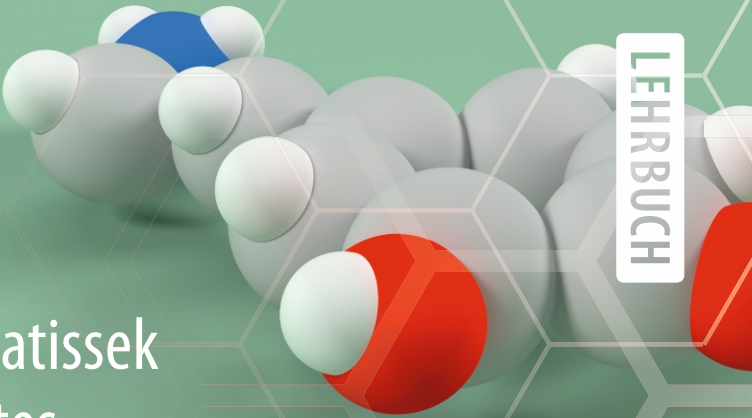




LEHRBUCH

Reinhard Matissek
Werner Baltes

Lebensmittelchemie

8. Auflage



Springer Spektrum

Lebensmittelchemie

Reinhard Matissek
Werner Baltes

Lebensmittelchemie

8., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage

 Springer Spektrum

Prof. Dr. Reinhard Matissek

apl. Professor für Lebensmittelchemie an der Technischen Universität Berlin
Institutsdirektor des Lebensmittelchemischen Instituts (LCI) des Bundesverbandes
der Deutschen Süßwarenindustrie e.V., Köln
Wissenschaftlicher Leiter des Instituts für Qualitätsförderung in der Süßwarenwirtschaft e.V.
(IQ.Köln), Köln
Adamsstraße 52–54
D-51063 Köln
lci-koeln@lci-koeln.de

Prof. Dr. Werner Baltes †

ISBN 978-3-662-47111-1 ISBN 978-3-662-47112-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-47112-8

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1983, 1989, 1992, 1995, 2000, 2007, 2011, 2016
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung,
die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen
Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen,
Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in
elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt
auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne
der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher
von jedermann benutzt werden dürfen.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und
Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt
sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich
oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Planung: Merlet Behncke-Braunbeck

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg ist Teil der Fachverlagsgruppe
Springer Science+Business Media
(www.springer.com)

Proömium –

Kompetenz in Lebensmittelchemie

» *Leben ist Chemie – Chemie ist Leben*

Lebensmittelchemie ist die Lehre von Aufbau, Zusammensetzung, Eigenschaften und Umwandlungen der Inhaltsstoffe von Lebensmitteln.

Was bedeutet *Kompetenz in Lebensmittelchemie* eigentlich, und weshalb kann gerade in der heutigen Zeit ein gedrucktes, umfassendes Werk bei der Vermittlung und Bildung von fachkompetentem Wissen wichtig sein?

Die Antwort liegt auf der Hand: Nichts ist besser, als ein systematisches Gesamtkonzept mit klarer Gliederung, gepaart mit einer Sammlung relevanter Fakten, Formeln, Abbildungen und Tabellen, welches es ermöglicht:

- nachhaltig Wissen über Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften unserer Lebensmittel zu erwerben
- Reaktionen und chemische Umwandlungen von Lebensmittelinhaltsstoffen zu verstehen
- unerwünschte Stoffe in Lebensmitteln kennenzulernen und entsprechende Minimierungsstrategien zu entwickeln
- Lebensmittel hinsichtlich Qualität und Sicherheit beurteilen zu lernen

Zum Erreichen dieser Zielsetzung wurde das nunmehr in seiner achten Auflage vorliegende Lehrbuch grundlegend überarbeitet und um eine Vielzahl aktueller Themen und Entwicklungen ergänzt. Letztere basieren zum einen selbstverständlich auf neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen, tragen zunehmend aber auch dem Zeitgeist in Bezug auf die Wahrnehmung von Lebensmitteln und Ernährung Rechnung. Die richtige Balance zu halten und das Werk zielgerichtet fortzuschreiben, ist und bleibt daher eine permanente Herausforderung.

Frau Lebensmittelchemikerin Katrin Janßen vom Lebensmittelchemischen Institut (LCI) des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e. V. in Köln sei für die wertvolle Mitarbeit und die sorgfältige redaktionelle Gesamtüberarbeitung des neuen Manuskriptes herzlichst gedankt. Besonderer Dank gebührt ferner Frau Dr. Julia Gelbert vom Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde (BLL) in Berlin für die Neufassung des Kapitels über Lebensmittelrecht, Herrn Prof. Dr. Andreas Hahn vom Institut für Lebensmittelwissenschaft und Humanernährung (ILW) der Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover für die umfassende Bearbeitung der Kapitel über Lebensmittel und Ernährung, Wasser, Vitamine, Mineralstoffe respektive Enzyme sowie Herrn Lebensmittelchemiker Peter Kuhnert, Königswinter, für die Mitarbeit beim Kapitel über Zusatzstoffe und Frau Lebensmittelchemikerin Marie Matissek, Freising, für die Überarbeitung und Ergänzung des Abschnittes über Fleischfarbe und Umrötung.

Danken möchten wir namentlich ferner Frau Maria-Magdalena Jüttner, Frau Ellen Fast, Frau Lebensmittelchemikerin Julia Schnapka, Frau Lebensmittelchemikerin Anna Friederike Dingel, Frau Dr. Marion Raters, alle LCI, sowie Frau Kerstin Lohrfink und Frau Dr. Michael Heinemann, beide ILW, für die Erstellung von Abbildungen und die Unterstützung bei Recherchen.

Der Dank gilt weiterhin zahlreichen Fachkolleginnen und Fachkollegen sowie vielen Studierenden für ihre interessanten Hinweise und Verbesserungsvorschläge. Last but not least sei dem Springer-Verlag für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Reinhard Matissek

Köln, im Sommer 2015

Abkürzungsverzeichnis

α	Drehwinkel	C.	<i>Claviceps</i>
[α]	spezifische Drehung	°C	Grad Celsius
A	Adenin	Ca	Calcium
AA	Acrylamid	CA	Controlled Atmosphere
AAT	Alkoholacyltransferase	cal	Kalorie
Abb.	Abbildung	CBE	Kakaobutter-Äquivalente
ADI	acceptable daily intake	CBI	Kakaobutter-Improver
ADH	Alkoholdehydrogenase	CBR	Kakaobutter-Remover
ADP	Adenosin-5'-diphosphat	CBS	Kakaobutter-Substitute
ADS	Aufmerksamkeits-Defizit-Syndrom	CCP	Critical Control Points
AGE	Advanced Glycosylation Endproducts	Cd	Cadmium
Alt.	<i>Alternarium</i>	Ci	Curie
AMP	Adenosin-5'-monophosphat	CI	Colour Index
3-APA	3-Aminopropionamid	Cl	Chlorid
ARfD	Akute Referenzdosis	CLA	conjugated linoleic acid, konjugierte Linolsäure
Arg	Arginin	CMC	Natriumcarboxymethylcellulose
Asp.	<i>Aspergillus</i>	CMF	Chlormethylfurfural
Asp	Asparagin	CML	Carboxymethyllysin
ASS	Acetylsalicylsäure	Co	Cobalt
ATP	Adenosin-5'-triphosphat	CoA	Coenzym A
a_w	Wasseraktivität	Cr	Chrom
BaP	Benzo[a]pyren	CTC	Crushing, Tearing, Curling
BAP	biological active principles	Cu	Kupfer
BE	Broteinheit	Cys	Cystein
BEFFE	Bindegewebsweißes Fleischweiß	CYP450	Cytochrom P450
BET	Brunauer, Emmelt, Teller	d	Tag
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung	$d_{20/20}$	relative Dichte
BHA	Butylhydroxyanisol	D	Symbol zur Kennzeichnung der Konfiguration
BHT	Butylhydroxytoluol	2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
bp	Basenpaar	Da	Dalton
BG	Bestimmungsgrenze	DCT	Divalent Cation Transporter
BLL	Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde, Berlin	DDA	Dichlordiphenylessigsäure
BMDL	Benchmark Dose Lower Limit (Tumorzinzidenz liegt bei 10%)	DDE	Dichlordiphenylethen
BMEL	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft	DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz	DE	Dextroseäquivalent
BMI	Body Mass Index	DEG	Diethylenglycol
BMR	basal energy requirement (Grundumsatz)	DES	Diethylstilböstrol
BPA	Bisphenol A	DFD	dark, firm, dry
Bq	Bequerel	DGE	Deutsche Gesellschaft für Ernährung
BTM	Bromtrichlormethan	d. h.	das heißt
BSE	Bovine Spongiforme Encephalopathie	°d.H	Grad deutsche Härte
BW	biologische Wertigkeit	DiätV	Diätverordnung
C	Cytosin	DIPN	Diisopropyl-naphthalin
C	Kohlenstoff	dl-PCB	dioxin-ähnliches PCB
		DMDC	Dimethyldicarbonat
		DMSO	Dimethylsulfoxid
		DNA	Desoxyribonucleic Acid
		DNS	Desoxyribonucleinsäure
		DON	Deoxynivalenol

E	Enzym	HACCP	Hazard Analysis of Critical Control Points
EAA-Index	Essential Amino Acid Index	HCb	Hexachlorbenzol
E. C.	Enzyme Commission	HCN	Blausäure, Cyanwasserstoff
E. coli	<i>Escherichia coli</i>	HCP	Heme Carrier Protein
EFA	epoxy fatty acid, Epoxyfettsäure	HDL	high density lipoprotein
EFSA	European Food Safety Agency	HFCS	high fructose corn sirup
EG	Europäische Gemeinschaft	Hg	Quecksilber
EHEC	enterohämorrhagische <i>Escherichia coli</i>	His	Histidin
EP	Enzym-Produkt-Komplex	HLB	Hydrophilic Lipophilic Balance
EPS	Epoxypolysaccharid	HMF	Hydroxymethylfurfural
ES	Enzym-Substrat-Komplex	HOSO	High Oleic Sunflower Oil
ESL	extended shelf life	HPL	Hydroperoxidlyase
EU	Europäische Union	Hrsg	Herausgeber
F	Fluor	HT	High Temperatur
F.	<i>Fusarium</i>	HTST	High Temperature Short Time, Kurzzeiterhitzung
FA	Fusariensäure	Hz	Hertz
FAD	Flavinadenindinucleotid	I	Iod
FAO	Food and Agriculture Organization	IARC	International Agency for Research on Cancer
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff	i. d. R.	in der Regel
FDA	Food and Drug Administration	i. E.	Internationale Einheit
FDE	Food Drink Europe, Europäischer Verband der Lebensmittelindustrie	IF	Intrinsic Factor
Fe	Eisen	IgE	Immunglobulin E
FE	Fettsäureester	Ile	Isoleucin
FMN	Flavinmononucleotid	ILW	Institut für Lebensmittelwissenschaft und Humanernährung der Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität, Hannover
FOSHU	foods for special health use	IMP	5'-Inosinmonophosphat
Fp.	Schmelzpunkt	i. p.	intraperitoneal
FPC	Fish Protein Concentrate	IP	Isoelektrischer Punkt
g	Gramm	IQ-1	2-Amino-3-methylimidazo[4,5-f]chinolin
G	Guanin	IUBMB	International Union of Biochemistry and Molecular Biology
G-6-P	Glucose-6-phosphat	IUIS	International Union of Immunological Societies
GC	Gaschromatographie	i. v.	<i>in vivo</i>
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie	J	Joule
GDL	Glucono- δ -lacton	JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
GI	glycämischer Index	JECFI	Joint Expert Committee Food Irradiation
GL	glycämische Last	K	Kalium; Katal
Gln	Glutamin	k. A.	keine Angabe
Glu	Glutaminsäure	KBE	koloniebildende Einheit
GMO	Genetically Modified Organism	kcal	Kilokalorien
GMP	Good Manufacturing Practice	kDa	Kilodalton
GMP	5'-Guanylimonophosphat	kg	Kilogramm
GRAS	Generally recognized as safe		
GSH	Glutathion		
GU	Grundumsatz		
GVO	Gentechnisch veränderte Organismen		
Gy	Gray		
h	Stunde		
H	Wasserstoff		

Abkürzungsverzeichnis

KG	Körpergewicht	Mn	Mangan
kGy	Kilogray	Mo	Molybdän
KHK	koronare Herzkrankheit	MOAH	Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons
kJ	Kilojoule	MOE	Margin of Exposure
k_m	Michaeliskonstante	MOH	Mineral Oil Hydrocarbons
kPa	Kilopascal	MOSH	Mineral Oil Saturated Hydrocarbons
L	Symbol zur Kennzeichnung der Konfiguration	MPa	Megapascal
L	Liter	mrem	milli röntgen equivalent man
LCI	Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V., Köln	MRL	maximum residue level
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie	MS	Massenspektrometrie
LD	Letale Dosis	MSG	Mono Sodium Glutamat
LDL	low density lipoprotein	MUFA	Mono Unsaturated Fatty Acid, einfach ungesättigte Fettsäure
Leu	Leucin	MW	Molecular Weight
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittel-gesetzbuch	m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
LG	Lipoxygenase	µg	Mikrogramm
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenstandesgesetz	Na	Natrium
LMG	Lebensmittelgesetz	NAD⁺	Nicotinamid-adenin-dinucleotid, oxidiert
LMIV	Lebensmittelinformations-verordnung	NADH	Nicotinamid-adenin-dinucleotid, reduziert
LMKV	Lebensmittelkennzeichnungs-verordnung	NADP⁺	Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat, oxidiert
LOAEL	lowest observed adverse effect level	NADPH	Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat, reduziert
Lys	Lysin	ndl-PCB	nicht dioxin-ähnliches PCB
M	molekulare Masse	NEM	Nahrungsergänzungsmittel
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration	NemV	Nahrungsergänzungsmittel-verordnung
max.	maximal	NMA	Nahrungsmittelallergie
MCC	mikrokristalline Cellulose	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
MCPD	Monochlorpropandiol	n. n.	nicht nachweisbar
3-MCPD-FE	3-Monochlorpropandiol-Fettsäureester	NO	Stickstoffmonoxid
MCT	middle chain triglyceride, mittelkettiges Triglycerid	NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
MEI	Methylimidazol	NOEL	No Observed Effect Level
MeIQ	2-amino-3,4-dimethylimidazo[4,5-f]chinolin	NPU	Netto-Proteinverwertung (Net Protein Utilization)
MeV	Megaelektronvolt	NSRL	No Significant Risk Level
Mg	Magnesium	NTA	Nitritotriacetat
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum	NVS	Nationale Verzehrsstudie
Met	Methionin	O	Sauerstoff
mg	Milligramm	OAS	orales Allergiesyndrom
mind.	mindestens	°Oe	Grad Oechsle
MJ	Megajoule	OEHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment
mJ	Millijoule	Orn	Ornithin
mL	Milliliter	OTA	Ochratoxin A
mm	Millimeter	P	Phosphor; Produkt
		P.	<i>Penicillium</i>
		PA	Pyrrolizidinalkaloid

PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	RL	Richtlinie
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	RNA	Ribonucleic acid
PALP	Pyridoxal-5-phosphat	RNS	Ribonucleinsäure
PAR	Pseudoallergische Reaktion	RTK	rektifiziertes Traubenmost-Konzentrat
Pb	Blei	s	Sekunde
P_c	celluläres Protein	s.	siehe
PCB	Polychlorierte Biphenyle	S	Schwefel
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine	[S]	Substratkonzentration
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane	SCP	Single Cell Protein
PCP	Pentachlorphenol	SCF	Scientific Committee for Food
PcPR	Pathogenesis Related Protein aus Petersilie	Se	Selen
PCR	Polymerase Chain Reaction (Polymerase-Kettenreaktion)	Ser	Serin
PE	Polyethylen	SFA	Saturated Fatty Acid, gesättigte Fettsäure
PER	Perchlorethylen (Tetrachlorethen)	SMF	5-Sulfooxymethylfurfural
PET	Polyethylenterephthalat	SML	Specific Migration Limit
Phe	Phenylalanin	SNIF-NMR	Site Specific Natural Isotope Fractionation-NMR
PPO	Polyphenoloxidase	SO₂	Schwefeldioxid
PO₄	Phosphat	SO₄	Sulfat
POO	1-Palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol	sog.	sogenannt
POS	1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoyl-glycerol	SPE	Saccharosepolyester
POSH	Polyolefin Oligomeric Hydrocarbons	spp.	subspezies
POZ	Peroxidzahl	SPS	sekundäre Pflanzenstoffe
PP	Polypropylen	SULT	Sulfotransferase
ppb	Parts Per Billion (µg/kg)	Sv	Sievert
ppm	Parts Per Million (mg/kg)	T	Temperatur
ppt	Parts Per Trillion (ng/kg)	T	Thymin
PS	Polystyrol	2,4,5-T	Trichlorphenoxyessigsäure
PSE	pale, soft, exsudative	Tab.	Tabelle
P_{SCR}	infektiöses Protein (Scrapie)	TBHQ	tert.-Butylhydrochinon
PTMI	Provisional Tolerable Monthly Intake	TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake	TDI	tolerable daily intake
PUFA	Polyunsaturated Fatty Acid, mehrfach ungesättigte Fettsäure	TDP	Thiamindiphosphat
PVC	Polyvinylchlorid	THC	Tetrahydrocannabinol
PVPP	Polyvinylpyrrolidon	THF	Tetrahydrofolat
QbA-Wein	Qualitätswein bestimmter Anbaugebiete	THI	2-Acetyl-tetrahydroxyimidazol
QUID	Quantitative Ingredients Declaration	Thr	Threonin
®	registered trade mark	TMAO	Trimethylaminoxid
rad	röntgen absorbed dosis	TOC	total organic carbon
rem	röntgen equivalent man	Trp	Tryptophan
RGF	relative Gleichgewichtsfuchte	TVP	texturized vegetable protein
RGT-Regel	Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel	TWI	Tolerable Weekly Intake
		Tyr	Tyrosin
		U	Unit
		u. a.	unter anderem
		UCM	unresolved complex mixture
		UGT	Glucuronosyltransferase
		UHT	Ultra High Temperature
		UL	tolerable upper intake level

Abkürzungsverzeichnis

u. U.	unter Umständen
UV	Ultraviolett
<i>V</i>	Geschwindigkeit
V	Volt
VLDL	very low density lipoprotein
$V_{\max}$	maximale Geschwindigkeit
Val	Valin
VC	Vinylchlorid
VO	Verordnung
Vol-%	Volumenprozent ($\triangleq$ mL/100 mL)
VSOP	very soft superior old pale
WBV	Wasserbindungsvermögen
WHO	World Health Organization
z. B.	zum Beispiel
ZEA	Zearalenon
Zn	Zink
ZNS	Zentralnervensystem
ZON	Zearalenon
z. T.	zum Teil
%	Massenprozent ($\triangleq$ g/100 g) ($\triangleq$ m-%)
Ø	Durchschnitt
§	Paragraph

Autorenverzeichnis

Reinhard Matissek

Staatlich geprüfter Lebensmittelchemiker und Diplom-Lebensmitteltechnologe, seit 1991 außerplanmäßiger Professor für Lebensmittelchemie am Institut für Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität Berlin. Reinhard Matissek, geboren 1952 in Bassum/Niedersachsen, war nach dem Studium der Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie in Berlin dort zunächst als Wissenschaftlicher Angestellter beim damaligen Bundesgesundheitsamt (Promotion in Lebensmittelanalytik, 1980) und anschließend als Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Berlin tätig. Nach einer Zeit als Hochschulassistent/Assistenzprofessor (Habilitation im Fachgebiet Lebensmittelchemie, 1986) wechselte er 1988 als Institutsleiter und Direktor zum Lebensmittelchemischen Institut (LCI) des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e. V. in Köln.

Die Hauptarbeitsgebiete von Reinhard Matissek umfassen die Analytik von Lebensmitteln insbesondere Kakao und Schokolade sowie von Bedarfsgegenständen und kosmetischen Mitteln. Schwerpunkte der wissenschaftlichen Forschung betreffen Tenside, Biozide, Kontaminanten, Prozesskontaminanten und Phytochemicals. Reinhard Matissek nimmt vielfältige Aufgaben in Gremien der Wissenschaft und der Lebensmittelindustrie wahr, so als Mitglied der DFG-Senatskommission zur gesundheitlichen Bewertung von Lebensmitteln (SKLM, bis 2010), als Mitglied des Kuratoriums der Fraunhofer Instituts für Verpackung und Verfahrenstechnik (IVV-FhG) in Freising, als Wissenschaftlicher Leiter und stellvertretender Vorstandsvorsitzender des Instituts für Qualitätsförderung in der Süßwarenwirtschaft e. V. (IQ.Köln) in Köln, als Mitglied des Wissenschaftlichen Ausschusses des Forschungskreises der Ernährungsindustrie (FEI/AiF) in Bonn oder als Vorstandsmitglied der Stiftung der Deutschen Kakao- und Schokoladenwirtschaft in Hamburg.

Reinhard Matissek ist durch zahlreiche Veröffentlichungen und Vorträge hervorgetreten und Inhaber mehrerer wissenschaftlicher Auszeichnungen. Er ist Senior-Autor des bekannten Lehrbuchs *Lebensmittelanalytik* und Sukzessor-Autor beim vorliegenden Lehrbuch *Lebensmittelchemie*, beide im Springer-Verlag erschienen. Sein besonderes Interesse gilt Büchern, Reisen und dem Genuss.

Werner Baltes †

Staatlich geprüfter Lebensmittelchemiker und Diplom-Chemiker. Geboren 1929 in Hamburg, gestorben 2013 in Berlin. Studium in Frankfurt a. M. und Hamburg, Promotion (Organische Chemie, 1959) und Habilitation (Lebensmittelchemie, 1969) in Hamburg. Von 1964 bis 1972 wissenschaftlicher Leiter eines Staatlichen Chemischen Untersuchungsamtes in Hamburg, 1973 bis 1997 ordentlicher Professor für Lebensmittelchemie an der Technischen Universität Berlin.

Die Hauptarbeitsgebiete von Werner Baltes umfassten die Analytik von Lebensmitteln und Kosmetika mit Hilfe damals neuer Methoden wie Remissionsspektrophotometrie und Curiepunkt-Pyrolyse ferner Untersuchungen zur Maillard-Reaktion sowie Arbeiten zum Mechanismus der thermischen Aromabildung mit dem Schwerpunkt der chemischen Aufklärung unbekannter Strukturen. Er ist durch zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge hervorgetreten und Inhaber mehrerer wissenschaftlicher Auszeichnungen.

