Abs. 2 lit. c) folgende Schlüsse zu ziehen: Allylhexanoat ist ein Aromastoff, der nicht in der Natur sondern durch küchenmäßige oder industrielle Zubereitung in Lebensmitteln vorkommt. Die Zubereitungsart ist die Voraussetzung für das chemische Entstehen dieses Aromastoffs im Lebensmittel. Da die AromenVO für den „natürli-

chen Aromastoff“ fordert: „natürliche Aromastoffe sind Stoffe, die natürlich vorkommen und in der Natur nachgewiesen wurden“, ist Allylhexanoat, entstanden in der Lebensmittelzubereitung Knoblauchkäse, kein „natürlicher Aromastoff“. Daher ist der Auffassung des DVAI zu widersprechen.

1. Official Journal of the European Union L 267/1 (02.10.2012)
2. Sigma-SAFC; Advanced Biotec; Axxence Aromatic; Fleurchem; Kerry Ingrid; etc.
3. www.aromenhaus.de: Allylhexanoat – Stellungnahme DVAI (2012 auf der Homepage)
4. Nitz, Drawert et al (1982) Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 7: 148.
5. Ara, Heil (2006) Flüssiges Obst 73: 245–249.
6. Herbrand, Hammerschmidt et.al (2007) J. Agric. Food Chem. 55: 7874–7878.
7. ASU zu § 64 LFGB: L 00.00-106

Übergang von Perfluoralkylsäuren aus Futtermitteln in Lebensmittel tierischer Herkunft

S. Ehlers, J. Kowalczyk, P. Fürst, H. Schafft, M. Lahrssen-Wiederholt, H.-U. Humpf

CVUA-MEL, Münster

Bei Perfluoralkylsäuren (PFAA) handelt es sich organische Umweltkontaminanten, die inzwischen ubiquitär vorkommen. Spuren dieser Substanzen lassen sich im Blut der gesamten Bevölkerung nachweisen. Die wichtigsten Vertreter der PFAA sind die Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) und Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA). Die am besten untersuchten Substanzen sind die Perfluoroktansäure (PFOA) und die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Über die Verbindungen mit mehr oder weniger als acht Kohlenstoffatomen ist weitaus weniger bekannt. Es ist bislang auch nicht vollständig geklärt, was die Ursache für die Hintergrundkontamination im Plasma ist. Es wird angenommen, dass Lebensmittel tierischer Herkunft eine bedeutende Kontaminationsquelle darstellen. In Carry-Over-Versuchen, die in einer Kooperation des CVUA-MEL mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung durchgeführt wurden, sind Schweine, Rinder und Legehennen über verschiedene Zeiträume mit PFAA-kontaminiertem Futter gefüttert worden. Während und nach der PFAA-Fütterung sind Plasma, Milch und Eier gesammelt und untersucht worden. Nach Ende des Versuches wurden die Tiere geschlachtet und das Fleisch und die Organe auf PFAA untersucht. Da die Belastung des Futtermittels bekannt war, konnte auf diese Weise die Ausscheidung und die Anreicherung der PFAA in die unterschiedlichen Gewebe untersucht werden.

In der Gruppe der PFSA wurden neben PFOS auch die Perfluorbutansulfonsäure, die Perfluorhexansulfonsäure und die Perfluorheptansulfonsäure untersucht. In der Gruppe der PFCA wurden die Verbindungen der Kettenlängen C6–C12 untersucht. Die Untersuchung der Proben erfolgte im CVUA-MEL mittels HPLC-MS/MS. Die Analytik ist anspruchsvoll, da die PFAA bedingt durch Ihre Struktur sehr oberflächenaktiv sind. Ebenso ist das ubiquitäre Vorkommen der PFAA zu berücksichtigen.