Seit 1983 brachte Werner Baltes das Lehrbuch *Lebensmittelchemie* in sechs Auflagen als Alleinautor heraus. Zur Überarbeitung der siebenten Auflage konnte Prof. Dr. Reinhard Matissek, ein ehemaliger Schüler, Mitarbeiter und Kollege gewonnen werden. An der 8. Auflage konnte Werner Baltes aus Krankheitsgründen leider nicht mehr mitarbeiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Lebensmittel und Ernährung	1
	<i>Andreas Hahn</i>	
1.1	Lebensmittel – Mittel zum Leben	2
1.2	Physiologische Bedeutung der Nährstoffe	3
1.2.1	Energie	7
1.2.2	Kohlenhydrate	9
1.2.3	Fette	10
1.2.4	Proteine	12
1.2.5	Ballaststoffe	13
1.2.6	Sekundäre Pflanzenstoffe	15
1.3	Lebensmittelverarbeitung und Nährwert	18
1.4	Empfehlungen für eine gesunderhaltende Ernährung	19
1.5	Alternative Ernährungsformen	20
1.6	Ernährungsassoziierte Erkrankungen	21
1.7	Spezielle Gruppen von Lebensmitteln	23
1.7.1	Funktionelle Lebensmittel (functional foods)	23
1.7.2	Nahrungsergänzungsmittel	24
1.7.3	Diätetische Lebensmittel	25
1.7.4	Neuartige Lebensmittel (novel foods)	26
1.7.5	Gentechnisch veränderte Lebensmittel	27
	Literatur	28
2	Wasser	29
	<i>Andreas Hahn</i>	
2.1	Eigenschaften und Bedeutung	30
2.2	Biologische Bedeutung von Wasser	30
2.3	Wasser in Lebensmitteln	31
	Literatur	33
3	Vitamine	35
	<i>Andreas Hahn</i>	
3.1	Definition und Historie	36
3.2	Einteilung	37
3.3	Vorkommen und Stabilität	40
3.4	Ernährungsphysiologische Bedeutung	42
3.5	Versorgungssituation und Mangelerscheinungen	43
3.6	Überdosierung	45
3.7	Präventive Wirkungen	46
3.8	Besonderheiten ausgewählter Vitamine	47
3.9	Vitamine	52
	Literatur	53

4	Mineralstoffe	55
	<i>Andreas Hahn</i>	
4.1	Definition	56
4.2	Einteilung	56
4.3	Vorkommen und Verfügbarkeit	58
4.4	Ernährungsphysiologische Bedeutung	59
4.5	Versorgungssituation und Mangelerscheinungen	60
4.6	Überdosierung	66
4.7	Präventive Wirkungen	67
	Literatur	69
5	Enzyme	71
	<i>Andreas Hahn</i>	
5.1	Kinetik chemischer Reaktionen	72
5.2	Struktur und Wirkweise von Enzymen	72
5.3	Nomenklatur und Einteilung von Enzymen	75
5.4	Bestimmung der enzymatischen Aktivität	76
5.5	Einflussfaktoren auf die Enzymaktivität	77
5.6	Enzyme in Lebensmitteln	79
5.6.1	Oxidoreduktasen	79
5.6.2	Transferasen	82
5.6.3	Hydrolasen	82
5.6.4	Lyasen	87
5.6.5	Isomerasen	88
5.6.6	Ligasen	88
	Literatur	89
6	Lipide	91
	<i>Reinhard Matissek</i>	
6.1	Fette, Fettsäuren	92
6.2	Fettsäuren mit ungewöhnlichen Strukturen	104
6.3	Fettähnliche Stoffe (Lipoide)	108
6.4	Weitere Fettbestandteile	114
6.5	Chemische Umwandlung von Fetten	115
6.5.1	Umesterung	115
6.5.2	Fetthärtung	118
6.6	Wege des Fettverderbs	121
6.6.1	Einführung	121
6.6.2	Oxidation von Fetten und Ölen	122
6.6.3	Verhinderung autoxidativen Fettverderbs	125
6.6.4	Hydrolytische Fettspaltung	126
6.6.5	Thermisch bedingte Veränderungen bei Fetten bzw. Ölen	127
	Literatur	129

7	Kohlenhydrate	131
	<i>Reinhard Matissek</i>	
7.1	Einführung	132
7.2	Aufbau von Monosacchariden	133
7.3	Reaktionen von Monosacchariden	143
7.3.1	Verhalten in saurer Lösung	143
7.3.2	Verhalten in alkalischer Lösung	145
7.3.3	Reduktion von Monosacchariden	147
7.3.4	Oxidation von Monosacchariden	148
7.4	Glycoside	149
7.5	Maillard-Reaktion	150
7.6	Oligosaccharide	157
7.7	Polysaccharide	159
7.7.1	Aufbau von Stärke	159
7.7.2	Modifizierte Stärken	160
7.7.3	Resistente Stärke	163
7.7.4	Enzymatische Stärke-Spaltung	164
7.7.5	Glykogen	165
7.7.6	Cellulose	165
7.7.7	Chitin	166
7.7.8	Murein	166
7.7.9	Polyfructosane	167
7.7.10	Hemicellulosen	168
7.7.11	Pektine	169
7.7.12	Alginat/Alginsäure	170
7.7.13	Xanthan	170
7.7.14	Pflanzengummis	170
7.7.15	Ballaststoffe, Nahrungsfaser, Rohfaser	171
7.7.16	Exopolysaccharide	174
	Literatur	175
8	Aminosäuren, Peptide, Proteine und Nucleinsäuren	177
	<i>Reinhard Matissek</i>	
8.1	Aminosäuren	178
8.2	Essenzielle Aminosäuren, Proteinwertigkeit	182
8.3	Peptide, Proteine	187
8.3.1	Peptide	187
8.3.2	Proteine	188
8.4	Sphäroproteine	190
8.5	Skleroproteine	192
8.6	Zusammengesetzte Proteine (Proteide)	193
8.7	Löslichkeit von Proteinen	193
8.8	Chemische Eigenschaften von Proteinen	194
8.9	Abbau von Proteinen	198
8.10	Prionen	199
8.11	Profiline	199

8.12	Nucleinsäuren	200
8.13	Biogene Amine	201
	Literatur	203
9	Lebensmittelkonservierung	205
	<i>Reinhard Matissek</i>	
9.1	Einführung	206
9.2	Hitzebehandlung von Lebensmitteln	208
9.3	Kühlagerung	211
9.4	Tiefgefrierlagerung	214
9.5	Haltbarmachung durch Trocknen	218
9.6	Konservieren durch Salzen, Zuckern und Säuern	220
9.7	Pökeln, Räuchern	221
9.8	Bestrahlung von Lebensmitteln	221
9.9	Biokonservierung	224
	Literatur	227
10	Zusatzstoffe	229
	<i>Reinhard Matissek und Peter Kuhnert</i>	
10.1	Einführung, Begriffe	230
10.2	Zugelassene Konservierungsstoffe	232
10.3	Weitere, konservierend wirkende Stoffe	237
10.4	Antioxidantien	239
10.5	Emulgatoren	242
10.6	Verdickungs- und Geliermittel	245
10.7	Stabilisatoren	248
10.8	Feuchthaltemittel	250
10.9	Geschmacksstoffe	251
10.9.1	Einführung	251
10.9.2	Kochsalz und Kochsalzersatz	254
10.9.3	Saure Verbindungen	254
10.9.4	Zuckeraustauschstoffe	254
10.9.5	Süßstoffe	258
10.9.6	Fettersatzstoffe	264
10.9.7	Bitterstoffe, Bitterblocker	266
10.9.8	Geschmacksverstärker	266
10.10	Lebensmittelfarbstoffe	269
10.11	Weitere, technologische Zusatzstoffe	277
10.12	Technische Hilfsstoffe	277
10.13	Nahrungsergänzungsmittel (NEM)	278
	Literatur	279

11	Unerwünschte Stoffe, Kontaminanten und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln	281
	<i>Reinhard Matissek</i>	
11.1	Einführung	282
11.2	Gesundheitsschädliche Pflanzeninhaltsstoffe	283
11.2.1	Blausäure	284
11.2.2	Nitrat	286
11.2.3	Oxalsäure, Glyoxylsäure	287
11.2.4	Goitrogene Verbindungen	288
11.2.5	Favismus, Lathyrismus	289
11.2.6	Toxische Bohnenproteine	290
11.2.7	Alkaloide in Lebensmittel- und Futterpflanzen	290
11.2.8	Toxische Stoffe in essbaren Pilzen	295
11.2.9	Cycasin	296
11.2.10	Toxische Karotteninhaltsstoffe	296
11.2.11	Furanocumarine	297
11.2.12	Toxische Honig-Inhaltsstoffe	298
11.2.13	Ätherische Öle – Active Principles	299
11.3	Toxine in Fischen und Muscheln	303
11.4	Gesundheitsschädliche Stoffe in verdorbenen Lebensmitteln	304
11.4.1	Bakterientoxine	304
11.4.2	Biogene Amine	307
11.4.3	Mutterkorn	308
11.4.4	Mykotoxine	310
11.5	Bildung gesundheitsschädlicher Stoffe bei der Herstellung und Zubereitung von Lebensmitteln (Prozesskontaminanten)	317
11.5.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	317
11.5.2	Nitrosamine	319
11.5.3	Acrylamid	321
11.5.4	Furan	326
11.5.5	Chlorpropanole, MCPD-Ester, Glycidyl-Ester	326
11.5.6	Imidazole	331
11.5.7	Hydroxymethylfurfural (HMF), Chlorhydroxyfurfural (CMF)	333
11.5.8	Benzol	337
11.5.9	Methanol	338
11.5.10	Mutagene aus Protein	339
11.5.11	Ethylcarbamate	342
11.6	Umweltrelevante Kontaminanten in Lebensmitteln	344
11.6.1	Einführung	344
11.6.2	Anorganische Kontaminanten	344
11.6.3	Polyhalogenierte aromatische Verbindungen	347
11.6.4	Perchlorethylen (PER)	348
11.7	Radionuklide	349
11.7.1	Einführung	349
11.7.2	Wirkung von Radionukliden auf biologisches Material	350
11.7.3	Beschreibung der wichtigsten Radionuklide im menschlichen Umfeld	351

11.7.4	Abschätzung der Strahlenexposition.....	356
11.7.5	Rechtliche Regelungen.....	356
11.8	Gesundheitsschädliche Stoffe zur Streckung und Verfälschung von Lebensmitteln	356
11.8.1	Sudanrot-Farbstoffe.....	356
11.8.2	Melamin	358
11.8.3	Diethylenglycol (DEG).....	359
11.9	Kontaminanten aus Lebensmittelbedarfsgegenständen	359
11.9.1	Einführung	359
11.9.2	Kontaminanten aus recycelten Cellulosefasern (Papier, Karton, Pappe).....	359
11.9.3	Kontaminanten (Migranten) aus Kunststoffmaterialien	367
11.10	Kontaminanten und Rückstände aus multiplen Quellen	368
11.10.1	Perchlorat, Chlorat	369
	Literatur.....	369
12	Rückstände in Lebensmitteln	373
	<i>Reinhard Matissek</i>	
12.1	Einführung	374
12.2	Rückstände aus der landwirtschaftlichen Produktion	375
12.2.1	Pestizide	375
12.2.2	Antibiotika	389
12.2.3	Thyreostatika und Beruhigungsmittel	390
12.2.4	Weitere Tierarzneimittel.....	391
12.2.5	Anabolika	392
	Literatur.....	394
13	Unverträglichkeitsreaktionen/Allergien gegen Lebensmittel	395
	<i>Reinhard Matissek</i>	
13.1	Einführung	396
13.2	Nicht-toxische Reaktionen	396
13.2.1	Allergische Reaktionen (Allergien)	396
13.2.2	Lebensmittelallergien, Lebensmittelallergene	398
13.2.3	Pseudoallergische Reaktionen, Pseudoallergene.....	406
13.2.4	Intoleranzreaktionen durch Enzymdefekte	407
13.3	Toxische Reaktionen	408
	Literatur.....	409
14	Aromabildung in Lebensmitteln	411
	<i>Reinhard Matissek</i>	
14.1	Aromastoffe	412
14.2	Prinzipien der Aromabildung in Gemüse und Obst	417
14.3	Hitzebedingte Aromabildung	419
14.4	Fehlaromen in Lebensmitteln	428
14.5	Aromen, Essenzen	430
	Literatur.....	431

15	Speisefette/Speiseöle	433
	<i>Reinhard Matissek</i>	
15.1	Gewinnung von Pflanzenfetten	434
15.2	Gewinnung tierischer Fette	438
15.3	Butter	441
15.4	Margarine	442
15.5	Spezialmargarine	444
15.6	Spezial-Fette	445
15.7	Trennöle	446
15.8	Mayonnaise, Salatsoßen	446
	Literatur	446
16	Proteinreiche Lebensmittel	447
	<i>Reinhard Matissek</i>	
16.1	Einführung	448
16.2	Fleisch	448
16.2.1	Begriffe	448
16.2.2	Schlachtung	451
16.2.3	<i>Rigor mortis</i> und Fleischreifung	451
16.2.4	Bindegewebe	454
16.2.5	Fleischfarbe und Umrötung	455
16.2.6	Schlachtabgänge	457
16.2.7	Blut	457
16.2.8	Zusammensetzung von Fleisch	458
16.3	Fleischerzeugnisse	458
16.3.1	Zubereitung von Fleisch (Zerkleinern, Pökeln, Räuchern, Salzen)	458
16.3.2	Wurst	462
16.3.3	Fleischextrakt	466
16.3.4	Brühwürze	466
16.4	Gelatine	467
16.5	Fisch, Krusten-, Schalen- und Weichtiere	467
16.5.1	Fischfang	468
16.5.2	Seefische	468
16.5.3	Süßwasserfische	471
16.5.4	Fischkrankheiten und Parasiten	472
16.5.5	Krebstiere	472
16.5.6	Krabben	473
16.5.7	Weichtiere	473
16.6	Fischerzeugnisse	473
16.6.1	Frischfische	473
16.6.2	Trockenfische	474
16.6.3	Salzfische	474
16.6.4	Marinaden	474
16.6.5	Räucherfisch	474
16.6.6	Surimi	475
16.6.7	Kaviar	475

16.7	Eier	475
16.7.1	Einführung	475
16.7.2	Konservierung von Eiern	478
16.7.3	Eiprodukte	478
16.8	Milch	480
16.8.1	Einführung	480
16.8.2	Chemische Zusammensetzung von Kuhmilch	481
16.9	Andere Milcharten	486
16.10	Milcherzeugnisse	487
16.11	Käse	489
16.11.1	Definition	489
16.11.2	Herstellung	490
16.11.3	Schmelzkäse	494
16.12	Produkte mit höheren Proteingehalten aus Pflanzen	494
16.12.1	Sojamilch	494
16.12.2	Tofu (Sojaquark)	494
16.12.3	Lupinenquark, Lupinenproteinisolate	494
16.12.4	Tempeh	495
16.12.5	Natto	495
16.12.6	Miso	495
16.13	Andere Wege zur Proteingewinnung	495
16.13.1	Fischproteinkonzentrat (fish protein concentrate, FPC)	495
16.13.2	Fleischähnliche Produkte aus Pflanzenprotein (TVP)	495
16.13.3	Einzellerprotein (single cell protein, SCP)	496
	Literatur	496
17	Kohlenhydratreiche Lebensmittel	497
	<i>Reinhard Matissek</i>	
17.1	Zucker	498
17.2	Spezielle Produkte	501
17.3	Zuckeralkohole	502
17.4	Zuckerwaren	503
17.5	Honig	508
17.6	Getreide (Cerealien)	509
17.6.1	Wichtigste Getreidesorten	509
17.6.2	Aufbau und chemische Zusammensetzung	512
17.6.3	Müllerei	514
17.6.4	Mehlbehandlung	516
17.6.5	Malz und Malzextrakt	517
17.7	Pseudogetreide (Pseudocerealien)	518
17.8	Brot und Backwaren	519
17.9	Backmittel	522
17.10	Backpulver	522
17.11	Teigwaren	524
17.12	Stärke	525
17.13	Verwendung von nativen und modifizierten Stärken	525
	Literatur	528

18	Alkoholhaltige Lebensmittel	529
	<i>Reinhard Matissek</i>	
18.1	Alkoholische Gärung	530
18.2	Nebenprodukte der alkoholischen Gärung	531
18.3	Wein	535
18.3.1	Einführung	535
18.3.2	Weinbereitung	537
18.3.3	Schädlinge im Weinbau	543
18.3.4	Weinfehler	543
18.3.5	Methoden zum Verfälschungsnachweis von Weinen	544
18.3.6	Dessertwein	545
18.3.7	Wermutwein	545
18.4	Schaumwein	546
18.5	Bier	546
18.6	Branntwein	549
18.7	Liköre	551
18.8	Natürlicher Alkohol in Lebensmitteln	552
	Literatur	554
19	Alkaloidhaltige Lebensmittel	555
	<i>Reinhard Matissek</i>	
19.1	Einführung	556
19.2	Kaffee	558
19.3	Tee	562
19.4	Kakao, Kakaoerzeugnisse, Schokolade und Schokoladenerzeugnisse	566
19.4.1	Fette in Schokoladen	573
	Literatur	576
20	Gemüse und Gemüseerzeugnisse	577
	<i>Reinhard Matissek</i>	
20.1	Einführung	578
20.2	Chemische Zusammensetzung	578
20.3	Pflanzenphenole	582
20.4	Kartoffeln	588
20.5	Tomaten	588
20.6	Kohlgemüse	590
20.7	Hülsenfrüchte	591
20.8	Pilze	592
20.9	Lagerung	592
20.10	Gemüsedauerwaren	593
20.10.1	Tiefkühlware	593
20.10.2	Dosengemüse	593
20.10.3	Trockengemüse	594
20.10.4	Gärungsgemüse	594
20.10.5	Essiggemüse	595
20.10.6	Oliven (Tafeloliven)	595
	Literatur	596

21	Obst und Obsterzeugnisse	597
	<i>Reinhard Matissek</i>	
21.1	Definition.....	598
21.2	Chemische Zusammensetzung.....	598
21.3	Terpene.....	602
21.4	Lagerung von Obst.....	605
21.5	Trockenobst.....	605
21.6	Kandierte Früchte.....	606
21.7	Konfitüren, Gelees und Marmeladen.....	606
21.8	Fruchtsäfte, Fruchtnektare.....	607
	Literatur.....	607
22	Gewürze	609
	<i>Reinhard Matissek</i>	
22.1	Einführung.....	610
22.2	Fruchtgewürze.....	610
22.3	Samengewürze.....	617
22.4	Blütengewürze.....	617
22.5	Wurzel- und Rhizomgewürze.....	618
22.6	Rindengewürze.....	619
22.7	Blatt- und Krautgewürze.....	620
22.8	Gewürzmischungen.....	622
22.9	Sojasoße.....	622
22.10	Essenzen.....	622
22.11	Gewürze im weiteren Sinne.....	623
22.11.1	Speisesalz (Kochsalz).....	623
22.11.2	Essig.....	623
22.12	Fruchtsäuren.....	624
23	Trinkwasser	625
	<i>Reinhard Matissek</i>	
23.1	Herkunft.....	626
23.2	Zusammensetzung.....	626
23.3	Wasserhärte.....	627
23.4	Aufbereitung.....	632
23.5	Entfernung von Trübungen.....	633
23.6	Entsäuerung.....	635
23.7	Entfernung geruchlich und geschmacklich störender Stoffe.....	636
23.8	Nitrat-Entfernung.....	636
23.9	Entkeimung/Desinfektion.....	636
23.10	Trinkwasser aus Meerwasser.....	637

24 Erfrischungsgetränke 639
Reinhard Matissek

24.1 Mineralwasser 640

24.2 Süße, alkoholfreie Erfrischungsgetränke.....641

24.3 Limonaden 642

24.4 Isotonische Getränke 642

25 Das europäische Lebensmittelrecht 643
Julia Gelbert

25.1 Entwicklung des deutschen Lebensmittelrechts 644

25.2 Das europäische Lebensmittelrecht und sein Einfluss auf die deutsche
Gesetzgebung 645

25.3 Der freie Warenverkehr in der Europäischen Union.....645

25.4 Die europäische Basis-Verordnung zum Lebensmittelrecht 646

25.5 Einfluss des europäischen Rechts auf die nationale Gesetzgebung.....646

25.6 Das Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch 647

25.7 Lebensmittelkennzeichnung.....648

25.8 Lebensmittelzusatzstoffe, Aromen, Enzyme.....650

25.8.1 Zusatzstoffe 650

25.8.2 Aromen 651

25.8.3 Enzyme 651

25.9 Rückstände und Kontaminanten.....652

25.10 Gentechnisch veränderte Lebensmittel 652

25.11 Novel foods.....653

25.12 Lebensmittelhygiene 653

25.13 Nahrungsergänzungsmittel, functional foods.....654

25.14 Lebensmittel aus ökologischem Landbau.....654

25.15 Vertikale Produktregelungen 655

25.16 Weitere Regelungen 656

Literatur.....656

Serviceteil 657

Weiterführende Literatur.....658

Stichwortverzeichnis.....660

Lebensmittel und Ernährung

Andreas Hahn

1.1 Lebensmittel – Mittel zum Leben

Die **Ernährung** gehört zu den physiologischen Grundbedürfnissen jedes Menschen. Als offenes System steht er zeitlebens im Stoff- und Energieaustausch mit seiner Umwelt und ist daher darauf angewiesen, Substanzen aufzunehmen, um alle Körperfunktionen aufrecht zu erhalten. Die Zufuhr von Stoffen, die der Ernährung dienen, erfolgt durch **Lebensmittel**. Dabei hat sich das Bild von der **Bedeutung von Ernährung und Lebensmitteln** innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte grundlegend gewandelt und erweitert. Lange Zeit wurde die physiologische Bedeutung der Ernährung lediglich darin gesehen, energieliefernde Substrate sowie die für Bau und Funktion des Körpers unbedingt notwendigen Substanzen zuzuführen, um dadurch alle Lebensvorgänge zu ermöglichen und **Mangelerscheinungen** zu vermeiden. Zu den dafür erforderlichen Stoffen zählen die „**klassischen**“ **Nährstoffe** Proteine, Kohlenhydrate, Fette sowie Vitamine und Mineralstoffe. Sie sind zu einem Großteil essenziell, können also vom Menschen nicht oder nicht in ausreichenden Mengen selbst gebildet werden, und müssen folglich mit Lebensmitteln zugeführt werden.

Nährstoffe dienen nach traditionellem Verständnis der **Energiegewinnung**, dem Aufbau und Ersatz von Körpersubstanz sowie – vereinfacht – als **Stoffwechselkatalysatoren** und **-regulatoren**. Der Fokus der lebensmittel- und ernährungswissenschaftlichen Forschung war entsprechend darauf gerichtet, die Grundbedürfnisse der Ernährung in dieser Hinsicht qualitativ und quantitativ zu definieren und geeignete Lebensmittel bereitzustellen, die zudem auch hygienisch einwandfrei und toxikologisch unbedenklich waren.

Mit der Entdeckung der Bedeutung von **Ballaststoffen** in den 1970er Jahren wurde jedoch erstmals deutlich, dass auch weitere Inhaltsstoffe von Lebensmitteln für die Gesundheit des Menschen von Bedeutung sind. Ihr Fehlen verursacht, anders als bei essenziellen Nährstoffen, zwar keine unmittelbaren Mangelerscheinungen bis hin zum Tod, ist aber langfristig gesehen gesundheitlich von Nachteil. Inzwischen konnte gezeigt werden, dass neben den Ballaststoffen auch zahlreiche weitere **Lebensmittelinhaltsstoffe** einen positiven Einfluss auf die Gesundheit ausüben und teilweise eine präventivmedizinische Bedeutung besitzen. So scheint insbesondere die regelmäßige Aufnahme von **sekundären Pflanzenstoffen**, darunter beispielsweise **Carotinoide**, **Polyphenole**, **Terpene** und **Sulfide**, zur langfristigen **Optimierung der Körperfunktionen** sowie zur **Prävention** chronisch-degenerativer Erkrankungen beizutragen. Selbst früher als „**antinutritiv**“ bezeichnete Substanzen wie **Protease-Inhibitoren** oder **Phytinsäure** erfuhren inzwischen eine Neubewertung und gelten in den im Rahmen einer „**üblichen**“ **Ernährung** aufgenommenen Mengen als wünschenswerte Lebensmittelbestandteile.

Lebensmitteln kommt damit aus heutiger Sicht eine duale Bedeutung zu: Sie decken nicht nur die **ernährungsphysiologischen Grundbedürfnisse**, sondern liefern gleichzeitig Inhaltsstoffe mit einem darüber hinausgehenden **gesundheitlichen Nutzen**. Auch bereits bestehende Erkrankungen können über die Nahrung beeinflusst werden. Entsprechend muss auch die Bewertung der Lebensmittelqualität nach umfassenderen Kriterien vorgenommen werden, als dies früher der Fall war.

Lebensmittelchemie und Ernährungswissenschaft sind nicht zuletzt aufgrund der historischen Entwicklung als sich gegenseitig ergänzende naturwissenschaftliche Fächer anzusehen, die sich primär unter **analytisch-technologischen** bzw. **physiologisch-biochemischen** Aspekten mit der Nahrung beschäftigen. Nicht übersehen werden darf, dass Lebensmittel neben der Erfüllung ihrer physiologischen Funktionen auch soziale sowie kulturelle Aspekte befriedigen und gleichermaßen unter ökonomischen und psychologischen Gesichtspunkten zu betrachten sind. So spielt insbesondere der **Genusswert** eine zentrale Rolle bei der Lebensmittelauswahl;

er ergibt sich beispielsweise aus einem spezifischen Geschmack oder einer anregenden Wirkung (z. B. koffeinhaltige und alkoholische Getränke).

Zwischen Lebensmittelinhaltsstoffen und dem menschlichen Organismus bestehen grundsätzliche wechselseitige Beziehungen. Analog zur Pharmakologie lassen sich dabei zwei Teilbereiche differenzieren. Die **Nutridynamik** untersucht die Effekte von Nahrungsbestandteilen auf den menschlichen Organismus. Im Vordergrund steht dabei die Frage, welchen Einfluss eine Substanz in einer bestimmten Menge auf einen definierten Prozess ausübt. Das Spektrum solch nutridynamischer Effekte ist sehr breit und umfasst weitaus mehr Wirkebenen als früher bekannt (■ Tab. 1.1). Gegenstand der **Nutrikinetik** ist hingegen der Metabolismus von Nahrungsinhaltsstoffen durch den Organismus. Dies umfasst Absorption und Verfügbarkeit, Verteilung, Biotransformation und Ausscheidung. Zunehmend wird dabei deutlich, dass diese Vorgänge großen Variationen unterliegen. Neben Alter, Ernährungs- und Gesundheitszustand sowie Umweltfaktoren nehmen auch genetisch bedingte individuelle Unterschiede in der enzymatischen Ausstattung (Polymorphismen) Einfluss auf den Stoffwechsel. Die dadurch bedingten nutrikinetischen Effekte beeinflussen letztlich die Wirkung eines Nahrungsstoffes und verändern damit im Einzelfall seine Nutridynamik.

1.2 Physiologische Bedeutung der Nährstoffe

Die Inhaltsstoffe von Lebensmitteln besitzen in Abhängigkeit von ihrer Struktur und ihren Eigenschaften vielfältige physiologische Bedeutungen (■ Tab. 1.1). Diese sollen nachstehend nur kurz beschrieben werden; für eine vertiefende Darstellung sei auf die Lehrbücher der Humanernährung verwiesen.

Proteine, Kohlenhydrate und Fette werden als Haupt- oder **Makronährstoffe** bezeichnet. Sie bilden, in stark variierenden Anteilen, den Hauptbestandteil der Trockenmasse aller Lebensmittel (■ Tab. 1.2) und werden vom Menschen zur Energiegewinnung und zum Aufbau von Körpersubstanz herangezogen. Alle Makronährstoffe müssen im Gastrointestinaltrakt des Menschen zunächst in niedermolekulare Bestandteile zerlegt werden. Die bei der enzymatischen Hydrolyse im Darm entstehenden Fragmente treten anschließend durch einfache Diffusion oder spezifische Transportsysteme aus dem Darmlumen über die Darmschleimhaut in Lymphe und Blut über. Mit Hilfe des Blutes gelangen die Nährstoffe schließlich in die Körperzellen, wo sie vielfältigen biochemischen Ab- und Umbauprozessen unterliegen, die unter dem Begriff **Intermediärstoffwechsel** zusammengefasst werden. ■ Abbildung 1.1 zeigt eine vereinfachte Übersicht über die Bedeutung der Hauptnährstoffe und ihren Stoffwechsel. Der Abtransport der Stoffwechselendprodukte erfolgt wiederum über das Blut. Gut wasserlösliche Stoffe werden vorwiegend über die Nieren eliminiert, Substanzen mit eher lipophilem Grundcharakter gelangen über die Leber mit der Gallenflüssigkeit in den Darm und werden letztlich mit den Fäzes (Kot) abgegeben. Die Abgabe von Kohlendioxid erfolgt über die Lunge; auf diesem Weg wird umgekehrt auch der für Verbrennungsprozesse notwendige Sauerstoff aufgenommen.

Als **Mikronährstoffe** gelten nach klassischem Verständnis Vitamine und Mineralstoffe. Im Sinne der heutigen Sichtweise von Ernährung werden inzwischen auch sekundäre Pflanzenstoffe und teilweise Ballaststoffe mit einbezogen. Allen Substanzen ist gemeinsam, dass sie nicht der Energieversorgung dienen, wenngleich einige Substanzen auch energetisch verwertet werden können. Der Energiebeitrag ist allerdings bereits aufgrund der geringen Zufuhrmengen unerheblich und ohne praktische Bedeutung. Eine Ausnahme kann die Energiegewinnung aus bestimmten Ballaststofffraktionen darstellen (► Abschn. 1.2.5).

Tab. 1.1 Physiologische Bedeutung von Nährstoffen

Funktion	Beispiele
Energiebereitstellung	Fette und Kohlenhydrate
Bausubstanzen für Zellen und Gewebe	Proteine, verschiedene Mineralstoffe
Bestandteile von Hormonen und anderen Regulationsfaktoren	z. B. Jod, Zink
Cofaktoren von enzymkatalysierten Reaktionen	B-Vitamine, Magnesium, Zink
Endokrine Wirkungen	Vitamin D, Phytoöstrogene
Beteiligung an Biotransformation und Detoxifikation	Polyphenole, Vitamin C
Modulation der Zellkommunikation	Carotinoide
Inhibierung von Tumorwachstum und -infiltration	Polyphenole
Regulation gastrointestinaler Funktionen	Ballaststoffe
Bestandteile antioxidativer Systeme	Vitamine E, C, Carotinoide, Polyphenole, Selen
Beeinflussung von Signaltransduktion und Genexpression	Vitamin A, D, B6
Effekte auf das epigenetische System	DNA-Methylierung via Folsäure, Cholin
Quelle: Hahn et al. (2014)	

Tab. 1.2 Zusammensetzung ausgewählter Lebensmittel

	Wasser	Kohlenhydrate	Protein	Fett	Unverdauliche Substanz ^a		
Lebensmittel	%	%	%	%	%	kJ/100 g	kcal/100 g
Kuhmilch, mind. 3,5 % Fett	87,2	4,7	3,3	3,8	0,7	279	67
Emmentaler Käse, 45 % Fett i. Tr.	35,7	–	28,7	29,7	4,0	1678	400
Speisequark, 20 % Fett i. Tr.	78,0	3,6	12,2	5,1	0,8	457	109
Hühnerei, gesamt	74,7	0,3	12,5	11,4	0,9	645	155
Butter	15,3	0,6	0,7	83,2	0,1	3090	751
Margarine	19,2		0,2	80,0	0,3	2970	722

■ Tab. 1.2 (Fortsetzung)

	Wasser	Kohlenhydrate	Protein	Fett	Unverdauliche Substanz ^a		
Lebensmittel	%	%	%	%	%	kJ/100 g	kcal/100 g
Kalbfleisch, Filet	75,5	–	21,2	1,8	1,1	428	101
Rindfleisch, Oberschale	73,4	–	20,9	4,5	1,1	522	124
Schweinefleisch, Kamm	67,0	–	18,3	13,8	1,0	822	197
Huhn, Brathuhn	69,4	–	19,9	9,6	1,2	694	166
Hering (Atlantik)	62,4	–	18,2	17,8	1,5	968	233
Hering (Ostsee)	71,2	–	18,1	9,2	1,3	646	155
Kabeljau	80,5	–	17,7	0,7	1,2	326	77
Weizengrieß	13,1	69,0	10,3	0,8	7,6	1364	321
Weizenmehl, Type 405	13,0	71,8	10,6	1,0	4,4	1424	335
Roggenvollkornbrot	43,8	38,7	7,3	1,2	9,6	818	193
Knäckebrot	6,0	66,1	10,1	1,4	16,9	1335	315
Weizenbrot	36,9	48,8	8,2	1,2	4,8	1009	238
Erbse, Samen trocken	11,0	41,2	22,9	1,4	19,3	1152	271
Kartoffel, gekocht, mit Schale	77,8	14,8	2,0	0,1	2,7	298	70
Broccoli	88,5	2,7	3,8	0,2	4,1	121	29
Möhre	88,2	4,8	1,0	0,2	4,5	109	26
Paprika	94,1	2,9	1,1	0,2	4,1	81	19
Walnuss	4,4	10,6	17,0	62,5	2,0	2738	663
Apfel	84,9	11,4	0,3	0,6	2,3	228	54
Orange	85,7	8,3	1,0	0,2	2,1	179	42
Banane	73,9	20,0	1,2	0,2	2,7	374	88

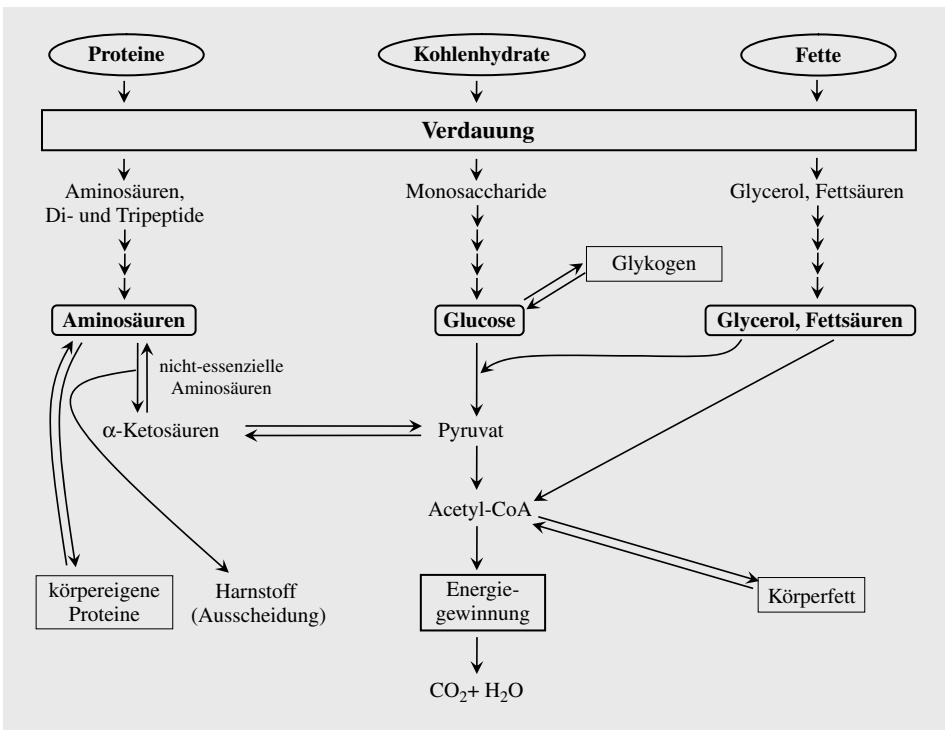
■ Tab. 1.2 (Fortsetzung)

	Wasser	Kohlenhydrate	Protein	Fett	Unverdauliche Substanz ^a		
Lebensmittel	%	%	%	%	%	kJ/100 g	kcal/100 g
Erdbeerkonfitüre	35,0	62,6	0,3	0,2	0,2	1088	256
Pflaumenkonfitüre	31,1	59,6	0,3	–	0,2	1024	241
Vollbier, hell	90,6	2,9	0,5	–	0,2	163	39

^a Ballaststoffe

– keine Angabe

Quelle: Souci et al. (2008)



■ Abb. 1.1 Stoffwechsel und Bedeutung der Hauptnährstoffe

Im Vordergrund der Wirkung von Mikronährstoffen stehen **katalytische** und **steuernde Eigenschaften** (Vitamine und einige Mineralstoffe), der **Aufbau der Hartgewebe** (bestimmte Mineralstoffe), **antioxidative Effekte** (bestimmte Vitamine, zahlreiche sekundäre Pflanzenstoffe) sowie weitere Stoffwechselwirkungen, die vielfach mit **präventiven Effekten** verbunden sind (Hahn). Vitaminen und Mineralstoffen sind jeweils eigene Kapitel gewidmet sind (► Kap. 3 und 4), so dass im Folgenden nur Ballaststoffe und sekundäre Pflanzenstoffe kurz dargestellt werden.

1.2.1 Energie

Autotrophe Organismen wie grüne Pflanzen sind in der Lage, mit Hilfe des Sonnenlichts Stoffe aufzubauen (**Assimilation**) und daraus die benötigte Energie zu gewinnen. Demgegenüber ist der Mensch als **heterotrophes Lebewesen** darauf angewiesen, mit Lebensmitteln organische Substanzen aufzunehmen und sie zur Energiegewinnung abzubauen (**Dissimilation**). Die Umwandlung von Nahrungsenergie in eine vom Körper verwertbare Energieform wird als **Energietransformation** bzw. **Energiewechsel**, manchmal auch nicht ganz korrekt als Energiestoffwechsel, bezeichnet.

Der **Energiegehalt** von Lebensmitteln kann mittels einer **Kalorimeterbombe** ermittelt werden. Dabei wird der Nährstoff in einem geschlossenen Reaktionsgefäß unter Sauerstoffzufuhr vollständig verbrannt. Die freiwerdende Wärme erwärmt den das Messgefäß umgebenden Wassermantel und kann so quantifiziert werden. Traditionelle Maßeinheit ist dabei die **Kalorie (cal)** bzw. **Kilokalorie (kcal)**; sie geht zurück auf den lateinischen Begriff „Calor“ (Wärme). Auch wenn diese Einheit inzwischen durch die aus dem internationalen System abgeleitete Größe **Joule (J)** abgelöst wurde, kommt der Kalorienangabe in den Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften nach wie vor die größere praktische Bedeutung zu. Bei der Umrechnung gelten folgende Faktoren:

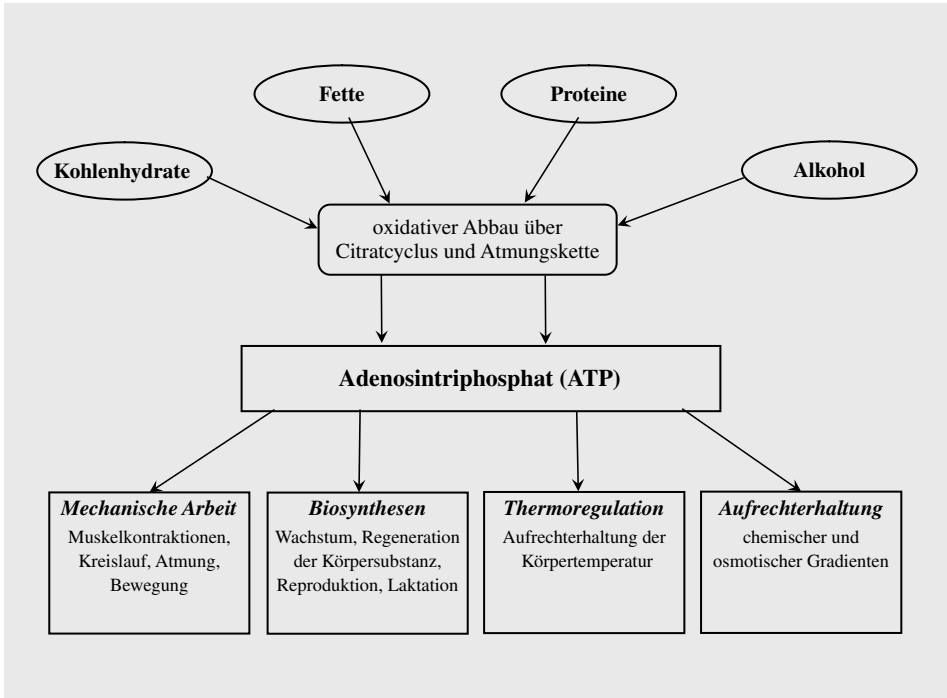
$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal}$$

Die bei vollständiger Verbrennung gebildete und im Bombenkalorimeter gemessene Wärme wird als **physikalischer Brennwert** bezeichnet. Im Mittel liegt dieser für:

- Kohlenhydrate bei 17,2 kJ/g (4,1 kcal/g)
- Fette bei 38,9 kJ/g (9,3 kcal/g)
- Proteine bei 23,0 kJ/g (5,5 kcal/g)
- Ethanol bei 29,7 kJ/g (7,1 kcal/g)

Im Unterschied dazu kennzeichnet der **physiologische Brennwert** den Energiegehalt der Nahrung, der dem Organismus tatsächlich zur Verfügung steht. Er entspricht bei Kohlenhydraten, Fetten und Ethanol annähernd dem physikalischen Brennwert, da lediglich geringe Verluste bei der Absorption im Darm auftreten und die Substanzen ansonsten im Organismus vollständig zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden. Demgegenüber liegt der **physiologische Brennwert** von **Proteinen** mit 17,2 kJ/g (4,1 kcal/g) deutlich unter dem physikalischen Brennwert, da Aminosäuren keinem vollständigen Abbau unterliegen, sondern Stickstoff



■ **Abb. 1.2** Bildung und Verbrauch von Adenosintriphosphat. (Quelle: Leitzmann et al. 2009)

überwiegend in Form von Harnstoff zur Ausscheidung gelangt. Dieser stellt noch nicht die Stufe des Endabbaus dar und weist, im Gegensatz zu Kohlendioxid und Wasser, noch einen Energiegehalt auf.

Atwater-Faktoren

In der Praxis werden, beispielsweise bei Nährwertberechnungen, häufig die gerundeten physiologischen Brennwerte (sog. Atwater-Faktoren) von 4 kcal/g für Kohlenhydrate bzw. Proteine, 7 kcal/g für Ethanol und 9 kcal/g für Fette verwendet. Sie sind aufgrund der Schwankungen im Energiegehalt einzelner Substanzen und aufgrund physiologischer Schwankungen im Allgemeinen als ausreichend genau anzusehen. Die Bezeichnung geht auf Wilbur Olin Atwater (1844–1907) zurück.

Bei der **Energiegewinnung im Organismus** werden die verschiedenen Nährstoffe schrittweise oxidiert; der dabei freiwerdende Wasserstoff gelangt mit Hilfe wasserstoffübertragender Coenzyme in die mitochondriale Atmungskette. Dort findet unter Nutzung des eingeatmeten Sauerstoffs eine „**Quasi-Knallgasreaktion**“ statt. Dabei erfolgt die Elektronenübertragung im Gegensatz zur Knallgasreaktion nicht in einem Schritt, sondern über verschiedene Redoxkaskaden. Ein großer Teil der bei den Abbauschritten abgegebenen Energie (etwa 60 %) wird in Wärme umgewandelt, die zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur beiträgt oder vom Körper nicht genutzt wird. Die restliche Energie dient dazu, einen Protonengradienten über die

innere Mitochondrienmembran aufzubauen, der die Synthese von **Adenosintriphosphat (ATP)** antreibt. ATP zeichnet sich durch energiereich gebundene Phosphatreste aus, deren hydrolytische Abspaltung Energie freisetzt, die für alle Lebensvorgänge genutzt werden kann. Hierzu zählen neben Aufbau, Erhalt und Erneuerung körpereigener Substanzen auch die mechanische Arbeit sowie die Aufrechterhaltung der Körpertemperatur und der chemischen und osmotischen Gradienten (■ Abb. 1.2).

Der **Energiebedarf** des Menschen setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

- Als **Grundumsatz** (GU; engl.: basal energy requirement; BMR) wird der Energieverbrauch im Ruhezustand definiert (12 h nach der letzten Nahrungsaufnahme bei völliger Ruhe und 20 °C Umgebungstemperatur). Er resultiert aus den Grundfunktionen des Organismus (z. B. Arbeit von Herz, Lunge, Nieren, Leber und Aufrechterhaltung osmotischer Gradienten) und liegt bei etwa 1 kcal pro Stunde und kg Körpergewicht. Der Grundumsatz ist von verschiedenen Faktoren wie Alter, Geschlecht, Körperoberfläche und physiologischem Status abhängig. Bei Frauen liegt er aufgrund des geringeren Anteils an Muskelmasse etwa 10 % niedriger als bei Männern.
- Als **Leistungsumsatz** wird der über den Grundumsatz hinausgehende Energieumsatz bezeichnet. Er ergibt sich durch jedwede körperliche Tätigkeit sowie u. a. aus dem Energiebedarf für Wachstum, Schwangerschaft und Stillzeit.
- Darüber hinaus ist auch die Verwertung der Nährstoffe selbst mit einem gewissen Energieaufwand (z. B. für Transport, Metabolisierung und Speicherung) verbunden. Hierfür werden bei gemischter Kost etwa 8–10 % der aufgenommenen Energie benötigt. Die mit diesen Vorgängen verbundene Wärmebildung wird als **nahrungsinduzierte Thermogenese** (auch: spezifisch-dynamische Wirkung der Nährstoffe) bezeichnet. Demgegenüber kennzeichnet der Begriff **fakultative Thermogenese** die Wärmeproduktion, die nicht zwangsläufig im Stoffwechsel anfällt. Sie hängt vor allem von der Umgebungstemperatur ab und wird z. B. durch Kälte, Coffein und Nicotin gesteigert.

1.2.2 Kohlenhydrate

Kohlenhydrate (► Kap. 7) dienen im Pflanzenreich als Bau- und Reservestoffe und sind deshalb vor allem in pflanzlichen Lebensmitteln zu finden. Aus ernährungsphysiologischer Sicht werden den Kohlenhydraten im engeren Sinne, abweichend von der chemischen Einteilung, nur solche Stoffe zugerechnet, die von den menschlichen Verdauungsenzymen abgebaut werden können. **Unverdauliche Polysaccharide** wie Cellulose oder Pektine besitzen hingegen **Ballaststoffcharakter** (► Abschn. 1.2.5). In vom Tier stammenden Lebensmitteln kommen Kohlenhydrate nur in vernachlässigbaren Mengen vor. Ausnahmen bilden Milch und einige Milchprodukte, die einen nennenswerten Gehalt des Disaccharids Lactose aufweisen, sowie Muskelfleisch und Leber, die noch Restmengen des tierischen Reservekohlenhydrates **Glykogen** enthalten können.

Quantitativ bedeutsamstes Nahrungskohlenhydrat ist die **Stärke**, welche vorwiegend über Getreide und Gemüse zugeführt wird. Früchte enthalten vor allem **Monosaccharide** wie **Glucose** und **Fructose**, dasselbe gilt für Honig. Unter den **Disacchariden** kommt der **Saccharose** eine besondere Bedeutung zu, da sie in großem Umfang industrielle Verwendung findet und als Haushaltszucker verzehrt wird. Als Süßungsmittel dienen darüber hinaus u. a. auch **Glucosesirup**, der durch enzymatische Hydrolyse von Stärke gewonnen wird, sowie – besonders in Nordamerika – aus Mais gewonnener und teilsomerisierter fructosereicher Sirup (**HFCS = High**

Fructose Corn Sirup, ► Abschn. 17.2). Die bei der Kohlenhydratverdauung entstehenden Monosaccharide (vor allem Glucose sowie kleinere Mengen an Fructose und Galactose) werden über spezifische Carriersysteme (teils aktiv, teils passiv) absorbiert. Von praktischer Bedeutung ist die Tatsache, dass der für Fructose und auch für Zuckeraustauschstoffe wie Sorbit und Xylit zuständige Transporter eine vergleichsweise geringe Transportrate aufweist. Aus diesem Grund führt die Aufnahme größerer Mengen dieser Substanzen zu deren Akkumulation im Darm und zu einem osmotisch bedingten Wassereinstrom; Diarrhoen sind die mögliche Folge.

Kohlenhydrate erfüllen verschiedene physiologische Funktionen, im Zentrum des Stoffwechsels steht dabei die Metabolisierung von **Glucose**. Sie stellt das quantitativ bedeutsamste **Energiesubstrat** dar und wird in allen Organen zur **Energiegewinnung** genutzt. Zentralnervensystem (ZNS), Erythrocyten und Nierenmark zählen zu den obligat **glucoseabhängigen Organen** und können ihre Energie normalerweise ausschließlich durch den Abbau dieses Monosaccharids decken. Um die kontinuierliche Versorgung des Organismus mit Glucose zu gewährleisten, wird der Glucosespiegel des Blutes innerhalb enger Grenzen durch **Insulin**, **Glucagon** und andere Hormone reguliert. Nicht zur Energiegewinnung herangezogene Glucose kann in Form von **Glykogen** in Leber und Muskulatur gespeichert oder in **Triglyceride** umgewandelt werden. Außerdem stellt Glucose das Ausgangssubstrat für zahlreiche Synthesen dar, z. B. für die der Bindegewebsgrundsubstanz, der Galactose und der nicht-essenziellen Aminosäuren.

Kohlenhydrate sind keine essenziellen Nährstoffe im engeren Sinne, da sie vom Organismus grundsätzlich selbst gebildet werden können. Allerdings sollte der Anteil in der Nahrung nicht unter 25 Energie-% sinken, um eine **Ketoacidose** zu vermeiden. Nach der derzeitigen Auffassung der Fachgesellschaften sollten Kohlenhydrate einen Anteil von mindestens 50 % der täglichen Energiezufuhr ausmachen.

In jüngerer Zeit wird aus präventivmedizinischer Sicht und im Zusammenhang mit Gewichtsreduktionsprogrammen häufig der **glycämische Index (GI)** bzw. die **glycämische Last (GL)** eines Lebensmittels mit in die Betrachtung einbezogen. Der GI gibt an, in welchem Maß ein Lebensmittel mit einem Kohlenhydratgehalt von 50 g den Blutzuckerwert im Vergleich zu 50 g Glucose oder Weißbrot ansteigen lässt. Einflussfaktoren sind hierbei der Gehalt an Ballaststoffen, Fetten und Proteinen, die rheologischen Eigenschaften des Lebensmittels (z. B. Viskosität) und der Gehalt an Enzyminhibitoren. Die glycämische Last berücksichtigt zusätzlich den Kohlenhydratgehalt eines Lebensmittels. Sie ergibt sich durch Multiplikation des glycämischen Index eines Lebensmittels mit dessen Menge an Kohlenhydraten in 100 g.

1.2.3 Fette

Zu den **Fetten** (Lipiden, ► Kap. 6) zählen chemisch unterschiedliche Substanzen wie Triacylglycerine (Triglyceride), freie Fettsäuren, Phosphoglyceride, Sphingolipide, Terpene (z. B. die fettlöslichen Vitamine A, E und K) sowie Steroide (z. B. Cholesterin) und deren Ester. Ihre Gemeinsamkeit besteht darin, dass sie in Wasser nicht löslich, aber mit unpolaren Lösungsmitteln gut extrahierbar sind. Diese Eigenschaft ist für die Strukturbeeinflussung der Lebensmittel ebenso von Bedeutung wie für den Stoffwechsel und für zahlreiche Eigenschaften der Fette im Organismus. Fette sind ein typischer **Reservestoff** des tierischen Organismus, vor allem weil sie einen höheren Brennwert als Kohlenhydrate aufweisen (► Abschn. 1.2.1). Entsprechend weisen pflanzliche Lebensmittel, von einigen Ausnahmen abgesehen (z. B. Ölfrüchten und -saaten wie Oliven, Avocados, Nüssen, Sonnenblumenkernen), meist vergleichsweise niedrige Fettgehalte auf.