Die Studie hat klar gezeigt, dass Lebensmittel kontaminiert sein können, wenn Tiere, die der Lebensmittelgewinnung dienen, PFAA-belastetes Futter aufnehmen. In der Fütterungsstudie wurde natürlich belastetes Futter eingesetzt, welches auf PFAA-belastetem Boden gewachsen ist. Im Grunde wurde also hier ein realistisches Szenario simuliert. Die Akkumulation der einzelnen PFCA und PFSA unterscheiden sich sehr stark voneinander. Auch wurden große Unterschiede bei den verschiedenen Tierarten Rind, Schwein und Legehenne festgestellt. Das Risiko für die Verbraucher ist schwer einschätzbar, da bislang nur Risikobeurteilungen für PFOS und PFOA vorliegen. Über die länger- und kürzerkettigen Verbindungen ist nur wenig bekannt, aber auch Sie reicherten sich in der beschriebenen Studie in den

Versuchstieren an. Es war immer eine Kombination von mehreren PFAA in den Geweben bestimmbar.

Sibutramin in Slimming Coffee – Analytik von Arzneistoffen in Kaffee zur Körpergewichtsreduzierung

J. Kemme

Hessisches Landeslabor Kassel

Unter den zahlreichen im Internet erhältlichen Schlankheitsmitteln sind seit einiger Zeit vermehrt koffeinhaltige Getränkepulver auf dem Markt, die angeblich das Abnehmen zum Kinderspiel werden lassen. Nach den Anpreisungen der Hersteller braucht man mit diesen Produkten nicht mehr hungern oder Kalorien zählen und der gewünschte Abnehmeffekt stellt sich ohne Anstrengungen automatisch ein, wenn man lediglich eine Portion Kaffee pro Tag trinkt. Dabei soll die Wirkung in der Regel auf rein pflanzlichen Extrakten beruhen.

In den letzten 2 Jahren wurden in enger Zusammenarbeit von Zoll und LHL über 50 derartige Proben bei der Einfuhr am Frankfurter Flughafen beprobt und im Labor analysiert. Dabei wurden in den meisten Proben nicht-deklarierte und nicht-zugelassene Arzneistoffe gefunden, die eine appetithemmende oder abführende Wirkung haben. Gefunden wurden insbesondere die Arzneistoffe Phenolphthalein und Sibutramin, aber auch der Metabolit Didesmethyilsibutramin. Die ermittelten Konzentrationen liegen so hoch, dass durch den Verzehr einer Portion (Abnehm-) Kaffee bereits bis zum Doppelten der früher in Arzneimitteln enthaltenen Tagesdosierung aufgenommen wird.

Analytik

Die Analyse der Arzneistoffe erfolgt entweder mittels HPLC-DAD oder aber – mit einer niedrigeren Nachweisgrenze und einem größeren Spektrum an identifizierbaren Substanzen – mit UPLC-MS/MS. Als Probenvorbereitung wird eine einfache Extraktion mit Methanol durchgeführt.

- HPLC-DAD: isokratische Chromatographie an Lichrospher RP18 ec-Säule mit Fließmittelgemisch aus Wasser und Methanol mit Zusatz von Phosphorsäure und Triethylamin, Quantifizierung bei 220 nm;
- HPLC-DAD-Screening: Gradient aus Phosphatpuffer pH 2,3 und Methanol an Lichrospher RP SelectB, Identifizierung über Retentionszeit und Spektren-Vergleich;
- UPLC-MS/MS: Gradient aus Wasser/Methanol

Geschmack ist mehr als Schmecken? ... ! Lebensmittelsensorik – Eine interdisziplinäre Wissenschaft im Aufbruch

G. Ritter

Fachhochschule Münster, Institut für Nachhaltige Ernährung und Ernährungswirtschaft (ISuN)

In einem gesättigten Markt, wie im europäischen Lebensmittelmarkt, spielt die Genussqualität bei der Kaufentscheidung des Verbrauchers eine entscheidende Rolle. Die hohe „Flop“-Rate bei Produktinnovationen und die abnehmende Wertschätzung von Lebensmitteln gepaart mit der wachsenden Zahl ernährungsbedingter Erkrankungen zeigen beispielhaft, wie wichtig es ist, den Genuss und seine Entwicklung besser zu verstehen.

Dabei ist Messung dieser Qualitätsart methodisch gar nicht so einfach. Chemisch-physikalische Messmethoden stoßen bei der Produktentwicklung und Qualitätsprüfung von Lebensmitteln, Kosmetik und Bedarfsgegenständen immer wieder an ihre Grenzen, wenn es darum geht, Prognosen über das tatsächliche