Nahrungsfette enthalten bis zu 98 % Triglyceride. Ihre technologischen (z. B. Schmelzpunkt, Stabilität) und physiologischen (z. B. Verdaulichkeit, Einflüsse auf Blutfluss und Blutfettwerte) Eigenschaften ergeben sich großteils aus der jeweiligen Fettsäurezusammensetzung. Voraussetzung für die Verdauung der Fette ist ihre Emulgierung durch Gallensalze und Phospholipide. Eine Ausnahme stellen synthetisch gewonnene Triglyceride mit ausschließlich mittelkettigen Fettsäuren dar (**MCT-Fette**, ► Abschn. 6.1), die bei verschiedenen Darmerkrankungen eingesetzt werden. Der Transport von Fetten im Blut erfolgt von Form von Lipoproteinen. Diese stellen komplexe Aggregate aus Lipiden und Proteinen dar, die als Lösungsvermittler dienen. Lipoproteine können aufgrund ihrer Dichte in unterschiedliche Fraktionen eingeteilt werden und erfüllen verschiedene Aufgaben im Organismus. Den Proteinanteilen (Apoproteinen) kommen dabei verschiedene Funktionen zu; so dienen sie beispielsweise als Rezeptoren bei der Aufnahme von Lipoproteinen in Körperzellen.

In ernährungsphysiologischer Hinsicht sind Fette in Form der Triglyceride für den Menschen wesentliche **Energielieferanten**. Fettsäuren können von den meisten Organen effektiv zur ATP-Gewinnung genutzt und zudem in den Fettzellen (Adipocyten) effektiv gespeichert werden. Bereits bei einem normalgewichtigen Menschen stellen die Fettdepots rein rechnerisch für ca. sieben Wochen die Energieversorgung sicher.

Bestimmte Fettsäuren der **ω -6-** sowie der **ω -3-Reihe** stellen essenzielle Nahrungsbestandteile dar. Diese Fettsäuren sind dadurch charakterisiert, dass sie ausgehend vom Methylende am sechsten bzw. dritten C-Atom die erste Doppelbindung aufweisen. Nach klassischem Verständnis gelten nur die 18-C-Fettsäuren **Linolsäure** (C18:2 ω -6) sowie **α -Linolensäure** (C18:3 ω -3) als essenziell, da der Mensch durch seine enzymatische Ausstattung befähigt ist, die länger-kettigen Derivate dieser Polyenfettsäuren selbst zu bilden. Da die endogene Synthese von Polyenfettsäuren mit 20 und mehr C-Atomen aus den entsprechenden C18-Vorläufermolekülen insgesamt mit geringer Effizienz erfolgt, wird diskutiert, ob zunehmend diskutiert, ob die lang-kettigen Derivate zumindest als semi-essenzielle Verbindungen anzusehen sind. Hierzu zählen beispielsweise die typischerweise nur in einigen Fettfischen vorkommende ω -3-Fettsäuren **Eicosapentaensäure** und **Docosahexansäure**. Essenzielle Fettsäuren dienen dem Organismus als **Membranbestandteile** sowie zur Synthese von **Eicosanoiden** – lokalen Mediatoren, die hormonartige Wirkungen aufweisen. Hierzu zählen **Prostaglandine**, **Prostacycline**, **Thromboxane** und **Leukotriene**.

Cholesterin ist ein integraler Bestandteil der Zellmembranen sowie Ausgangssubstanz für die Bildung von Steroidhormonen und Gallensäuren. Es wird ausschließlich über Lebensmittel tierischen Ursprungs aufgenommen, wobei v. a. Eigelb sowie fette Fleisch- und Wurstwaren besonders cholesterinreich sind. Der Mensch ist nicht auf die Cholesterinzufuhr mit Lebensmitteln angewiesen, sondern zur Eigensynthese des Stoffes befähigt.

Eine erhöhte Fettzufuhr gilt als Risikofaktor für die Entstehung verschiedener ernährungs-assoziierter Erkrankungen (► Abschn. 1.6). Daher wird üblicherweise empfohlen, die **Fettzufuhr** auf 30 Energie-% zu beschränken. Bei einer durchschnittlichen täglichen Energiezufuhr von 10 MJ (2400 kcal) entspricht dies einer Menge von ca. 80 g. Die tatsächliche Fettzufuhr liegt in Deutschland bei ca. 36 Energie-% (Männer) bzw. 35 Energie-% (Frauen). Bedeutsamer als eine generelle Reduktion des Fettanteils in der Nahrung erscheint aus heutiger Sicht allerdings eine Verbesserung der **Fettqualität**, insbesondere eine Verminderung der Aufnahme an gesättigten Fettsäuren und trans-Fettsäuren. Letztere spielen allerdings in Deutschland inzwischen nur noch eine untergeordnete Rolle, da technologische Verbesserungen dazu beigetragen haben, den Gehalt an trans-Fettsäuren in bedeutsamen industriellen Lebensmittelszutaten wie Margarine bzw. Ölen und damit hergestellten Produkten zu reduzieren.

1.2.4 Proteine

Proteine (► Kap. 8) stellen eine strukturell wie funktionell vielfältige Stoffgruppe dar. Charakteristisch ist ihr Aufbau aus einzelnen **Aminosäuren**, die über **Peptidbindungen** zu Polymeren verknüpft sind. Ausgangsbasis für die Synthese von Proteinen sind die 20 durch Codons **genetisch determinierten Aminosäuren**. Die sich zwischen den Seitenketten der verschiedenen Aminosäuren ausbildenden Wechselwirkungen (► Abschn. 8.1) ergeben in Abhängigkeit von der jeweiligen Primärstruktur (**Aminosäuresequenz**) für jedes Protein eine spezifische dreidimensionale Struktur, die sowohl für die Funktionalität in Lebensmitteln als auch für ihre jeweilige Bedeutung im Stoffwechsel des Menschen entscheidend ist. So dienen Proteine u. a. als **Struktur- und Funktionsbestandteile** von Zellen und Geweben, Enzymen, Hormonen, Antikörpern, Rezeptoren, Transportproteinen und Blutgerinnungsfaktoren.

Proteinreich sind zahlreiche vom Tier stammende, aber auch einige pflanzliche Lebensmittel, wie z. B. Leguminosen (Soja, Erbsen, Bohnen) (■ Tab. 1.2). Nahrungsproteine werden nicht als solche vom Menschen verwertet, sondern dienen vielmehr als Lieferanten von Aminosäuren, aus denen körpereigene Proteine und andere Substanzen gebildet werden. Der Beitrag eines Lebensmittels zur Proteinversorgung hängt nicht alleine von dessen Proteingehalt ab, sondern gleichermaßen vom Aminosäureprofil, das heißt dem Anteil der einzelnen Aminosäuren am Gesamtprotein. Eine **Denaturierung** von Proteinen durch Verarbeitungsprozesse erhöht die Proteinverdaulichkeit zunächst. Insbesondere eine starke thermische Behandlung führt hingegen zu einer verminderten Verfügbarkeit einzelner Aminosäuren aufgrund der **Maillard-Reaktion**.

Im Gastrointestinaltrakt werden Nahrungsproteine enzymatisch in Di- und Tripeptide sowie zu freien Aminosäuren hydrolysiert und in dieser Form in die Darmschleimhautzellen aufgenommen. Aufgenommene Peptide unterliegen dort einer vollständigen Hydrolyse, so dass ausschließlich freie Aminosäuren über das Blut zu den Körperzellen gelangen. Dort dienen sie dem Aufbau von Körperproteinen mit den vorab geschilderten Funktionen und sind Ausgangsstoffe für die Bildung anderer stickstoffhaltiger Substanzen (z. B. **biogene Amine, Purine, Pyrimidine, Porphyrine**). Aminosäuren können zudem energetisch verwertet und in Fett umgewandelt sowie zur Neubildung von Glucose herangezogen werden. Entsprechend kommt es beispielsweise beim Fasten zu einem verstärkten Abbau von Muskelproteinen, weil der Organismus die freiwerdenden Aminosäuren nutzt, um daraus Glucose für die obligat glucoseabhängigen Organe (► Abschn. 1.2.2) zu bilden.

Unter physiologischen Aspekten bedeutsam ist die Tatsache, dass der menschliche Organismus die Mehrzahl der 20 **proteinogenen Aminosäuren** selbst bilden kann, sofern ihm insgesamt genügend Aminosäuren zur Verfügung stehen. Hierzu gewinnt er die notwendigen Kohlenstoffgerüste in Form von 2-Oxosäuren (α -Ketosäuren) aus anderen Stoffwechselwegen (z. B. Glycolyse, Citratcyclus) und überführt diese durch Transaminierung in die korrespondierenden Aminosäuren. Diesen **nicht-essenziellen Aminosäuren** stehen die **essenziellen Aminosäuren** (vgl. hierzu auch ► Abschn. 8.2) gegenüber, deren Eigensynthese nicht möglich ist und die daher mit der Nahrung zugeführt werden müssen. Einige Aminosäuren sind aus heutiger Sicht als **semi-essenziell (bedingt-essenziell)** einzustufen, da ihre Synthese beim Fehlen anderer Aminosäuren oder dem Vorliegen bestimmter Erkrankungen unzureichend ist (■ Tab. 1.3).

Der Wert eines Nahrungsproteins hängt letztlich davon ab, wie gut es geeignet ist, den Bedarf des Organismus an essenziellen Aminosäuren zu decken. Als Maß für die Qualität

■ **Tab. 1.3** Einteilung der Aminosäuren nach ihrer Essenzialität für den Menschen

Essenzielle Aminosäuren	Bedingt-essenzielle Aminosäuren	Nicht-essenzielle Aminosäuren
Histidin	Arginin	Alanin
Valin	Cystein	Asparagin
Leucin	Glutamin	Asparaginsäure
Isoleucin	Glycin	Glutaminsäure
Lysin	Prolin	Serin
Methionin	Tyrosin	
Phenylalanin		
Threonin		
Tryptophan		

Quelle: Hahn et al. (2015)

dient dabei die **Biologische Wertigkeit (BW)**. Der Wert eines einzelnen Nahrungsproteins für die menschliche Ernährung wird durch diejenige essenzielle Aminosäure begrenzt, welche im jeweiligen Protein die Verwertbarkeit begrenzt (**limitierende Aminosäure**). In Weizen und Roggen ist dies **Lysin**, in Mais **Tryptophan** und in Leguminosen **Methionin**. Vom Tier stammende Proteine weisen im Allgemeinen eine günstigere, weil dem menschlichen Organismus näher kommende Aminosäurerelation und damit eine höhere BW auf. In der Ernährungspraxis ist die BW heute weitgehend ohne Bedeutung, da die Mischung verschiedener Proteine mit unterschiedlichen limitierenden Aminosäuren die BW verbessert und zu einem Aufwertungseffekt führt. Zudem wird im Allgemeinen eine insgesamt den Bedarf überschreitende Proteinmenge aufgenommen. Sie liegt im Durchschnitt bei ca. 14 % der Energiezufuhr, das entspricht etwa 85 g/d für Männer und 64 g/d für Frauen. Die auf das Körpergewicht bezogene **Proteinaufnahme** sollte mindestens 0,8 g/kg Körpergewicht pro Tag betragen.

1.2.5 Ballaststoffe

Unter dem Begriff **Ballaststoffe** (► Abschn. 7.7.15) werden Nahrungsbestandteile zusammengefasst, die von den menschlichen Verdauungsenzymen nicht oder nur teilweise abgebaut werden können. In chemischer Hinsicht handelt es sich um eine heterogene Stoffgruppe, wobei komplexe Kohlenhydrate (**Nicht-Stärke-Polysaccharide**) unterschiedlicher Struktur quantitativ dominieren. Hierzu zählen neben Gerüst- und Membranbestandteilen von Pflanzen wie **Cellulose**, verschiedenen **Hemicellulosen** und **Pektin** auch **Samenschleime** (z. B. Leinsamenschleim, Guarkernmehl), **Pflanzenexsudate** (z. B. *Gummi arabicum*, Tragant), **Extrakte von Meeresalgen** (z. B. Agar-Agar, Carrageen) sowie **resistente Stärken**. Der ebenfalls unverdauliche Holzstoff (**Lignin**) ist kein Kohlenhydrat, sondern aus Phenylpropanderivaten aufgebaut. Auch Cutin, die Wachsschicht vieler Pflanzen, zählt nicht zu den Sacchariden; es handelt sich vielmehr um ein verestertes Heteropolymer.

Ballaststoffe finden sich in allen unverarbeiteten Pflanzen, wobei ihre Gesamtmenge ebenso variiert wie der Anteil der einzelnen Ballaststofffraktionen. Auch Sorte, Alter und Wachstumsphase nehmen Einfluss auf den Ballaststoffgehalt. Die wesentlichen **Ballaststoffquellen** in der menschlichen Ernährung sind **Vollkornprodukte**, **Hülsenfrüchte** und **Gemüse**. **Obst** enthält im Allgemeinen geringere Ballaststoffmengen. Bei der Verarbeitung von Lebensmitteln werden zudem verschiedene Ballaststoffe wie Pektin oder Carrageen verwendet, um die rheologischen Eigenschaften der Produkte zu modifizieren. Insgesamt kommen dabei aber vergleichsweise geringe Mengen zum Einsatz, die nicht nennenswert zur Ballaststoffversorgung des Menschen beitragen.

Die physiologischen Eigenschaften der Ballaststoffe beruhen auf ihren physikalischen Merkmalen, nicht auf definierten biochemischen Funktionen im Stoffwechsel. Viele der Eigenschaften ergeben sich dabei durch Wechselwirkungen mit Wasser. Aus diesem Grund ist es üblich, Ballaststoffe in lösliche, stark Wasser einlagernde Substanzen, sowie nicht lösliche Stoffe zu unterteilen. Erstere werden auch als Quell-, letztere als Füllstoffe bezeichnet. **Wasserlösliche Ballaststoffe**, wie **Pektine** und **Pflanzengummis**, zeichnen sich durch eine ausgeprägte Wasserbindungskapazität aus (1 g Pektin bindet 60 g Wasser) und bilden **Gele**. Demgegenüber lagern **wasserunlösliche Ballaststoffe** nur eine geringe Menge an Wasser ein (1 g Cellulose bindet 3 g Wasser). Ist der Anteil an Cellulose hoch, entstehen **Dispersionen**.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der Ballaststoffe wie Faserstruktur, Wasserbindungsvermögen und Quellfähigkeit sowie Adsorptions- und Ionenaustauschvermögen führen zu zahlreichen physiologischen Effekten. So führt eine ballaststoffreiche Nahrung zu einem erhöhten Kauaufwand; entsprechend wird bis zur Sättigung weniger Energie aufgenommen. Die größere Magenfüllung bewirkt in Verbindung mit der erhöhten Viskosität des **Chymus** (Speisebrei) zudem eine verlängerte Magenverweildauer und damit eine länger andauernde Sättigung. Insgesamt wird somit der Entstehung von Übergewicht (► Abschn. 1.6) entgegengewirkt. Im **Dünndarm** wird insbesondere die Absorption von Kohlenhydraten verzögert, so dass es zu einem verlangsamten und gleichmäßigeren Anstieg des Blutglucosespiegels kommt. Demgegenüber bewirkt die verstärkte Füllung des Dickdarmes, dass die **Darmeristaltik** zunimmt und sich die Stuhlentleerungsrate erhöht; auch die Beschaffenheit des Stuhls wird verändert (u. a. Zunahme des Wasseranteils). Vor allem lösliche Ballaststoffe können außerdem von Darmbakterien als Nahrungssubstrate genutzt werden, so dass das Wachstum erwünschter Bakterien (z. B. Lactobacillen, Bifidobakterien) ansteigt, während gleichzeitig das Wachstum unerwünschter Keime unterdrückt wird. Hierzu trägt auch die Tatsache bei, dass bei der Fermentation der Ballaststoffe **kurzkettige Fettsäuren** (**Acetat**, **Propionat**, **Butyrat**) entstehen, die zu einer Absenkung des pH-Wertes im Dickdarm beitragen und zudem von den Darmschleimhautzellen energetisch genutzt werden. Dieser Beitrag zur Energieversorgung ist mit etwa 2 kcal/g allerdings insgesamt unerheblich. Die genannten Mechanismen tragen dazu bei, der Entstehung von Dickdarmkrebs entgegenzuwirken.

Die Ballaststoffzufuhr sollte nach aktuellen Empfehlungen der Fachgesellschaften mindestens 30 g/d erreichen. Dieser Wert wird jedoch im Mittel der Durchschnittsbevölkerung mit ca. 25 g/d bei Männern und 23 g/d bei Frauen nicht erreicht; Vegetarier (s. 1.5) nehmen allerdings deutlich größere Ballaststoffmengen auf.

Eine niedrige Ballaststoffaufnahme erhöht das Risiko für zahlreiche Erkrankungen (u. a. Adipositas, *Diabetes mellitus* Typ 2, koronare Herzerkrankungen).

1.2.6 Sekundäre Pflanzenstoffe

In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, dass der gesundheitliche Wert von Lebensmitteln nicht nur von klassischen Nährstoffen und Ballaststoffen bestimmt wird, sondern auch zahlreiche weitere Nahrungsinhaltsstoffe dazu beitragen. Dabei handelt es sich praktisch ausnahmslos um Bestandteile pflanzlicher Lebensmittel, die heute im deutschen Sprachraum unter dem Begriff **sekundäre Pflanzenstoffe (SPS)** zusammengefasst werden. International ist die Bezeichnung **Phytochemicals** gebräuchlich; eine einheitliche und allgemein anerkannte Definition liegt bisher allerdings nicht vor.

Grundsätzlich handelt es sich um Pflanzenbestandteile, die in den einzelnen Pflanzen lediglich in geringen Mengen vorkommen. Entsprechend wird die Gesamtaufnahme aller sekundären Pflanzenstoffe bei einer gemischten Kost auf nur etwa 1,5 g/d geschätzt. Den Pflanzen dienen die jeweiligen Substanzen beispielsweise als **Abwehr-, Fraßschutz- und Farbstoffe** sowie **Wachstumsregulatoren**. Teils sind sie für bestimmte Pflanzen bzw. Pflanzenarten charakteristisch, teils weit im Pflanzenreich verbreitet. Die Zahl der sekundären Pflanzenstoffe wird auf über 100.000 geschätzt, wobei bisher nur vergleichsweise wenige Pflanzen in dieser Hinsicht analysiert wurden. Der Begriff „sekundär“ verdeutlicht, dass sie im Gegensatz zu den **primären Pflanzenstoffen** (Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten) im sekundären Stoffwechsel der Pflanze synthetisiert werden. Bei der Klassifizierung der sekundären Pflanzenstoffe hat sich inzwischen weitgehend die in ■ Tab. 1.4 genannte Einteilung durchgesetzt. Sie berücksichtigt zwar strukturelle Kriterien, basiert aber nicht nur auf chemischen Gesichtspunkten, sondern auch auf den physiologischen Eigenschaften der Substanzen.

Viele der heute als **gesundheitsförderlich** angesehen Stoffe galten in der Vergangenheit als unerwünschte oder gar bedenkliche Lebensmittelbestandteile und wurden daher mit dem Begriff „**antinutritive Pflanzeninhaltsstoffe**“ belegt. Inzwischen hat sich gezeigt, dass die vor allem in Tierversuchen beobachteten Negativwirkungen unter praktischen Bedingungen weitgehend ohne Relevanz sind und bei den meisten Stoffen im Rahmen üblicher Verzehrsmengen gesundheitsförderliche Eigenschaften zum Tragen kommen. Einige Stoffe, beispielsweise **Solanin** und **cyanogene Glycoside**, besitzen allerdings auch nach heutiger Kenntnis ausschließlich unerwünschte Wirkungen.

Das **Wirkenspektrum** sekundärer Pflanzenstoffe ist vielfältig (■ Tab. 1.4) und umfasst u. a. antioxidative, anticancerogene, antimikrobielle und immunmodulierende Effekte. Belege für diese Wirkungen ergeben sich in erster Linie aus *in vitro*-Versuchen und Tierexperimenten sowie Beobachtungsstudien. Dagegen liegen bisher wenige Daten aus Interventionsstudien vor, die einen kausalen Nachweis erbringen konnten. Deshalb ist bei vielen Stoffen auch fraglich, in welchem Umfang im Rahmen einer normalen Ernährung beobachteten Effekte der jeweiligen Pflanzenstoffe auch durch die Gabe der Stoffe in isolierter Form erreicht werden können.

■ Tab. 1.4 Übersicht der Hauptgruppen der sekundären Pflanzenstoffe (SPS)

SPS	Funktionsbereiche	Diskutierte gesundheitliche Wirkung	Vorkommen	Bioverfügbarkeit	Durchschnittliche Zufuhr (mg/d)
Carotinoide – Carotine – Xanthophylle	Provitamin A-Aktivität antioxidative Abwehr	Prävention von Tumorerkrankungen	Rote, gelbe, grüne Gemüse- und Obstarten	Erhitzte Lebensmittel > 15 %	5–6
	Zellkommunikation	Schutz vor Lichtdermatosen		Unerhitzte Lebensmittel < 3 %	
	Zellwachstum/-differenzierung	Prävention von Herz-Kreislauf-Erkrankungen			
	Immunmodulation				
Polyphenole – Flavonoide – Phenolsäuren	Antioxidative Abwehr	Prävention von Tumorerkrankungen	Gemüse, Obst, Vollkorngetreide, Tee, Kakao	Anthocyane und Flavone > 3 %	Flavonoide 50–100
	Antiinflammatorische Aktivität	Prävention von Herz-Kreislauf-Erkrankungen		übrige Flavonoide < 15 %	Phenolsäuren 200–300
	Biotransformation				
	Zellwachstum/-differenzierung				
	Immunmodulation				
	Signaltransduktion				
Phytoestrogene – Isoflavone – Lignane – Coumestane	Antioxidative Abwehr	Prävention von Tumorerkrankungen	Sojabohnen, Leinsamen, Vollkorngetreide	> 15 %	> 5
	Antiinflammatorische Aktivität	Prävention von Herz-Kreislauf-Erkrankungen			
	Biotransformation				
	Endokrine Effekte				
	Signaltransduktion	Prävention der Osteoporose			
	Zellwachstum/-differenzierung	Therapie menopausaler Beschwerden			

■ Tab. 1.4 (Fortsetzung)

SPS	Funktionsbereiche	Diskutierte gesundheitliche Wirkung	Vorkommen	Bioverfügbarkeit	Durchschnittliche Zufuhr (mg/d)
Phyto-sterole	Lipidstoffwechsel	Prävention gastrointestinaler Tumorerkrankungen	Samen und Nüsse sowie daraus hergestellte Öle	3–15 %	170–440
		Prävention von Herz-Kreislauf-Erkrankungen			
Glucosino-late	Antioxidative Abwehr	Prävention von Tumorerkrankungen	Kohlgemüse	> 15 %	< 50
	Antimikrobielle Aktivität				
	Biotransformation				
	Zellwachstum/-differenzierung				
Saponine	Lipidstoffwechsel	Prävention von Tumorerkrankungen	Hülsenfrüchte	> 3 %	< 15
	Immunmodulation				
	Zellwachstum/-differenzierung				
Monoter-pene	Antimikrobielle Aktivität	Prävention von Tumorerkrankungen	Zitrusfrüchte und Gewürzpflanzen	> 15 %	
	Zellwachstum/-differenzierung				
	Signaltransduktion				
Sulfide	Antioxidative Abwehr	Prävention von Tumorerkrankungen	Lauch-und Zwiebelgewächse	> 15 %	Nicht bekannt
	Antiinflammatorische Aktivität	Prävention von Herz-Kreislauf-Erkrankungen			
	Antimikrobielle Aktivität				
	Biotransformation				
	Zellwachstum/-differenzierung				

■ Tab. 1.4 (Fortsetzung)

SPS	Funktionsbereiche	Diskutierte gesundheitliche Wirkung	Vorkommen	Bioverfügbarkeit	Durchschnittliche Zufuhr (mg/d)
Protease-Inhibitoren	Zellwachstum/-differenzierung	Prävention von Tumorerkrankungen	Hülsenfrüchte, Vollkornzeugnisse, Nüsse	3–10 %	300
	Antiinflammatorische Aktivität				
Phytinsäure	Antioxidative Abwehr Immunmodulation	Prävention gastrointestinaler Tumorerkrankungen	Hülsenfrüchte, Vollkornzeugnisse	< 3 %	Nicht bekannt

Quelle: Hahn et al. (2006)

1.3 Lebensmittelverarbeitung und Nährwert

Häufig wird kontrovers diskutiert, ob verarbeitete Lebensmittel gegenüber rohen („naturbelassenen“) Produkten Nachteile aufweisen. Kritiker der **Lebensmittelverarbeitung** verweisen richtigerweise darauf, dass einige Lebensmittelinhaltsstoffe bei den üblichen technologischen Verfahren in ihrem Gehalt reduziert oder ausgewaschen werden können und sich dadurch der Nährstoffgehalt vermindert. Tatsächlich sind zahlreiche Bestandteile von Lebensmitteln sehr empfindlich gegenüber Hitze, Oxidation, Säuren und anderen Einflussfaktoren. Dies betrifft beispielsweise die **Vitamine C** und **Folat**. Vitamin C eignet sich deshalb als Indikator zum Nachweis einer Erwärmung und des Warmhaltens von Speisen. Darüber hinaus werden viele sekundäre Pflanzenstoffe leicht thermisch inaktiviert, was sich daran zeigt, dass manche Gemüse (z. B. Brokkoli) in roher Form offenbar einen höheren Schutzeffekt gegenüber Tumoren aufweisen als gekochte.

Diesen Nachteilen einer industriellen oder küchentechnischen Lebensmittelbehandlung stehen aber zahlreiche Vorteile gegenüber. Das Blanchieren und unmittelbare Tiefgefrieren von Gemüse führt beispielsweise zu Produkten mit hoher **Nährstoffhaltung**, die den über den Handel vertriebenen Produkten mit entsprechenden Transport- und Lagerzeiten meist deutlich überlegen sind. Zudem ist die Verfügbarkeit vieler Nährstoffe nach einer Hitzebehandlung erhöht, weil der Zellaufschluss und damit die Freisetzung aus der Lebensmittelmatrix verbessert werden. Dies führt beispielsweise dazu, dass **Carotinoide** wie **β-Carotin** aus Möhren oder **Lycopin** aus Tomaten eine höhere **Bioverfügbarkeit** aus gekochten Möhren bzw. Ketchup aufweisen als aus den jeweiligen Rohprodukten. Auch die **Verdaulichkeit von Proteinen** steigt durch thermische Denaturierung (► Abschn. 1.2.4), ebenso wie die **Zugänglichkeit der Stärke**. Die Lebensmittelbehandlung kann auch zur Entfernung von Giftstoffen beitragen. So ist das in Nachtschattengewächsen wie Kartoffeln und Tomaten vorkommende Alkaloid **Solanin** hitzebeständig, tritt aber beim Kochen von Kartoffeln teilweise in das Kochwasser über und wird dadurch entfernt.

Grundsätzlich zielen lebensmitteltechnologisches Verfahren darauf ab, Nährwert und Eigenschaften der entsprechenden Produkte zu verbessern. Mit zunehmendem Kenntnisstand

wird daher versucht, Prozesse so zu steuern, dass sie einerseits die erwünschten Produkteigenschaften erzeugen, andererseits aber zu möglichst geringen Nährstoffverlusten führen und die Entstehung unerwünschter Substanzen vermeiden oder minimieren. Hierbei gelangen vielfach Zusatzstoffe zum Einsatz, die Farbe, Konsistenz und Haltbarkeit verbessern sollen (► Kap. 10).

1.4 Empfehlungen für eine gesunderhaltende Ernährung

Ausgehend vom jeweiligen wissenschaftlichen Kenntnisstand und unter Berücksichtigung gesundheitspolitischer Erwägungen werden von den ernährungswissenschaftlichen Fachgesellschaften (in Deutschland: Deutsche Gesellschaft für Ernährung, DGE) Empfehlungen zur Nährstoffzufuhr für die Bevölkerung erarbeitet. Diese sind so gestaltet, dass sie, entsprechend dem heutigen umfangreichen Verständnis von Ernährung, eine ausreichende Nährstoffversorgung sicherstellen und degenerativen Erkrankungen vorbeugen. Die Ernährungsempfehlungen sind grundsätzlich für die gesamte gesunde Bevölkerung geeignet. Bei verschiedenen Erkrankungen können im Detail Abweichungen hiervon notwendig sein. Die jeweiligen Empfehlungen werden für jeden Nährstoff sowie für Energie geschlechtsspezifisch und nach Altersgruppen differenziert ausgesprochen. Zudem finden sich gesonderte Referenzwerte für Schwangere und Stillende.

Allerdings sind diese nährstoffbezogenen Empfehlungen vornehmlich für Fachkreise von Interesse und dienen beispielsweise für die Speiseplangestaltung in Gemeinschaftsverpflegungseinrichtungen. Für die Allgemeinbevölkerung werden praxisorientierte, lebensmittelbezogene Vorgaben formuliert, die qualitative und quantitative Empfehlungen zum Verzehr einzelner Lebensmittelgruppen ausweisen. Hierzu gehören beispielsweise die „10 Regeln der DGE“ sowie graphische Umsetzungen der Empfehlungen in Form von „Ernährungspyramiden“. Die Prinzipien einer gesund erhaltenden Ernährung können als wissenschaftlich abgesichert und allgemein akzeptiert gelten, wenngleich Kontroversen im Detail bestehen.

Im Vordergrund einer **ausgewogenen Ernährung** sollten danach **pflanzliche Lebensmittel** (Gemüse, Obst, Vollkornprodukte, Hülsenfrüchte) stehen, da sie sich im Durchschnitt durch eine geringe Energiedichte und den vergleichsweise hohen Gehalt an Vitaminen und Mineralstoffen sowie präventiv wirksamen Bestandteilen, wie Ballaststoffen und sekundären Pflanzenstoffen, auszeichnen. Auch eine angemessene Berücksichtigung **vom Tier stammender Lebensmittel** (z. B. Milchprodukte, Fisch, Geflügel, andere fettarme Fleischwaren) ist notwendig, ebenso die Auswahl geeigneter **Getränke**.

Grundsätzlich bestehen **keine Verbote** für einzelne Lebensmittel!

Der ernährungsphysiologische Wert der Ernährung ergibt sich immer durch die Kombination und quantitative Relation *aller* verzehrten Lebensmittel. Entsprechend ist es auch weder möglich, noch zielführend, einzelne Lebensmittel z. B. durch die immer wieder diskutierte „Ampelkennzeichnung“ als „gut“ oder „schlecht“ einzustufen.

Insgesamt besteht das wesentliche Problem bei der Verbesserung der Ernährungs- und Gesundheitssituation der Bevölkerung nicht in einem unzureichenden wissenschaftlichen Kenntnisstand, sondern in der **Umsetzung der Empfehlungen** in die Praxis. Dies ist nur zu einem geringen Teil auf Informationsdefizite zurückzuführen; benötigt werden vielmehr zielgruppengerechte Strategien, um die Motivation für eine gesunde Ernährungs- und Lebensweise zu erhöhen. Das Missverhältnis von wissenschaftlicher Erkenntnis und der Auffassung vieler Verbraucher spiegelt sich auch in der Wahrnehmung lebensmittelassoziierter Risiken wider. Während aus Verbrauchersicht insbesondere Rückstände und Zusatzstoffe als Gesundheitsrisi-

ken angesehen werden, stellt sich dies aus wissenschaftlicher Sicht völlig anders dar: Das größte Risiko stellen Fehl- und Überernährung dar, gefolgt von pathogenen Mikroorganismen. An dritter Stelle stehen natürliche Giftstoffe in Lebensmitteln (► Kap. 11), erst dann folgen chemische Rückstände (► Kap. 12) und schließlich Lebensmittelzusatzstoffe (► Kap. 10).

1.5 Alternative Ernährungsformen

Nicht alle Menschen möchten der üblichen Ernährungsweise folgen. Daher finden sich aus unterschiedlichen Gründen Kostformen, die von der allgemein praktizierten Ernährung abweichen. Diese werden als **Alternative Ernährungsformen** bezeichnet und verstehen sich als **dauerhafte, ganzheitliche und präventive Ernährungsweisen**. Dadurch unterscheiden sie sich von Reduktionsdiäten oder Ernährungskuren, die überwiegend nur kurzfristig durchgeführt werden. Die Gründe für eine Hinwendung zu diesen Ernährungsweisen sind im Wesentlichen gesundheitlicher oder weltanschaulicher Art. Während vorwiegend gesundheitlich orientierte alternative Ernährungsformen (z. B. **Vollwert-Ernährung**, **Hay'sche Trennkost**, **Rohkosternährung**) für sich in Anspruch nehmen, in besonderer Weise zur Erhaltung oder Wiederherstellung der Gesundheit sowie zum Schutz vor Erkrankungen beizutragen, ist die Ernährung bei den vor allem weltanschaulich orientierten Kostformen (z. B. **makrobiotische Ernährung**, **anthroposophische Ernährung**, **Ernährung im Ayurveda**) in eine komplexe und für Außenstehende häufig nicht zugängliche Gesamtphilosophie eingebunden.

Grundsätzlich sollte bei alternativen Ernährungsformen daher zwischen der Begründung für die Ernährungsweise und den in der Praxis resultierenden Kostformen unterschieden werden. So sind beispielsweise die von den Anhängern einiger gesundheitlich orientierter Ernährungsformen vertretenen Auffassungen aus naturwissenschaftlicher Sicht nicht haltbar. Dennoch ergeben sich vielfach bedarfsdeckende Kostformen mit hohem Präventionspotenzial. Alternative Ernährungsformen können, wie auch die übliche Ernährungsweise, kaum allgemeingültig bewertet werden, da die individuelle Ausgestaltung stark variiert. Fehlendes Wissen im Hinblick auf mögliche Risiken kann allerdings schwere Fehler bei der Ernährung, besonders von Kindern, zur Folge haben.

Die quantitativ bedeutsamste und wissenschaftlich am besten untersuchte Alternative Ernährungsform ist der **Vegetarismus**. Dabei ist zu unterscheiden zwischen **Lacto-Ovo-Vegetariern**, **Lacto-Vegetariern** und **Ovo-Vegetariern** auf der einen Seite sowie **Veganern** auf der anderen Seite. Während erstere keine Lebensmittel von getöteten Tieren (Fleisch- und Wurstwaren), aber Milch (Lacto) und/oder Eier (Ovo) verzehren, konsumieren Veganer ausschließlich pflanzliche Lebensmittel und verzichten vielfach auch auf Honig sowie Gebrauchsgegenstände vom Tier (z. B. Leder, Naturhaarbürsten). **Lacto-(ovo)-vegetarische Kostformen** können bedarfsdeckend gestaltet werden und besitzen ein hohes präventives Potenzial. Dies dokumentiert sich in einer verringerten Rate von ernährungsassoziierten Erkrankungen (► Abschn. 1.6) wie Übergewicht, Dickdarmkrebs und Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Dabei darf allerdings nicht übersehen werden, dass viele Vegetarier einen insgesamt gesundheitsorientierten Lebensstil pflegen (z. B. Meiden von Nicotin und Alkohol, vermehrte Bewegung) und auch hierdurch zu einer Reduzierung von Krankheitsrisiken beitragen. **Vegane Kostformen** sind hingegen in der Praxis häufig mit einer unzureichenden Nährstoffversorgung verbunden. Neben Vitamin D, das bei allen nicht-vegetarischen und vegetarischen Ernährungsformen als Problemnährstoff anzusehen ist; dies gilt vor allem für Cobalamin (Vitamin B₁₂), Eisen, Calcium, Energie und Protein. Insbesondere für Säuglinge und Kleinkindern ist daher von einer veganen Ernährung

dringend abzuraten. Für Erwachsene ist die Kostform nur bei ausreichenden Kenntnissen und unter Einbeziehung von Nährstoffsupplementen, in erster Linie Vitamin B₁₂, geeignet.

Auf zunehmendes Interesse stößt in den letzten Jahren außerdem die sog. **Steinzeiternährung** („paleo diet“). Der Grundgedanke des Paleokonzepts beruht auf zunächst einleuchtenden Thesen, die aber zahlreiche Fehler beinhalten. Als wesentliches Argument wird angeführt, der Stoffwechsel des Menschen habe sich im Laufe der Evolution durch Selektion an das Nahrungsumfeld des Paläolithikums angepasst. Entsprechend sollen, so die These, die Stoffwechselfunktionen des modernen Menschen noch immer genetisch auf die Ernährungsweise ihrer jagenden und sammelnden Vorfahren im Zeitraum von 1,8 Millionen bis 10.000 Jahre vor heute basieren. Die (einzig) richtige Ernährung sei damit eine Kostform, wie sie bereits von unseren Vorfahren praktiziert wurde. Eine Ernährung nach dem Paläo-Prinzip basiert auf dem Verzehr von Wildfleisch und -fisch, Meeresfrüchten, Insekten, Eier von Vögeln und Reptilien, Frucht- und Knollengewächsen sowie Blattgemüsen, Nüsse und Honig. Lebensmittel, die erst mit Ackerbau und Viehzucht vor etwa 12.000 Jahren Einzug in die menschliche Ernährung gehalten haben, sollen hingegen gemieden werden. Hierzu zählen Getreide, Milch von Säugern (Kuh-, Ziegen- und Schafsmilch), Leguminosen, aber auch Speiseöle, Salz, isolierte Zucker und daraus hergestellte Produkte.

Anhänger dieses Ernährungskonzepts verkennen dabei u. a., dass eine Ernährung, die in der Steinzeit das Überleben ermöglichte, nicht zwangsläufig auch dazu geeignet ist, den Organismus langfristig gesund zu erhalten und chronisch-degenerative Erkrankungen zu vermeiden. Zudem lässt sich kaum rekonstruieren, woraus die Ernährung unserer Vorfahren tatsächlich bestand und insbesondere welche Relationen an bestimmten Produkten verzehrt wurden. Der Mensch war und ist im Hinblick auf seine Ernährung durch eine hohe Flexibilität gekennzeichnet.

1.6 Ernährungsassoziierte Erkrankungen

Ernährung und Gesundheit des Menschen sind untrennbar miteinander verbunden. Die Menschheitsgeschichte war dabei in weiten Teilen durch Nahrungsknappheit geprägt, so dass alle Bestrebungen darauf zielten, eine ausreichende Versorgung mit Nahrung sicherzustellen und eine Unterversorgung zu vermeiden. Auch die ernährungs- und lebensmittelwissenschaftlichen Disziplinen waren, besonders nach der Entdeckung von zufuhressenziellen Nährstoffen wie z. B. Vitaminen sowie vor dem Hintergrund lebensmittelbedingter Infektionen und Intoxikationen über lange Zeit fast ausschließlich mit der Frage befasst, wie eine ausreichende Versorgung mit nährstoffreichen, hygienisch einwandfreien und toxikologisch unbedenklichen Nahrungsmitteln gewährleistet werden kann.

Die Tatsache, dass Lebensmittel und Ernährung nicht nur im Sinne einer Mangelvermeidung miteinander verbunden sind, ist heute unbestritten. Besonders evident wurde dieser Zusammenhang in den letzten drei bis vier Generationen. Insbesondere die mit der Technisierung der Agrarwirtschaft verbundene Sicherstellung eines ganzjährig konstanten Lebensmittelangebots ermöglichte in den Industrieländern die Überwindung von Nahrungsengpässen. Gleichzeitig ist dieses **Lebensmittelangebot** heute zu – relativ gesehen – erheblich günstigeren Preisen verfügbar als noch vor 40–50 Jahren. Entsprechend ist der Anteil des verfügbaren Einkommens, der für die Ernährung aufgewendet wird, immer weiter gesunken. Die Kehrseite dieser Entwicklung ist eine damit einhergehende Zunahme von Erkrankungen wie beispielsweise **Übergewicht**, **Diabetes mellitus** und **Dickdarmkrebs**. Ernährungsfaktoren vermögen in vielfacher Hinsicht in das Stoffwechselgeschehen einzugreifen und sowohl physiologische

als auch pathophysiologische Prozesse zu beeinflussen. Diese Tatsache bildet die Basis zum Verständnis der Entstehung zahlreicher Erkrankungen und eröffnet gleichzeitig Möglichkeiten zu deren Prävention und Therapie.

Krankheiten, die mit der Ernährung in Zusammenhang stehen, werden als **ernährungsasoziierte Erkrankungen** bezeichnet. Synonym finden sich auch die Begriffe **ernährungsmitbedingte** bzw. **ernährungsabhängige Erkrankungen**. Alle Bezeichnungen zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen der Ernährung und der Entstehung bzw. dem Verlauf der jeweiligen Erkrankungen besteht, d. h. die Ernährung Einfluss auf das Krankheitsgeschehen nimmt. Der oft verwendete Begriff „ernährungsbedingte Krankheiten“ leitet hingegen fehl und sollte nicht mehr verwendet werden. Er suggeriert, dass die Ernährung Ursache der jeweiligen Erkrankung ist. Diese Ansicht verkennt, dass die Ernährung immer nur *ein* kausaler Faktor ist, neben dem auch zahlreiche andere Einflüsse zum Tragen kommen.

Fehlernährung steht nach heutigem Kenntnisstand im Zusammenhang mit zahlreichen chronisch-degenerativen Erkrankungen. Diese entstehen vielfach auf dem Boden von **Übergewicht**, dem zentralen Problem in Deutschland und anderen Industrieländern. Übergewicht ist entgegen der Wahrnehmung vieler Verbraucher als eine auf vielfältigen Ursachen beruhende chronische Erkrankung mit gravierenden psychosozialen und gesundheitsökonomischen Konsequenzen anzusehen. Als Kenngröße zur Beurteilung des Gewichts wird der **Body Mass Index (BMI)** herangezogen. Er errechnet sich aus dem Körpergewicht in kg, dividiert durch das Quadrat der Körperlänge und besitzt entsprechend die Dimension kg/m^2 . Als empfehlenswert gilt ein BMI im Bereich von 18 bis unter 25 kg/m^2 , ein BMI von 25 bis unter 30 kg/m^2 ist gleichbedeutend mit Übergewicht (**Präadipositas**), ein BMI ab 30 kg/m^2 zeigt das Vorliegen von **Adipositas** (auch: **Obesitas**, „**Fettsucht**“).

Die **Prävalenz** (Erkrankungshäufigkeit) von Übergewicht in Deutschland ist in den letzten Jahren stetig gestiegen. Inzwischen gelten zwei Drittel der Männer und gut 50 % der Frauen als übergewichtig, mehr als jeder Fünfte ist sogar als adipös einzustufen. Alarmierend ist die zunehmende Prävalenz von Übergewicht im Kindes- und Jugendalter. So sind bereits fast 10 % der 3–6-jährigen und sogar rund 15 % der 7–10-jährigen übergewichtig.

Neben einer erheblichen **genetischen Prädisposition**, die je nach Berechnung auf ca. 30–60 % geschätzt wird, spielen vielfältige **Umweltfaktoren** eine Rolle bei der Entwicklung der Erkrankung, in erster Linie Ernährungsweise und körperliche Inaktivität. Auffallend ist beispielsweise, dass Kinder aus Familien mit niedrigerem **Sozialstatus** und aus Migrantenfamilien gehäuft von der Adipositas betroffen sind. Zudem tritt die Adipositas häufiger bei Kindern von übergewichtigen oder adipösen Müttern auf. Programme zur Prävention und Therapie der Adipositas müssen daher, nicht nur im Kindesalter, auf verschiedenen Säulen beruhen und neben ernährungs- und bewegungstherapeutischen Maßnahmen auch verhaltenstherapeutische Ansätze beinhalten.

Übergewicht und Adipositas stehen in direktem Zusammenhang mit zahlreichen anderen Erkrankungen. Belegt ist dies u. a. für **Diabetes mellitus Typ 2**, früher als „Altersdiabetes“ bezeichnete Form der Glucosestoffwechselstörung, welche inzwischen sogar bei Kindern zu finden ist. Diese wiederum steht, wie auch das Übergewicht selbst, in Beziehung zur Entstehung der **Atherosklerose**, einer entzündlich-degenerativen Veränderung der Blutgefäßwände, die schließlich zu **Koronarer Herzkrankheit (KHK)**, **Schlaganfall** und dem Verschluss der peripheren Blutgefäße, z. B. in den Beinen, führen kann. Alle genannten Erkrankungen beruhen auf vielfältigen Ursachen und werden dabei auch durch zahlreiche weitere Nahrungsfaktoren beeinflusst. So nehmen beispielsweise bei der Entstehung atherosklerotischer Gefäßveränderungen u. a. das Fettsäuremuster der Nahrung, der Gehalt an Ballaststoffen, die Zufuhr von

antioxidativen Vitaminen sowie sekundären Pflanzenstoffen und zahlreiche andere Lebensmittelbestandteile Einfluss auf die komplexe Pathogenese.

Auch die Bildung **maligner Tumore (Krebs)** wird durch Übergewicht begünstigt, was sich beispielsweise bei Frauen mit Brustkrebs zeigt, aber auch bei Dickdarmkrebs. Lebensmittel nehmen aber auch unabhängig vom Körpergewicht Einfluss auf die Tumorentstehung. Sie können sowohl krebsbegünstigende (z. B. **Mykotoxine, N-Nitrosoverbindungen, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Ethanol**), als auch inhibierende (z. B. **Folsäure, Vitamin D, Selen, Ascorbinsäure, Flavonoide, Carotinoide**) Substanzen enthalten.

Insgesamt kommt Lebensmitteln ein zentraler Stellenwert im Hinblick auf die Entstehung und Vermeidung von Erkrankungen zu. Dies erklärt auch das weltweite Bemühen, die Wirkweise von Lebensmittelinhaltsstoffen aufzuklären und ihre tatsächliche Bedeutung am Menschen zu untersuchen. Grundsätzlich gilt es dabei zu berücksichtigen, dass die Aufklärung von Wirkprinzipien lediglich Hinweise auf eine potenzielle Wirkung am Menschen ergibt, ein Beleg aber nur durch Humanuntersuchungen erbracht werden kann. So ist es zwar beispielsweise derzeit modern, die antioxidative Kapazität von Lebensmitteln zu ermitteln; ob dies auch tatsächlich mit einem nachweisbaren Nutzen für den Konsumenten verbunden ist, bleibt dabei aber vollkommen offen.

1.7 Spezielle Gruppen von Lebensmitteln

Wie bereits in ► Abschn. 1.2 ausgeführt, dienen Lebensmittel dazu, die Nährstoffversorgung des Menschen zu sichern und seine Gesundheit langfristig zu erhalten. Inzwischen werden in zunehmendem Umfang Lebensmittel angeboten, die darauf abzielen, Gesundheit und Wohlbefinden zu verbessern, gezielt bestimmte Nährstoffe zuzuführen oder die Ernährungsbedürfnisse von speziellen Verbrauchergruppen zu decken.

1.7.1 Funktionelle Lebensmittel (functional foods)

Unter dem Begriff **funktionelle Lebensmittel** (international: **functional foods**) werden nach allgemeinem Verständnis Lebensmittel zusammengefasst, die neben ihrer Funktion als Lieferant von Energie und Nährstoffen einen darüber hinausgehenden **gesundheitlichen Zusatznutzen** aufweisen. Eine rechtlich verbindliche Definition, was unter funktionellen Lebensmitteln zu verstehen ist, existiert allerdings nicht. Die Idee für diese Produktgruppe stammt ursprünglich aus Japan. Bei näherer Betrachtung erweist sie sich aber letztlich lediglich als die moderne und marketinggerechte Interpretation der schon aus der Antike bekannten und von Hippokrates formulierten Erfahrung, dass der Verzehr bestimmter Lebensmittel zur Verbesserung von Wohlbefinden und Gesundheit beitragen kann. Bereits seit Mitte der 1980er Jahre fördert die japanische Regierung die Entwicklung funktioneller Lebensmittel, um den Gesundheitszustand der Bevölkerung zu verbessern und langfristig die Ausgaben im Gesundheitswesen zu senken. Entsprechend hat Japan auch als bislang einziges Land weltweit ein gesetzliches Rahmenwerk, in dem spezifische Anforderungen für solche „**foods for special health use**“ („**FOSHU**“) festgeschrieben sind. In Europa existieren keine speziellen gesetzlichen Vorgaben für diese funktionellen Lebensmittel; sie werden vielmehr wie alle anderen Lebensmittel des allgemeinen Verzehrs behandelt.

Auch wissenschaftlich ist die Produktgattung nicht einheitlich definiert. Es besteht jedoch Konsens darüber, dass es sich um Lebensmittel handelt, die zusätzlich zu ihren üblichen Ei-

enschaften eine weitere positive Funktion (**Zusatznutzen**) für die Gesundheit, die physische oder psychische Leistungsfähigkeit bzw. das Wohlbefinden aufweisen oder zur Prävention von Erkrankungen beitragen. Darüber hinaus sind funktionelle Lebensmittel dadurch charakterisiert, dass es sich um „normale“ Lebensmittel als Bestandteil der üblichen Ernährung handelt. Hierdurch unterscheiden sie sich beispielsweise von Nahrungsergänzungsmitteln (► Abschn. 1.7.2). Funktionelle Lebensmittel sollen ihre Wirkungen außerdem in verzehrstypischen Mengen entfalten. Die oft synonym verwendeten Begriffe „**Designer Food**“, „**Pharmafood**“ oder „**Nutraceuticals**“ sollten vermieden werden, weil sie missverständlich sind und gelegentlich zu Verwechslungen mit Nahrungsergänzungsmitteln, gentechnisch veränderten Lebensmitteln und anderen Produktkategorien führen.

Da nirgendwo verbindlich vorgeschrieben ist, wann ein Erzeugnis als „funktionell“ gilt, bestimmt der Anbieter, ob er dieses so bezeichnet. In Deutschland werden als funktionell angesehene Lebensmittel seit etwa Mitte der 1990er Jahre angeboten. Die ersten Erzeugnisse dieser Art waren **probiotische Milchprodukte**. Inzwischen finden sich diese in sehr großer Zahl, wobei probiotische Kulturen auch in anderen Lebensmitteln, z. B. als Starterkulturen zur Rohwurstherstellung, eingesetzt werden. Daneben wurden relativ früh probiotische Milchprodukte und Backwaren (z. B. mit ω -3-Fettsäuren angereichertes Brot) sowie mit „**ACE**“-Vitaminen angereicherte Säfte und **phytosterinhaltige** Margarinen zur Senkung des Cholesterinspiegels vermarktet. Inzwischen finden sich auch Zusätze von **β -Glucanen** zur Immunstimulation oder von Palmöl-Haferöl-Kombinationen zur Erhöhung des Sättigungsgefühls. Daneben werden auch Zusätze von Pflanzenextrakten (z. B. Grüntee, Melisse, Malve, Cranberry) verwendet, oftmals allerdings in Mengen, die ohne nachweisbare Wirkung sind.

Insgesamt handelt es sich bei der Produktgruppe der funktionellen Lebensmittel eher um eine konzeptionelle Idee als um eine definierte Lebensmittelkategorie. In der Praxis hat das Konzept bislang kaum eine Umsetzung erfahren und in keiner Form die Erwartungen erfüllt, die in der Frühphase hiermit verbunden waren.

Auf dem europäischen Markt finden sich nur wenige Erzeugnisse, die eine über normale Lebensmittel hinausgehende nachgewiesene Wirkung besitzen. Eine der wenigen Ausnahmen stellen Margarinen und Milcherzeugnisse mit Phytosterolzusatz zur Senkung erhöhter Cholesterolspiegel dar, die aber wegen möglicher Nebenwirkungen zunehmend in Diskussion geraten.

1.7.2 Nahrungsergänzungsmittel

Als **Nahrungsergänzungsmittel (NEM)** werden Lebensmittel bezeichnet, die Nährstoffe oder andere physiologisch wirksame Stoffe in konzentrierter Form enthalten und als Kapseln, Tabletten, Pulverbeutel, Ampullen und in ähnlichen Darreichungsformen angeboten werden. Sie dienen der Ergänzung der allgemeinen Ernährung und richten sich damit, im Gegensatz zu den diätetischen Lebensmitteln (► Abschn. 1.7.3), an die Allgemeinbevölkerung. Rechtliche Grundlage für Nahrungsergänzungsmittel ist die Europäische Richtlinie 2002/46/EG, die in eine nationale Nahrungsergänzungsmittelverordnung (NemV) umgesetzt wurde. Von Gesetzes wegen ist für Nahrungsergänzungsmittel nicht vorgeschrieben, dass sie für den Verwender einen besonderen Nutzen erbringen müssen. In dieser Hinsicht werden an Nahrungsergänzungsmittel keine höheren Anforderungen gestellt als an Lebensmittel des allgemeinen Verzehrs. Es spielt deshalb auch keine Rolle, ob die jeweiligen Zielgruppen von der Zufuhr der Stoffe profitieren oder nicht. Unerheblich ist auch, ob die angesprochenen Personengruppen einen Bedarf an den enthaltenen Stoffen aufweisen. Gefordert wird lediglich eine Ergänzungswirkung, also die

Zufuhr relevanter Stoffmengen. Werden allerdings bestimmte Bestandteile und Wirkungen ausgelobt, so sind wie bei allen Lebensmitteln die werberechtlichen Aspekte zum Schutz vor Irreführung zu beachten. Außerdem sind bei Nahrungsergänzungsmitteln besondere Kennzeichnungsvorschriften zu beachten. Das Spektrum der in Nahrungsergänzungsmitteln angebotenen Inhaltsstoffe umfasst neben bekannten Nährstoffen wie Vitaminen, Mineralstoffen oder Fettsäuren beispielsweise auch Vitaminoide wie **Coenzym Q10** sowie **Carnitin**, **Pflanzenextrakte** und eine Vielzahl weiterer Inhaltsstoffe.

1.7.3 Diätetische Lebensmittel

Diätetische Lebensmittel (Lebensmittel für besondere Ernährungszwecke) dienen dazu, die Ernährungserfordernisse von Personen zu decken, die sich in besonderen physiologischen Umständen befinden, z. B. durch Erkrankungen, Belastungen oder aufgrund einer anderen besonderen physiologischen Situation. Die jeweiligen Produkte müssen sich für diesen Ernährungszweck eignen und sich durch Herstellung oder Zusammensetzung von Lebensmitteln des allgemeinen Verzehrs unterscheiden. Auch für diätetische Lebensmittel besteht eine spezielle Rechtsgrundlage in Form der Europäischen Richtlinie RL 2009/39/EG und ihrer nationalen Umsetzung in die Diätverordnung (DiätV). Dort finden sich zahlreiche Vorgaben für Zusammensetzung und Deklaration.

Zu den diätetischen Lebensmitteln zählen beispielsweise **Säuglingsanfangs-** und **Folgenahrung**, **Beikost** für Säuglinge und Kleinkinder, **glutenfreie Lebensmittel** für Zöliakiepatienten, Lebensmittel für intensive Muskelanstrengungen („**Sportlernahrung**“) sowie Lebensmittel für besondere medizinische Zwecke (**bilanzierte Diäten**). Die letztgenannte Produktgruppe dient der diätetischen Behandlung von Patienten mit definierten Krankheiten, Störungen und Beschwerden. Durch die Gabe der Nährstoffe soll dabei die Situation des Patienten günstig beeinflusst werden. Typische bilanzierte Diäten sind beispielsweise Produkte für die klinische Ernährung (u. a. Trink- und Sondennahrung für Patienten mit Kau- und Schluckstörungen), aber auch reine Mikronährstoffpräparate (z. B. **ω -3-Fettsäuren** und **Vitamin E** für Patienten mit rheumatoider Arthritis).

Weit verbreitet sind auch **kalorienarme Lebensmittel zur Gewichtsüberwachung**, die dazu dienen, einen Gewichtserhalt oder eine Gewichtsabnahme zu unterstützen. Sie werden verwendet, um einzelne Mahlzeiten oder auch die gesamte Ernährung zu ersetzen und zeichnen sich dadurch aus, dass sie bestimmte Brennwerte nicht unter- und überschreiten dürfen. Zudem bestehen Mindestanforderungen für den Gehalt an Proteinen, Kohlenhydraten, essenziellen Fettsäuren, Vitaminen und Mineralstoffen, um Nährstoffdefizite und Stoffwechselentgleisungen zu vermeiden.

Die seit vielen Jahren bekannten **Produkte für Diabetiker** wurden inzwischen aus der DiätV gestrichen. Sie zeichneten sich im Wesentlichen dadurch aus, dass **Glucose** und **Saccharose** teilweise durch Zuckeraustauschstoffe wie **Fructose**, **Mannit** oder **Xylit** ersetzt wurden. Außerdem wurde der Gehalt an verdaulichen Kohlenhydraten in **Broteinheiten (BE)** angegeben. Aus ernährungsmedizinischer Sicht besteht hierfür nach heutiger Kenntnis weder eine Notwendigkeit noch ein Vorteil. Diabetiker sollten vielmehr mit den gleichen Lebensmitteln und nach den gleichen Grundsätzen ernährt werden wie Stoffwechselgesunde.

Im Gegensatz zu Lebensmitteln des allgemeinen Verzehrs, funktionellen Lebensmitteln und Nahrungsergänzungsmitteln ist es bei einem diätetischen Lebensmittel zwingend erforderlich, dass die Zielgruppe des Produktes einen Nutzen durch dessen Verzehr erfährt. Hierfür sind entsprechende wissenschaftliche Nachweise notwendig.

Das bisherige umfassende Konzept der diätetischen Lebensmittel steht inzwischen in Frage. Viele diätetische Lebensmittel gelten aus wissenschaftlicher und gesetzgeberischer Sicht als unnötig. Dies hat im Jahr 2013 zu einer grundsätzlichen Revision des Diätrechts geführt. Mit der ab Mitte 2016 geltenden Verordnung (EU) Nr. 609/2013 werden die bisherigen diätetischen Lebensmittel abgeschafft und gleichzeitig ein neuer Rechtsrahmen für einige nun vielfach als „**Speziallebensmittel**“ bezeichnete Produktgruppen aus dem Bereich der diätetischen Lebensmittel geschaffen. Hierzu zählen Lebensmittel für Säuglinge und Kleinkinder, Lebensmittel für besondere medizinische Zwecke sowie Tagesrationen für gewichtskontrollierende Ernährung geschaffen. Die Ausgestaltung der neuen Gesetzgebung im Detail ist noch nicht erfolgt. Insgesamt ist mit einer restriktiveren Handhabung zu rechnen. Viele der bisherigen diätetischen Lebensmittel entfallen zukünftig und werden wie Lebensmittel des allgemeinen Verzehrs behandelt.

1.7.4 Neuartige Lebensmittel (novel foods)

Als neuartig werden Lebensmittel oder Zutaten bezeichnet, die vor dem Inkrafttreten der Verordnung (EG) Nr. 258/97 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten („**Novel-Food**-Verordnung“) am 15. Mai 1997 innerhalb der Europäischen Union noch nicht in nennenswertem Umfang für den menschlichen Verzehr verwendet wurden. Von der Verordnung erfasst sind allerdings nur Lebensmittel und Zutaten, die unter eine der nachfolgend genannten Gruppen fallen:

- mit neuer oder gezielt modifizierter primärer Molekularstruktur (z. B. Fettersatzstoffe)
- die aus Mikroorganismen, Pilzen oder Algen bestehen oder aus diesen isoliert werden (z. B. Öl aus Mikroalgen)
- die aus Pflanzen bestehen (z. B. **Noni-Früchte**) oder isoliert worden sind (z. B. **Phytostherine**), und aus Tieren isolierte Lebensmittelzutaten. Lebensmittel und Lebensmittelzutaten, die mit herkömmlichen Vermehrungs- oder Zuchtmethoden gewonnen wurden und erfahrungsgemäß als unbedenklich gelten, gehören nicht zum Geltungsbereich der Verordnung
- bei deren Herstellung ein nicht übliches Verfahren angewandt worden ist, wenn das Verfahren eine bedeutende Veränderung der Zusammensetzung oder Struktur bewirkt hat, die sich auf den Nährwert, den Stoffwechsel oder auf die Menge unerwünschter Stoffe im Lebensmittel auswirkt (z. B. enzymatische Konversionsverfahren)

Für mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugte Lebensmittel und Lebensmittelzutaten gelten separate gesetzliche Regelungen (► Abschn. 1.7.5). Nicht unter die Novel Food-Verordnung fallen darüber hinaus Zusatzstoffe, Aromen, Extraktionslösungsmittel und Enzyme, die bei der Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden.

Neuartige Lebensmittel dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn sie zuvor ein **europäisches Zulassungsverfahren** erfolgreich durchlaufen haben, bei dem insbesondere die Sicherheit des Produktes zu belegen ist. Ein vereinfachtes Anzeigeverfahren („Notifikation“) ist für neue Lebensmittel vorgesehen, die mit einem bereits bestehenden Produkt wesentlich gleichwertig sind. Die Novel-Food-Verordnung soll schon seit geraumer Zeit modernisiert werden, was insbesondere zu kürzeren Verfahrenslaufzeiten führen soll. Wegen der Problemkreise Nanotechnologie und Fleisch von geklonten Tieren ist das Gesetzgebungsverfahren jedoch ins Stocken geraten.

1.7.5 Gentechnisch veränderte Lebensmittel

Gentechnische Methoden erlauben es, bestimmte **Gene** von einem Organismus auf einen anderen zu übertragen und dadurch gezielt dessen Eigenschaften zu modifizieren. Im Bereich der Herstellung von Arzneimitteln sind derartige Verfahren lange etabliert und werden beispielsweise zur Gewinnung von Insulin genutzt. Dabei wird die das Hormon codierende DNA-Sequenz aus menschlichen Zellen isoliert und mit Hilfe von Vektoren in Bakterien eingebracht, die nun Humaninsulin produzieren. In analoger Weise wird inzwischen der weit überwiegende Teil des für die Dicklegung der Milch bei der **Käseherstellung** notwendigen **Labenzym**s gewonnen.

Die Prinzipien der Gentechnik erlauben es, nicht nur **transgene Mikroorganismen** herzustellen, sondern auch **transgene Pflanzen** und **Tiere** zu erzeugen. Anders als bei der klassischen Züchtung, die zu mehr oder minder zufälligen Ergebnissen führt, ist es hierbei möglich, die Eigenschaften gezielt zu modifizieren.

Transgene Pflanzen, insbesondere Soja und Mais, aber auch Tomaten mit erhöhter Resistenz gegen Schädlinge oder Herbizidtoleranz werden in den USA inzwischen in teilweise großem Umfang zum direkten Verzehr für Mensch und Tier sowie zur Gewinnung bestimmter Rohstoffe angebaut.

In Europa unterliegen solche Produkte der Verordnung (EG) Nr. 1829/2003 über gentechnisch veränderte Lebensmittel und Futtermittel und müssen zugelassen werden. Dabei muss u. a. belegt werden, dass ihr Verzehr keine nachteiligen Auswirkungen auf Mensch und Tier oder auf die Umwelt hat. Der Geltungsbereich des Gesetzes erfasst Lebensmittel, Zutaten, Zusatzstoffe und Aromen:

- die selbst **gentechnisch veränderte Organismen (GVO, international: genetically modified organisms, GMO)** sind (z. B. Tomate) oder solche enthalten (z. B. probiotischer Joghurt mit gentechnisch veränderten Bakterien)
- die **aus GVO stammen oder daraus hergestellt** sind, und zwar unabhängig davon, ob der jeweilige GVO noch im Lebensmittel nachweisbar ist (z. B. Sojaöl oder Sojalecithin aus gentechnisch veränderten Pflanzen)
- die **mit gentechnisch veränderten Mikroorganismen produziert** werden – sofern diese Organismen noch im Lebensmittel vorhanden sind (Würzen aus gentechnisch veränderter Hefe)

Solche Stoffe müssen entsprechend als „**gentechnisch verändert**“ gekennzeichnet werden.

Nicht unter die Verordnung für gentechnisch veränderte Lebensmittel fallen hingegen Lebensmittel, Zutaten und Zusatzstoffe, die nicht aus, sondern lediglich mit Hilfe von gentechnisch veränderten Organismen hergestellt werden, ebenso Verarbeitungshilfsstoffe wie z. B. Enzyme. Ausgenommen ist damit beispielsweise das Fleisch oder die Milch von Tieren, die mit gentechnisch veränderten Futtermitteln gefüttert wurden oder auch Aromen, Zusatzstoffe und Vitamine, die mittels gentechnisch veränderter Organismen gewonnen wurden. Auch Käse, bei dessen Herstellung gentechnisches Lab verwendet wurde, fällt nicht unter die Verordnung und muss entsprechend auch nicht gekennzeichnet werden.

Literatur

Verwendete Literatur

- Hahn A, Ströhle A, Wolters M (2015) Ernährung – Physiologische Grundlagen, Prävention, Therapie, 3. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- Leitzmann C et al. (2009) Ernährung in Prävention und Therapie, 3. Aufl., Hippokrates, Stuttgart
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., medpharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart

Weiterführende Literatur

- American Society for Nutrition (ASN): <http://www.nutrition.org/>
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) et al. (2013) Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr, 4. Korr. Nachdruck, Umschau-Verlag, Frankfurt
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) e. V.: <http://www.dge.de/>
- Kapser H (2009) Ernährungsmedizin und Diätetik, 11. Aufl., Elsevier, München
- Rehner G, Daniel H (2010) Biochemie der Ernährung, 3. Aufl., Spektrum Verlag, Heidelberg
- The Nutrition Society: <http://www.nutrition society.org/>

Wasser

Andreas Hahn

2.1 Eigenschaften und Bedeutung

Wasser ist Grundlage allen Lebens. Der Aufbau des Wassermoleküls führt zu einigen physikalisch-chemischen Besonderheiten. Wasser besitzt eine **dipolare Struktur** und bildet hochgeordnete dreidimensionale Netzwerke (Cluster) aus, die von Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. Hieraus ergeben sich verschiedene ungewöhnliche Eigenschaften („Anomalien des Wassers“).

Auffallend ist zunächst der im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen sehr hohe **Siedepunkt** von 100 °C. Die Hydride der in der gleichen Hauptgruppe befindlichen Elemente Schwefel (Siedepunkt –61 °C), Selen (–41 °C) und Tellur (–2 °C) lassen theoretisch erwarten, dass Wasser bereits bei –80 °C sieden müsste. Durch die beschriebene Zusammenlagerung der Wassermoleküle erhöht sich dieser Wert allerdings enorm. Die zweite Anomalie ist die **Volumenvergrößerung** des Wassers beim Erstarren. Wasser besitzt seine größte Dichte bei 3,98 °C und dehnt sich bei niedrigeren Temperaturen, auch beim Übergang in den festen Zustand, wieder aus, wodurch gebildetes Eis auf der Oberfläche des Wassers verbleibt. Dies ist die Voraussetzung für das Leben in den Meeren.

Schließlich besitzt Wasser eine sehr **hohe spezifische Wärmekapazität** von 4,1867 kJ/kg K. Um die Temperatur von 1 kg Wasser um ein Grad zu erhöhen, werden somit 4,1867 kJ (= 1 kcal) benötigt. Wasser kann somit – verglichen mit anderen Flüssigkeiten – viel Energie aufnehmen bzw. abgeben, ohne dass es dabei zu einer deutlichen Temperaturveränderung kommt.

2.2 Biologische Bedeutung von Wasser

Wasser ist elementarer Bestandteil des Menschen und aller anderen Lebewesen. Es fungiert aufgrund seines dipolaren Charakters als **Lösungs-** und **Transportmittel** für polare und ionisierte Verbindungen und besitzt durch seine spezifischen Eigenschaften vielfältige weitere Funktionen in biologischen Systemen, beispielsweise als **Strukturbestandteil von Makromolekülen** wie Proteinen und Polysacchariden. Zudem dient Wasser als **Substrat enzymatischer Reaktionen** bzw. ist deren Endprodukt. Die hohe Wärmekapazität von Wasser führt dazu, dass die Verdunstung durch die Hautoberfläche mit einer erheblichen Wärmeabgabe verbunden ist und zur **Aufrechterhaltung der Körpertemperatur** beiträgt. Die Abgabe von Wasser und Wasserdampf stellt die einzige Möglichkeit dar, einer Überhitzung des Organismus entgegenzuwirken. Schließlich steht Wasser auch in enger Verbindung zum **Mineralstoff-** und **Säure-Basen-Haushalt**.

Der Körper eines **Erwachsenen** besteht zu ca. **60 % aus Wasser**. Die einzelnen Gewebe und Organe enthalten unterschiedlich hohe Wasseranteile, z. B. der Muskel ca. 75–80 % und das Fettgewebe 10–15 %. Außerdem ist der Wassergehalt eines Menschen abhängig von Alter, Körpergewicht und Geschlecht. Bei Säuglingen liegt er bei 75 %, im Erwachsenenalter bei ca. 60 %. Im Alter sinkt der Wasseranteil auf 50 %. Frauen weisen aufgrund des höheren Körperfettgehalts grundsätzlich einen etwas niedrigeren Wassergehalt auf als Männer. Wegen der elementaren Bedeutung von Wasser führt bereits ein Absinken des Körperwassergehaltes um etwa 0,5 % zu Durst, bei einem Verlust von 10 % treten schwerwiegende Störungen der Herz-Kreislauffunktionen sowie geistige Eintrübungen auf, ein Verlust von mehr als 15–20 % führt zum Tode. Entsprechend ist der Mensch zwar in der Lage, über mehrere Wochen auf die meisten Nährstoffe zu verzichten, ein Überleben ohne Wasser ist hingegen nur für wenige Tage möglich. Um eine ausgeglichene **Wasserbilanz** aufrechtzuerhalten, wird Erwachsenen eine tägliche Wasserzufuhr von mindestens 35 mL pro kg Körpergewicht empfohlen. Bei einer

■ **Tab. 2.1** Durchschnittliche a_w -Werte ausgewählter Lebensmittel

Lebensmittel	a_w -Wert
Getreidemehl	0,75
Honig	0,75
Salami	0,78
geräucherter Schinken	0,84
gesättigte Saccharoselösung	0,86
Hartkäse	0,92
Leberwurst	0,96

75 kg schweren Person entspricht dies rund 2,6 L. Die Aufnahme von Wasser erfolgt einerseits in Form von **Getränken** (im Mittel ca. 1300 mL/d), daneben in stark variierenden Mengen durch **feste Lebensmittel** (ca. 800–1000 mL). Zur Aufrechterhaltung der Wasserbilanz trägt zudem das bei der mitochondrialen Oxidation der Nährstoffe gebildete Wasser bei (sog. **Oxidationswasser**). Im Mittel werden bei einer gemischten Kost ca. 33 mL Wasser pro 420 kJ (100 kcal) gebildet, insgesamt täglich etwa 300–400 mL. Der menschliche Dünndarm ist in der Lage, pro Tag ca. 10 Liter Wasser aufzunehmen und absorbiert das mit der Nahrung aufgenommene Wasser daher im Normalfall praktisch vollständig. Die **obligaten Wasserverluste** ergeben sich durch die Ausscheidung über Nieren (Lösungsmittel für harnpflichtige Substanzen), Darm, Haut und Lunge. Die Regulation des Wasserhaushalts erfolgt auf der Ebene der Ausscheidung. Verschiedene hormonelle Systeme sorgen dafür, dass die Wasserabgabe über die Nieren an den aktuellen Bedarf angepasst wird. Sie steht in enger Verbindung mit der Aufrechterhaltung des Elektrolythaushalts und zielt darauf ab, konstante Volumina und osmotische Drücke sicherzustellen. Verschiedene Lebensphasen (z. B. bei Säuglingen, Schwangeren und Stillenden) sowie zahlreiche Erkrankungen (z. B. Fieber, Diarrhoe, Erbrechen) gehen mit einem erhöhten Flüssigkeitsbedarf bezogen auf die Körpermasse einher. In bestimmten Situationen, besonders bei dialysepflichtigen Nierenerkrankungen, kann auch eine Beschränkung der Wasseraufnahme notwendig sein.

2.3 Wasser in Lebensmitteln

Der **Wassergehalt** von Lebensmitteln ist sehr variabel (■ Tab. 2.1). Er hängt u. a. ab von Art, Herkunft, Alter, Reifezustand und eingesetzten Verarbeitungstechnologien. So weisen die meisten Obst- und Gemüsearten 70 bis mehr als 90 % Wasser auf und Fleisch etwa 60 bis 75 %. In Brot- und Backwaren liegt der Wassergehalt deutlich niedriger und bewegt sich in einem Bereich von ca. 6 % (Knäckebrot) bis 45 % Roggenvollkornbrot. In Fetten und Ölen kann der Wassergehalt gegen Null tendieren. Der Wassergehalt eines Lebensmittels bestimmt, durch Wechselwirkung mit Makromolekülen, wesentlich dessen rheologische Eigenschaften, insbesondere aber den mikrobiellen Verderb.

Wasser liegt in Lebensmitteln teilweise in freier Form und teils gebunden vor. Die **Wasserbindung** erfolgt dabei zunächst rein adsorptiv an den Oberflächen der Lebensmittelinhaltsstoffe. Da allerdings die aus der physikalischen Chemie bekannten Adsorptionsgleichungen

(z. B. „BET-Gleichung“, nach Brunauer, Emmelt und Teller) nur bedingt anwendbar sind, wird deutlich, dass neben der **Adsorption** weitere Kräfte wirksam sind. Von wesentlicher Bedeutung ist dabei vor allem der **Kapillardruck**, der zu einer festeren Bindung des Wassers in den feinen Kapillaren von Lebensmitteln führt. Die Eigenschaft des Wassers, in Lebensmitteln in unterschiedlicher Form vorzuliegen, wird auch an anderer Stelle deutlich. So zeigen Gefrierversuche, dass nicht das gesamte in einem Lebensmittel enthaltene Wasser gefrierbar ist. Dies deutet auf seine mehr oder weniger feste Bindung an Lebensmittelbestandteile wie Proteine hin. Die gleiche Schlussfolgerung ergibt sich daraus, dass getrocknete Lebensmittel teilweise nur ungenügend rehydriert werden können. Der vorige Wasserentzug muss in diesen Fällen zu Strukturveränderungen im Inneren des Lebensmittels geführt haben, so dass anschließend nicht mehr die gleiche Menge an Wasser aufgenommen werden kann.

In Lebensmitteln gebundenes Wasser weist einen niedrigeren Dampfdruck auf als freies Wasser. Je stärker das Wasser gebunden ist, desto niedriger ist sein Dampfdruck und umso geringer ist seine Verfügbarkeit. Dieser Aspekt ist von zentraler Bedeutung für das Wachstum von Mikroorganismen, deren Vermehrung nur dann möglich ist, wenn ihnen freies Wasser zur Verfügung steht. Für die Haltbarkeit eines Lebensmittels ist somit nicht dessen Gesamtwassergehalt ausschlaggebend, sondern das nicht gebundene Wasser. Als Maß für dieses nicht gebundene Wasser dient die **Wasseraktivität** (**a_w -Wert**: activity of water). Sie errechnet sich als Quotient aus dem Wasserdampfpartialdruck p im Lebensmittel und dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei gleicher Temperatur (Dampfdruck p_0):

$$a_w = \frac{p}{p_0}$$

Der a_w -Wert beträgt somit maximal 1 und beschreibt demzufolge das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck des Lebensmittels oder dem Dampfdruck einer „Lebensmittellösung“ und dem Dampfdruck des Lösungsmittels Wasser. Die Messung des a_w -Wertes erfolgt nach dem Prinzip des Hygrometers.

Prinzip des Hygrometers

Wird eine Lebensmittelprobe in einen hermetisch abgeschlossenen Raum gebracht, so äquilibrieren sich die Feuchte der Raumatmosphäre und die Feuchte des Lebensmittels. Die sich ergebende relative Feuchte der Atmosphäre (auch Relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, RGF in %, bei gegebener Temperatur) entspricht dem 100fachen des a_w -Wertes.

Die Beziehungen zwischen dem Wassergehalt eines Lebensmittels und der Wasseraktivität können durch sog. **Sorptionsisothermen** dargestellt werden. Diese Kurven zeigen für jedes Lebensmittel einen charakteristischen Verlauf, der sich dadurch ergibt, dass Wasser in Abhängigkeit von der Lebensmittelstruktur und der Lebensmittelinhaltsstoffe mit unterschiedlicher Intensität an das jeweilige Lebensmittel gebunden wird. So weisen getrocknete Früchte mit einem Wassergehalt von 17 % einen a_w -Wert von nur 0,64 auf, während Muskelfleisch mit dem gleichen Wassergehalt einen a_w -Wert von 0,90 zeigt. Dies bedeutet, dass vom Wassergehalt eines Lebensmittels nicht unmittelbar auf dessen a_w -Wert und damit auf die mikrobielle Anfälligkeit geschlossen werden kann.

■ Tabelle 2.1 zeigt die durchschnittlichen a_w -Werte einiger Lebensmittel. Erzeugnisse mit einem a_w -Wert von 0,1–0,6 werden als **trocken**, solche mit einem Wert zwischen 0,6 und 0,85

■ Tab. 2.2 Minimal notwendige a_w -Werte für Wachstum und Toxinbildung ausgewählter Mikroorganismen

Mikroorganismus	Minimaler a_w -Wert für Wachstum	Toxinbildung
Bakterien		
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,86	0,87 (Enterotoxin A)
		0,97 (Enterotoxin B)
<i>Salmonella spp.</i>	0,92	
<i>Clostridium botulinum</i>	0,93	0,94
Schimmelpilze		
<i>Aspergillus flavus</i>	0,78	0,84 (Aflatoxine)
<i>Aspergillus ochraceus</i>	0,77	0,85 (Ochratoxine)
<i>Penicillium patulum</i>	0,84	0,95
Quelle: Beuchat (1981)		

als **halbfeucht** und solche mit einem Wert von 0,85–1,0 als **wasserreich** bezeichnet. Die Wasseraktivität von Lebensmitteln kann durch verschiedene technologische Verfahren reduziert werden, besonders durch einen Wasserentzug (Trocknung) und durch den Zusatz löslicher Substanzen (Salz, Zucker, Glycerin).

Der **Wasserbedarf von Mikroorganismen** variiert stark. Einige Lebensmittelverderber sind extrem resistent gegen niedrige a_w -Werte (**xerophile Mikroorganismen**), andere benötigen erhebliche Wassermengen. ■ Tabelle 2.2 zeigt die minimal notwendigen Wasseraktivitäten für das Wachstum und die Toxinbildung ausgewählter Mikroorganismen.

Literatur

Verwendete Literatur

Beuchat LR (1981) Microbial stabilities as affected by water activity. Cereal Foods World 26: 345–349

Weiterführende Literatur

Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Aufl., Springer, Berlin

Ternes W (2008) Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung, 3. Aufl., Behrs Verlag, Hamburg

Vitamine

Andreas Hahn

3.1 Definition und Historie

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde erkannt, dass für die Aufrechterhaltung der normalen Körperfunktionen neben den Makronährstoffen weitere Nahrungsbestandteile erforderlich sind. Als Erstem gelang dieser Nachweis dem holländischen Hygieniker und Tropenarzt Christiaan Eijkman (Nobelpreis 1929) bei seinen Experimenten auf der indonesischen Insel Java. Er konnte zunächst an Hühnern zeigen, dass die dort seit langem bekannte und weit verbreitete Krankheit **Beri-Beri**, eine schwerwiegende und zum Tode führende Erkrankung mit Polyneuropathien und Schäden des Herz-Kreislauf-Systems, auf den Verzehr von poliertem Reis zurückgeht und durch Gabe von Reiskleie geheilt werden kann. Der Anti-Beri-Beri-Faktor oder **Aneurin** genannte Stoff der Reiskleie wurde 1912 von Casimir Funk isoliert und erwies sich als stickstoffhaltige Verbindung. Dies führte zu der Annahme, dass es sich bei allen Substanzen dieser neuen Nährstoffklasse um für das Leben (*vita*) notwendige Amine handelt. Die Entdeckung weiterer Vitamine und die Aufklärung ihrer Strukturen zeigten jedoch, dass Vitamine in chemischer Hinsicht eine sehr heterogene Substanzgruppe darstellen und keineswegs durch das Vorhandensein einer Aminogruppe charakterisiert sind. Auch wenn die im Laufe der Entdeckung der Vitamine eingeführte Bezeichnung mit Großbuchstaben und Indizes aus heutiger Sicht willkürlich und bedeutungslos ist, wird sie in der Praxis nach wie vor verwendet.

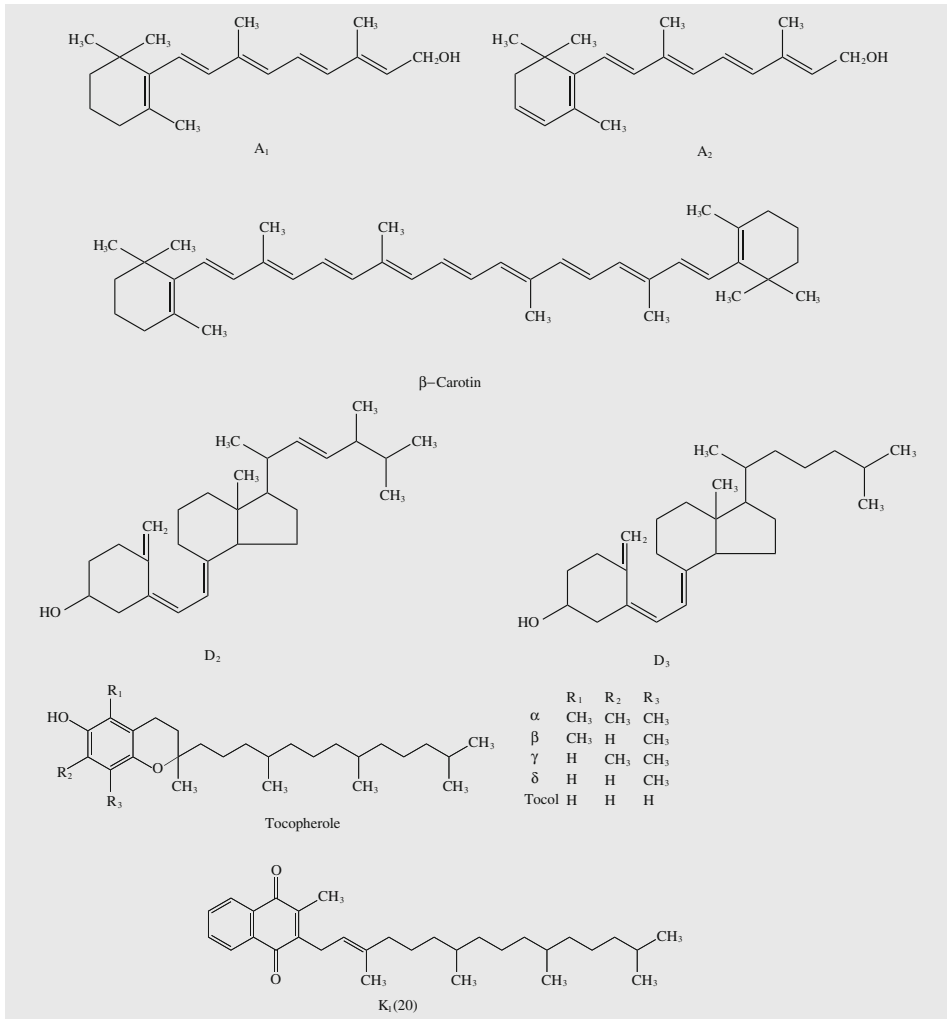
Nach der heute allgemein akzeptierten Definition sind Vitamine organische Verbindungen, die vom menschlichen bzw. tierischen Organismus für die Aufrechterhaltung der Körperfunktionen und die Gesundheit benötigt, aber nicht oder nicht in ausreichender Menge selbst synthetisiert werden können. Sie sind damit essenziell und müssen mit der Nahrung zugeführt werden. Anders als essenzielle Aminosäuren und essenzielle Fettsäuren, auf die die vorgenannte Definition ebenfalls zutrifft, ist der Bedarf an Vitaminen sehr gering (Mikro- bis Milligrammbereich). Die Aufnahme von Vitaminen mit Lebensmitteln erfolgt im Wesentlichen in präformierter Form. In Einzelfällen (bei Retinol, Calciferol und Niacin) ist der menschliche Organismus in der Lage, Vitamine aus entsprechenden Vorstufen der Nahrung, den Provitaminen, zu bilden. Die Fähigkeit zur Synthese von Vitaminen ist auf Pflanzen und Mikroorganismen beschränkt. Mensch und Tier sind hingegen darauf angewiesen, die Stoffe mit der Nahrung aufzunehmen. Allerdings bestehen speziesspezifische Ausnahmen. So besitzt **Vitamin C** nur für Menschen, Primaten, Meerschweinchen und einige Vögel Vitamincharakter, während alle anderen Spezies zur dessen Bildung aus Glucose fähig sind. Möglicherweise ist beim Menschen die Fähigkeit zur Eigensynthese von Vitamin C im Verlauf der Evolution durch Mutationen verloren gegangen.

Im Gegensatz zu den Hauptnährstoffen dienen Vitamine dem Organismus weder als Energielieferanten noch als Bauelemente für Gewebe und Organe. Auch hierdurch unterscheiden sie sich von essenziellen Fett- und Aminosäuren. Nach traditionellem Verständnis wirken Vitamine primär katalytisch als **Coenzyme** oder steuernd als **hormonähnliche Substanzen**. Aus heutiger Sicht besitzen sie allerdings weitaus mehr Wirkungen, die mit einer Vielzahl weiterer Wirkmechanismen einhergehen. So sind Vitamine auch an Biotransformations- und Detoxifikationsreaktionen beteiligt, fungieren als Bestandteil antioxidativer Mechanismen und beeinflussen Signaltransduktion sowie Genexpression.

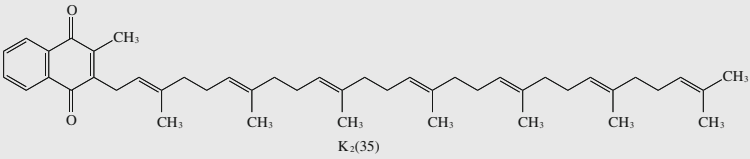
Insgesamt werden 13 Vitamine unterschieden. Die Zuordnung einiger Stoffe wie **Pangamsäure** („Vitamin B₁₅“), **Orotsäure** („Vitamin B₁₃“) oder **Flavonoide** („Vitamin P“) zu den Vitaminen entbehrt einer wissenschaftlichen Grundlage. Auch **Coenzym Q**, **Cholin**, **α -Liponsäure** sowie **L-Carnitin** besitzen keinen Vitamincharakter, können aber teilweise als vitaminähnliche Substanzen (**Vitainoide**) angesehen werden, da die körpereigene Synthese in bestimmten Stoffwechselsituationen unzureichend sein kann.

3.2 Einteilung

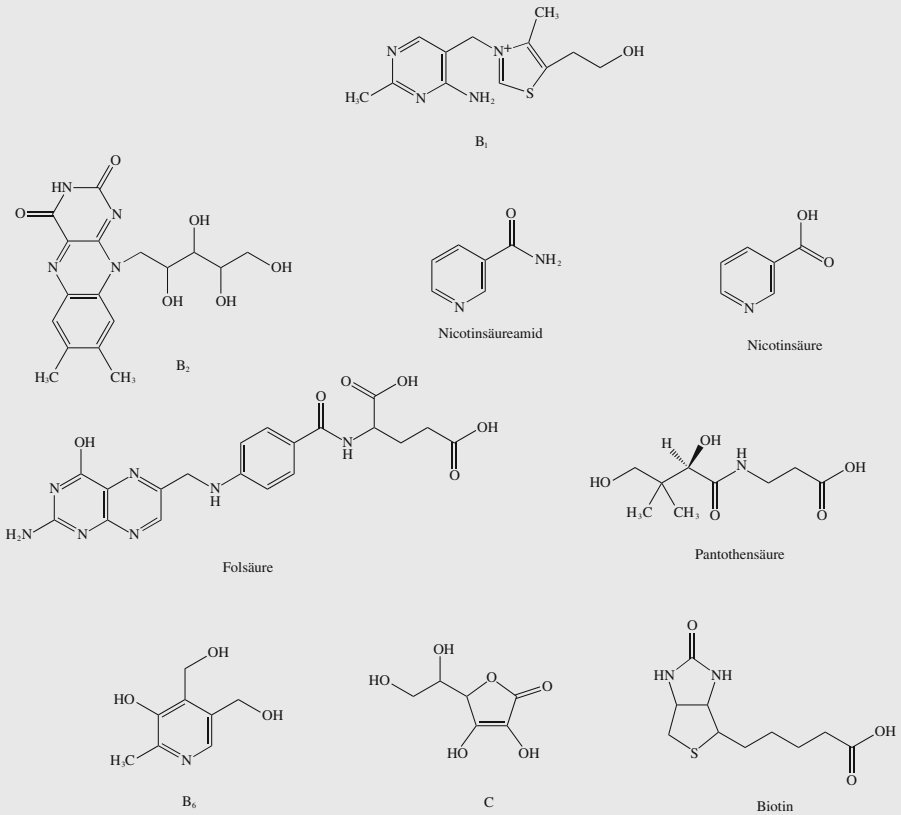
Da Vitamine chemisch den unterschiedlichsten Stoffklassen angehören, sind sie nicht durch ihre chemische Struktur, sondern durch ihre Wirkung definiert. Daher können sie sich im Stoffwechsel nicht gegenseitig ersetzen. Im Allgemeinen werden Vitamine in fett- und wasserlösliche Verbindungen unterteilt, da sich viele biologische Eigenschaften mit dem Löslichkeitsverhalten erklären lassen, so z. B. Absorption, Transport, Speicherung und Ausscheidung. Die Strukturformeln der wichtigsten fettlöslichen Vitamine finden sich in ■ Abb. 3.1, die der wichtigsten wasserlöslichen Vitamine in ■ Abb. 3.2.



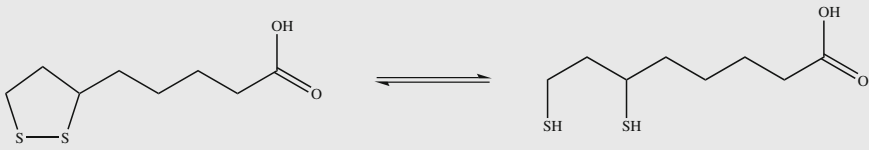
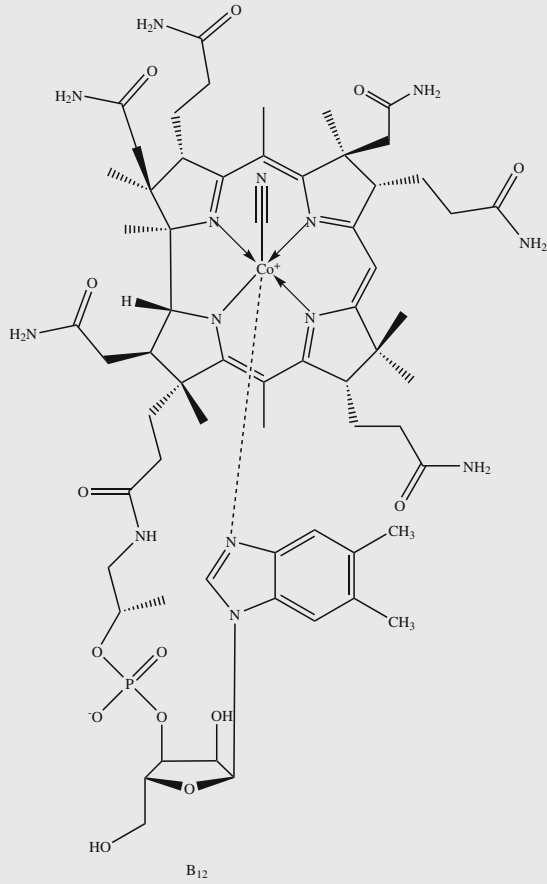
■ Abb. 3.1 Strukturformeln der wichtigsten fettlöslichen Vitamine



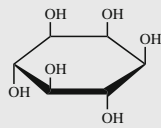
■ Abb. 3.1 (Fortsetzung)



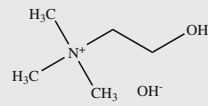
■ Abb. 3.2 Strukturformeln der wichtigsten wasserlöslichen Vitamine sowie Liponsäure, meso-Inosit und Cholin



Liponsäure



meso-Inosit



Cholin

■ Abb. 3.2 (Fortsetzung)

Für **wasserlösliche Vitamine** existieren, mit Ausnahme des **Cobalamins (Vitamin B₁₂)**, keine echten Speicher. Liegt ihre Aufnahme über dem tatsächlichen Bedarf, wird der Überschuss zu einem großen Teil über Harn und Fäzes eliminiert. Bei dieser Sichtweise wird allerdings die mögliche präventive Bedeutung höherer Dosierungen bestimmter Vitamine wie z. B. Vitamin C nicht berücksichtigt.

Im Gegensatz dazu ergibt sich bei **fettlöslichen Vitaminen** eine z. T. erhebliche Speicherung in Leber und Fettgewebe. Zudem ist die Ausscheidungskapazität relativ gering. So kann vor allem eine überhöhte Zufuhr der Vitamine A und D zu unerwünschten Wirkungen (**Hypervitaminosen**) führen, wenngleich dies bei üblicher Ernährung, mit Ausnahme von Vitamin A in der Schwangerschaft, ohne Bedeutung ist.

3.3 Vorkommen und Stabilität

Eine Übersicht zum Vorkommen und zu den Funktionen der einzelnen Vitamine findet sich in ■ Tab. 3.1. Während einige Vitamine weit verbreitet auftreten, finden sich andere Stoffe nur in vergleichsweise wenigen Lebensmitteln. Eine Besonderheit stellt **Cobalamin (Vitamin B₁₂)** dar, das ausschließlich von Mikroorganismen gebildet wird und damit in pflanzlichen Lebensmitteln nicht vorkommt. Geringe Gehalte finden sich in fermentierten pflanzlichen Produkten wie beispielsweise Sauerkraut. Diese sind allerdings nicht ausreichend, um die Versorgung des Menschen mit Cobalamin sicherzustellen. Grundsätzlich unterliegen die **Vitamingehalte von Lebensmitteln** zahlreichen Einflussfaktoren (z. B. Sorte, Anbauggebiet, Reifegrad, Lagerungsdauer und -bedingungen, Haltungs- und Fütterungsart, Verarbeitungsprozessen). Zudem treten teils erhebliche Lagerungs- und Zubereitungsverluste auf, so dass die in Nährwerttabellen ausgewiesenen Vitaminmengen nur grobe Anhaltspunkte für die Beurteilung des tatsächlichen Vitamingehalts liefern.

Innerhalb einer Gruppe von Vitaminen findet sich eine wechselnde Zahl von Verbindungen mit der gleichen qualitativen, aber Variationen in der quantitativen Wirkung. Diese, einer Vitamingruppe zugehörigen, Verbindungen werden als **Vitamere** bezeichnet. Um die unterschiedliche Bioaktivität der jeweiligen Vitamere zu erfassen und vergleichbar zu machen, werden die Vitamingehalte bei einigen Vitaminen (A, E, Niacin und Folat) umgerechnet und in Äquivalenten angegeben. Die Angabe der früher gebräuchlichen **Internationalen Einheiten (I.E.)** ist inzwischen überholt, aber bei Vitamin A, D und E weiterhin zu finden. **Antivitamine** sind Stoffe, die eine vitaminantagonistische Wirkung aufweisen. Im engeren Sinne werden darunter Substanzen verstanden, die eine dem jeweiligen Vitamin ähnliche Struktur aufweisen und mit diesem im Stoffwechsel unmittelbar in Konkurrenz treten (z. B. **Methotrexat** und **Folsäure**, **Warfarin** und **Vitamin K**). Antivitamine im weiteren Sinne beeinflussen beispielsweise Absorption oder Stoffwechsel von Vitaminen (**Avidin** aus Hühnereiklar und **Biotin**), blockieren deren funktionelle Gruppe (**Cycloserin** und **Pyridoxin**) oder führen zu deren Abbau (Thiaminasen aus einigen Fischen und **Thiamin**).

Der Beitrag, den die Mikroorganismen der Darmbiota zur Deckung des Vitaminbedarfs leisten, ist aus heutiger Sicht, mit Ausnahme von Vitamin K, sehr gering. Zwar sind verschiedene Bakterien zur Synthese bestimmter Vitamine fähig, die Möglichkeiten der Freisetzung aus der Zelle und auch die der Absorption aus dem Kolon sind aber außerordentlich gering. Demgegenüber spielt die Aufnahme von Vitaminen aus **Nährstoffsupplementen** eine erhebliche Rolle. Nach Daten der Nationalen Verzehrsstudie II verwenden 28 % der Deutschen im Alter von 18–80 Jahren regelmäßig solche Produkte, wobei Frauen deutlich häufiger hierauf zurück-

■ **Tab. 3.1** Vorkommen und Bedeutung von Vitaminen

Vitamin	Wichtige Nahrungsquellen	Funktionen (vereinfacht)	Mögliche Folgen einer suboptimalen Versorgung bzw. eines Mangels
<i>Fettlösliche Vitamine</i>			
Retinol (Vitamin A)	Leber, Butter, Eigelb, Milch, Käse	Sehprozess, Wachstums-, Entwicklungs- und Differenzierungsprozesse, Aufbau von Haut und Schleimhäuten, Immunregulation	Verzögerte Anpassung des Auges an Hell und Dunkel bis zur Nachtblindheit, Erblindung, Keratinisierung von Epithelgeweben, Störungen des Knochenwachstums, Missbildungen
Calciferol (Vitamin D)	Lebertran, Sardinen, Hering, sowie körpereigene Bildung unter Einwirkung von Sonnenlicht	Regulation des Calciumhaushaltes, Ermöglichung der intestinalen Aufnahme von Calcium, Beeinflussung von Knochenmineralisation und -resorption, immunregulatorische und antiproliferative Effekte	Eingeschränkte Knochengesundheit, erhöhtes Risiko für kardiovaskuläre Erkrankungen und Carcinome?
Tocopherol (Vitamin E)	Pflanzliche Öle aus Früchten (Erdnussöl, Olivenöl) und Samenöle (Weizenkeimöl, Sonnenblumenöl), Nüsse	Bedeutsamstes fettlösliches Antioxidans, Stabilisierung und Schutz der Zellmembranen, Oxidationsschutz für Lipoproteine, Hemmung redoxsensitiver Transkriptionsfaktoren und dadurch antiinflammatorische Effekte	Herabgesetzte antioxidative Abwehr, erhöhtes kardiovaskuläres Risiko, Hämolyse
Phyllochinon (Vitamin K)	Grüne Pflanzen (z. B. Spinat, Brokkoli, Grünkohl), Rindfleisch, Hühnerfleisch	Synthese von Gerinnungsfaktoren, Bildung von Osteocalcin (Knochenmineralisierung), Signaltransduktion und Regulation von Wachstumsprozessen	Veränderte Blutgerinnung, möglicherweise erhöhtes Osteoporoserisiko
<i>Wasserlösliche Vitamine</i>			
Thiamin (Vitamin B ₁)	Vollkornprodukte, Hülsenfrüchte, Innereien, Schweinefleisch	Coenzym im Stoffwechsel von Kohlenhydraten und einigen Aminosäuren, Energiewechsel, Nervenerregung und Reizweiterleitung	Eingeschränkte Konzentrationsfähigkeit, Müdigkeit, verminderte Muskelkraft, Störungen im Kohlenhydratstoffwechsel, kardiovaskuläre und neurologische Störungen
Riboflavin (Vitamin B ₂)	Milch und Milchprodukte, Fleisch, Innereien, Eier	Coenzym im Stoffwechsel von Kohlenhydraten und Lipiden, Beteiligung am Energiewechsel, Detoxifikation, antioxidative Abwehr	Veränderungen an Haut und Schleimhäuten, vor allem im Bereich der Mundwinkel, Fremdkörpergefühl im Auge, erhöhtes Risiko für Katarakt?

Quelle: Hahn (2009)

Tab. 3.1 (Fortsetzung)

Vitamin	Wichtige Nahrungsquellen	Funktionen (vereinfacht)	Mögliche Folgen einer suboptimalen Versorgung bzw. eines Mangels
Pyridoxin (Vitamin B ₆)	Fleisch, Fisch, Vollkornprodukte, Hülsenfrüchte	Coenzym im Stoffwechsel von Aminosäuren, Bildung von Neurotransmittern, Hämoglobinsynthese, Abbau von Homocystein, Modulation der Wirkung von Steroidhormonen	Verminderte Konzentration, verschlechterte Stimmungslage, weitere neurologische Störungen. Anämie, erhöhtes kardiovaskuläres Risiko
Folat (Vitamin B ₉)	Grüne Blattgemüse, Leber, Weizenkeime, Sojabohnen	Bildung der Erbsubstanz, normale Zellteilung und Blutbildung, gemeinsam mit Vitamin B ₆ und Vitamin B ₁₂ Abbau von Homocystein (Erhaltung gesunder Blutgefäße), Stoffwechsel von Aminosäuren	Veränderungen des Blutbildes und der Schleimhäute, Blutspiegel an Homocystein nicht im für die langfristige Gefäßgesundheit wünschenswerten Bereich
Cobalamin (Vitamin B ₁₂)	Fisch, Fleisch, Eier, Milchprodukte, nicht in pflanzlichen Lebensmitteln, Spuren in Sauerkraut	Coenzym im Stoffwechsel von Homocystein, ungeradzahligen Fettsäuren und verzweigtkettigen Aminosäuren, enge funktionelle Verbindung mit Folat	Anämie (durch indirekten Mangel an Folat), Schleimhautveränderungen, neurologische Symptome (beginnend mit Konzentrationsstörungen bis hin zu Reflexstörungen und Muskellähmungen bei schwerem Mangel)

Quelle: Hahn (2009)

greifen als Männer. Gleichermaßen bedeutsam kann der Verzehr angereicherter Lebensmittel sein, z. B. Multivitaminsäfte.

3.4 Ernährung physiologische Bedeutung

Wurde die primäre Aufgabe der Ernährung bis in die 1980er Jahre vorwiegend darin gesehen, Mangelerscheinungen zu vermeiden, so stehen heute die optimierte Funktion und die langfristige Gesunderhaltung des Organismus im Fokus des ernährungswissenschaftlichen Interesses (vgl. ► Kap. 1). Entsprechend hat sich auch das Bild von der Funktion der Vitamine gewandelt. Lange Zeit stand, durch die Entdeckungsgeschichte der Vitamine historisch erklärbar, die Frage im Vordergrund, welche Dosen an Vitaminen für das (Über-)Leben und die Vermeidung von Mangelerscheinungen notwendig sind. Inzwischen ist der Blick vor allem darauf gerichtet, deren mögliche präventive und auch therapeutische Wirkungen zu nutzen. So ist beispielsweise **Vitamin E** aus heutiger Sicht nicht nur das physiologisch bedeutsamste lipophile Antioxidans. Die dem Vitamin E-Molekül immanenten antioxidativen Eigenschaften beeinflussen ebenso redoxsensitive Signalkaskaden in der Zelle. Dadurch wird beispielsweise die Expression von Proteinen unterdrückt, die bei radikalinduzierten Entzündungsprozessen gebildet werden.

3.5 Versorgungssituation und Mangelerkrankungen

In den Industrieländern stellt die Vitaminversorgung insgesamt kein grundsätzliches Problem mehr dar. In Anbetracht des ganzjährig zur Verfügung stehenden (überreichlichen) Angebots an Lebensmitteln wäre es für die gesunde Durchschnittsbevölkerung ohne weiteres möglich, eine ausreichende Zufuhr aller Vitamine sicherzustellen. Unzutreffend ist deshalb die gelegentlich zu hörende Behauptung, die derzeitigen Lebensmittel seien „an Nährstoffen verarmt“. Wissenschaftliche Belege hierfür liegen nicht vor. Allerdings führt die ungünstige Lebensmittelauswahl häufig dazu, dass sich nicht für alle Vitamine (wie auch andere Nährstoffe) die aus ernährungswissenschaftlicher Sicht erwünschte Zufuhr ergibt.

Auf Bevölkerungsebene wird die **Versorgungssituation** häufig anhand eines Vergleichs der von den wissenschaftlichen Fachgesellschaften (in Deutschland: DGE) empfohlenen Zufuhr mit der tatsächlich ermittelten Aufnahme beurteilt. Informationen hierzu liefern die Ergebnisse der 2007 abgeschlossenen Nationalen Verzehrsstudie II, einer bundesweiten Befragung zur Ernährung von Jugendlichen und Erwachsene (NVS II, 2008). Nach den dort erhobenen Daten liegt die mittlere Zufuhr (Median) bei den meisten Vitaminen im Bereich der jeweils empfohlenen Menge. Ausnahmen bilden **Folat** sowie **Vitamin D**. In beiden Fällen ergibt sich eine Aufnahme deutlich unterhalb der Empfehlungen, so dass beide als **kritische Vitamine** angesehen werden. Insgesamt aber scheint die Bevölkerung gut mit Vitaminen versorgt zu sein. Eine genauere Betrachtung (■ Tab. 3.2) verdeutlicht allerdings, dass auch abgesehen von Folat und Vitamin D nicht immer mit einer im Einzelfall adäquaten Versorgung gerechnet werden kann.

Immerhin 20–50 % der Bevölkerung zwischen 14 und 80 Jahren erreichen auch bei Vitamin E, C, B₁ und B₂ nicht die Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. In diesem Zusammenhang kommt es häufig zu einer Fehlinterpretation derartiger Resultate: Eine unterhalb der Empfehlung liegende Aufnahme eines Vitamins ist für den einzelnen Menschen nicht gleichbedeutend mit einem Mangel. Es muss daher deutlich zwischen den Empfehlungen für die Nährstoffzufuhr einerseits und dem individuellen **Nährstoffbedarf** andererseits unterschieden werden. Empfehlungen für die Nährstoffzufuhr liegen höher als der durchschnittliche Nährstoffbedarf und sind so konzipiert, dass die empfohlene Zufuhr eines Nährstoffs den Bedarf von fast allen Personen innerhalb einer Bevölkerungsgruppe abdeckt. Soll-Ist-Vergleiche erlauben für eine Einzelperson daher kaum eine Aussage zur Vitaminversorgung. Diese lässt sich nur anhand klinisch-biochemischer Parameter erheben, die für das jeweilige Vitamin geeignet sind. Dies können je nach Substanz beispielsweise Plasmaspiegel des betreffenden Stoffes oder seiner Metaboliten oder die Aktivität vitaminabhängiger Enzyme sein.

Vitaminmangelerkrankungen beruhen auf unterschiedlichen Ursachen. Neben einer unzureichenden alimentären Zufuhr (z. B. Vitamin B₁₂ bei veganen Ernährungsformen) sind hierfür u. a. Verwertungsstörungen durch Erkrankungen des Gastrointestinaltraktes verantwortlich. Grund für eine unzureichende Versorgung sind vor allem aber ein erhöhter Bedarf, wie er sich in bestimmten Lebenssituationen (z. B. Schwangerschaft und Stillzeit), oder durch verschiedene Erkrankungen sowie die Einnahme bestimmter Arzneimittel ergibt (z. B. Antiepileptika und Vitamin D-Versorgung). In diesen Fällen kann eine über den Referenzwerten für die Nährstoffzufuhr liegende Aufnahme an Vitaminen notwendig werden, da die Zufuhrempfehlungen grundsätzlich für Gesunde ohne besondere Belastungen konzipiert sind und physiologische Extremsituationen sowie pathologische Veränderungen nicht berücksichtigen.

Jeder Vitaminmangel durchläuft eine charakteristische Abfolge von Mangelstadien, die sich anhand unterschiedlicher biochemischer und klinischer Veränderungen charakterisieren lassen. Die Anfangsstadien sind durch eine Abnahme der Körperbestände gekennzeichnet. Zeitlich etwas

■ Tab. 3.2 Durchschnittliche Vitaminzufuhr in Deutschland im Vergleich zu den Referenzwerten

Vitamin	Referenzwerte (m/w) für die tägliche Zufuhr (Altersgruppe 25 bis unter 51 Jahre)	Prozentualer Anteil der Bevölkerung (m/w) im Alter von 14–80 Jahren, der die empfohlene Zufuhr nicht erreicht ⁵
Vitamin A	1,0/0,8 mg Retinol-Äquivalente ¹	14,8/10,3
Vitamin D	20/20 µg ²	82,2/91,2 ⁶
Vitamin E	14/12 mg Tocopherol-Äquivalente	48,4/48,7
Vitamin B ₁	1,2/1,0 mg	21,2/32,0
Vitamin B ₂	1,4/1,1 mg	20,0/26,3 ⁶
Niacin	15/12 mg ³	1,2/1,8 ⁶
Vitamin B ₆	1,4/1,1 mg	12,3/12,8 ⁶
Folat	300/300 µg Folat-Äquivalente ⁴	79,0/85,8 ⁶
Vitamin B ₁₂	3/3 µg	8,2/26,1
Vitamin C	110/95 mg	31,9/29,3 ⁶

¹ 1 mg Retinol-Äquivalent $\triangleq$ 1 mg Retinol $\triangleq$ 6 mg all-trans- β -Carotin $\triangleq$ 12 mg andere Provitamin A-Carotinoide $\triangleq$ 1,15 mg all-trans-Retinylnacetat $\triangleq$ 1,83 mg all-trans-Retinylnpalmitat

² 1 µg $\triangleq$ 40 I. E.

³ 1 mg Niacin-Äquivalent $\triangleq$ 60 mg Tryptophan

⁴ 1 µg Folat-Äquivalent $\triangleq$ 1 µg Nahrungsfolat $\triangleq$ 0,5 µg synthetische Folsäure (Pteroylmonoglutaminsäure)

⁵ Durchschnittswert über die gesamte untersuchte Gruppe; innerhalb der verschiedenen Altersgruppen schwankt dieser Anteil teilweise erheblich

⁶ Bezogen auf die zum Zeitpunkt der Erhebung gültigen Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. Diese wurden bei Vitamin D, Vitamin B2 (nur für die Frauen), Niacin, Vitamin B6 und Folat zwischenzeitlich dem aktuellen Erkenntnisstand angepasst. Entsprechend ist die Prävalenz einer unzureichenden Zufuhr bei Vitamin D inzwischen höher, bei Folat etwas niedriger.

(m/w) (männlich/weiblich)

Quelle: Hahn (2009), ergänzt

versetzt nehmen die Ausscheidung der betroffenen Vitamine bzw. deren Stoffwechselprodukte ab (**prälatenter Mangel**). Persistiert der Vitaminmangel, treten erste biochemische Veränderungen auf. Dieses Stadium (**latenter Vitaminmangel**) ist u. a. durch eine verminderte Aktivität von Enzymen gekennzeichnet, die von Vitaminen abgeleitete Coenzyme nutzen (► Kap. 5). Hierdurch kommt es zu ersten Stoffwechselveränderungen mit unspezifischen Symptomen wie Müdigkeit, Leistungsschwäche und Einschränkungen der Immunabwehr. Mit fortschreitender Dauer der Unterversorgung treten spezifische Symptome auf, die für das jeweilige Vitamin charakteristisch sind (**manifeste Vitaminmangel**). Beim völligen Fehlen des Vitamins über einen längeren Zeitraum (**Avitaminose**) werden schwere anatomisch-morphologische Veränderungen beobachtet, die zunächst reversibel, später irreversibel sind und zum Tode führen. Derartige Mangelsymptome sind in den westlichen Industrienationen, von einigen Extremfällen (z. B. bei schwerem Alkoholabusus) abgesehen, ohne praktische Bedeutung. Biochemisch erkennbare Versorgungsdefizite sowie leichtere Mangelzustände treten hingegen immer wieder auf, werden oftmals aber nicht erkannt. Am weitesten verbreitet ist eine unzureichende Versorgung mit Vitamin D, erkennbar an einem zu niedrigen Spiegel des Versorgungsmarkers Calcidiol. Dies betrifft selbst im Sommerhalbjahr mehr als die Hälfte der Bevölkerung. Ansonsten sind vor allem ältere, vor allem hochbetagte,

■ **Tab. 3.3** Geschätzte Reservekapazität des Körpers für verschiedene Vitamine

Vitamin	Reservekapazität
Thiamin (B ₁) ¹	4–10 Tage
K	2–6 Wochen
Folat, D, C, Riboflavin (B ₂), Niacin ² , Pyridoxin (B ₆)	2–4 Monate
E	6–12 Monate
A ³	1–2 Jahre
Cobalamin (B ₁₂)	3–5 Jahre

¹ Unter Annahme eines täglichen Mindestbedarfs von 0,7 mg und einer Kost aus poliertem Reis, die 0,35 mg/d liefert

² abhängig von der Protein- und Tryptophanversorgung

³ abhängig von der Zufuhr an Provitaminen

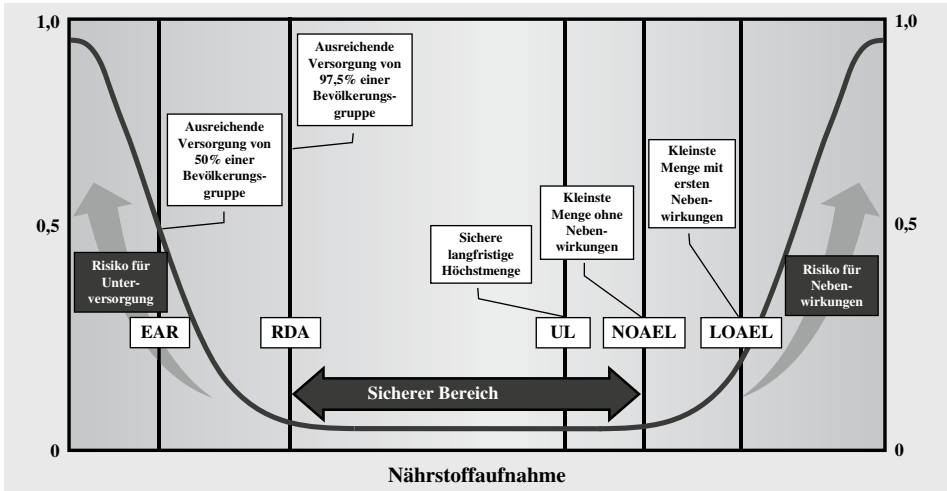
Quelle: Leitzmann et al. (2009)

sowie hospitalisierte Menschen von einer unzureichenden Vitaminversorgung betroffen. Auch bei Schwangeren und Stillenden finden sich, ebenso wie bei besonders restriktiven Ernährungsgewohnheiten (z. B. vegane Ernährung, geringe Energiezufuhr) Versorgungslücken. Innerhalb welcher Zeit sich die verschiedenen Stadien eines Vitaminmangels einstellen, hängt von der Umsatzrate des jeweiligen Vitamins und von den jeweiligen **Reservekapazitäten** ab. Ausgehend von gefüllten Speichern gibt die Reservekapazität den Zeitraum an, in dem der Vitaminbedarf durch die vorhandenen Vorräte gedeckt werden kann (■ Tab. 3.3).

3.6 Überdosierung

Wie bei jedem anderen Stoff kann auch eine überhöhte Zufuhr von Vitaminen mit unerwünschten Effekten verbunden sein. Dabei ist die akute Toxizität von den Folgen einer chronisch überhöhten Aufnahme zu unterscheiden. Akute Effekte spielen in der Praxis nur in Ausnahmefällen eine Rolle. Sie konnten früher beispielsweise in Entwicklungsländern, nach Injektion von extrem hochdosierten Vitamin-A-Präparaten, beobachtet werden und machen sich unmittelbar bemerkbar. Eine andere Situation ergibt sich bei einer dauerhaft überhöhten Vitaminaufnahme. Wird die Zufuhr eines Vitamins gesteigert und zwar ausgehend von der für eine optimale Körperfunktion notwendigen Menge, so führt dies zunächst zu keinen weiteren Funktionsverbesserungen. Es kommt aber auch nicht zu Nebenwirkungen. Erst wenn dieser Indifferenzbereich durchschritten ist, treten erste unerwünschte Effekte auf. Bei wasserlöslichen Vitaminen ergeben sich diese überwiegend erst bei sehr hohen Zufuhrmengen, die nur durch exzessive und missbräuchliche Verwendung hoch dosierter Vitaminpräparate zu erreichen sind. Bei den fettlöslichen **Vitaminen A und D** ist das Risiko einer **Hypervitaminose** infolge der Speicherfähigkeit höher. In der Praxis ist in erster Linie eine überhöhte Zufuhr von Vitamin A in der Schwangerschaft zu beachten. Die Toxizität von Vitamin D hingegen ist aus heutiger Sicht deutlich geringer als lange Zeit angenommen.

Um das Risiko einer überhöhten Nährstoffzufuhr bewerten zu können, wurden auf Basis der vorliegenden wissenschaftlichen Untersuchungen inzwischen verschiedene toxikologische Kennzahlen abgeleitet. Die Dosierung, bei der erste Nebenwirkungen auftreten, wird als **LOEL**



■ **Abb. 3.3** Risiko einer Vitaminunter- bzw. -übersorgung von der Zufuhrmenge. EAR Estimated Average Requirement, durchschnittlicher Nährstoffbedarf einer Population; RDA Recommended Dietary Allowance, empfohlene Nährstoffzufuhr; NOAEL No Observed Adverse Effect Level, höchste untersuchte Dosis ohne Nebenwirkungen; LOAEL Lowest Observed Adverse Effect Level, niedrigste Dosis mit Nebenwirkungen; UL Tolerable Upper Intake Level, langfristig tolerierbare Höchstzufuhr. (Quelle: Hahn 2009)

(**lowest observed adverse effect level**) bezeichnet. Für viele Vitamine konnte dieser Wert bisher nicht bestimmt werden, weil er offenbar recht hoch liegt. In diesen Fällen wird als Grundlage einer Risikobewertung der **NOAEL (no observed adverse effect level)** herangezogen. Dabei handelt es sich um die höchste untersuchte Dosis, bei der noch keine Nebenwirkungen beobachtet werden. Um die Unsicherheit der toxikologischen Daten und die Schwere der Nebenwirkungen zu berücksichtigen, werden LOAEL bzw. NOAEL durch einen Unsicherheitsfaktor dividiert. Dadurch ergibt sich die tolerierbare Höchstaufnahmemenge **UL (tolerable upper intake level)**. Der UL stellt die Dosierung eines Nährstoffes dar, bei der auch im Falle einer lebenslangen Zufuhr nicht mit dem Auftreten unerwünschter Wirkungen zu rechnen ist. Der UL darf, ähnlich dem **ADI-Wert (acceptable daily intake)** bei toxikologisch relevanten Schadstoffen, nicht mit einem toxikologischen Grenzwert verwechselt werden, dessen Überschreitung unmittelbar zu Gesundheitsschäden führt.

Grundsätzlich dürfen Vitamine (wie auch Mineralstoffe und andere Substanzen) zur Anreicherung von Lebensmitteln und zur Herstellung von Nahrungsergänzungsmitteln oder diätetischen Lebensmitteln nur in sicheren, die Gesundheit nicht gefährdenden Mengen, verwendet werden. Dabei ist immer die Gesamtaufnahme eines Vitamins aus allen Quellen zu berücksichtigen. Gesetzlich festgelegte Höchstgrenzen für die Anreicherung von Lebensmitteln mit Vitaminen sowie deren Gehalte in Nahrungsergänzungsmitteln bestehen bislang noch nicht, so dass dies in der Eigenverantwortung des Lebensmittelherstellers liegt. In ■ **Abb. 3.3** ist das Risiko einer Unter- bzw. Übersorgung mit Vitaminen in Abhängigkeit von der Zufuhrmenge graphisch dargestellt.

3.7 Präventive Wirkungen

Basis der Entdeckung fast aller Vitamine waren Erkrankungen oder physiologische Fehlfunktionen, bei denen sich zeigte, dass sie durch die Zufuhr bestimmter Nahrungsinhaltsstoffe behoben

werden können. Zentrales Ziel der Vitaminforschung war es daher lange Zeit, die Funktionen der Vitamine zu charakterisieren und diejenigen Vitamindosen zu identifizieren, die für den Funktionserhalt notwendig sind. Inzwischen wird vor allem der Frage nachgegangen, inwieweit eine zusätzliche, teilweise über den derzeitigen Empfehlungen liegende Vitaminzufuhr dazu beitragen kann, chronisch-degenerativen Erkrankungen vorzubeugen. Die quantitativen **Dosis-Wirkungs-Beziehungen** bei Vitaminen sind meist nur wenig untersucht. Bekannt ist jedoch, dass mit unterschiedlichen Zufuhren verschiedene Wirkungen erzielt werden können. Inzwischen liegt eine nicht mehr überschaubare Zahl an Einzelstudien sehr unterschiedlicher Qualität vor, die solche Effekte sowohl belegen als auch widerlegen. Unter Evidenzgesichtspunkten sind viele dieser Wirkungen bisher nicht hinreichend gesichert.

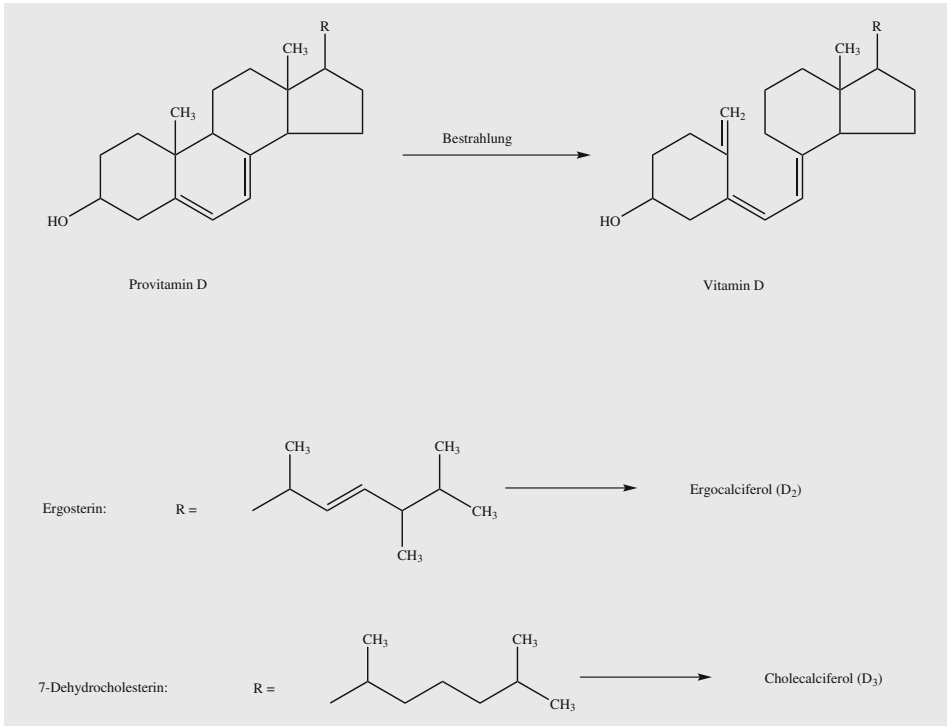
Daten zu möglichen präventiven Wirkungen liegen vor allem zu den Vitaminen E, D, C und Folat vor. Diese stammen vorwiegend aus **Beobachtungsstudien**, während vergleichsweise wenige bzw. widersprüchliche (z. B. bei Vitamin E) Ergebnisse aus **Interventionen** existieren, so dass eine abschließende wissenschaftliche Bewertung derzeit nicht möglich ist. Auffallend sind die divergierenden Resultate von Beobachtungs- und Interventionsstudien besonders bei den antioxidativen Vitaminen. Während erstere einen protektiven Effekt von Vitamin E- und Vitamin C-haltigen Supplementen nahelegen, wird dies durch die Interventionen im Allgemeinen nicht bestätigt. Die postulierten Wirkungen ergeben sich primär bei Personen mit zuvor schlechtem Versorgungsstatus. Insgesamt zeichnet sich ab, dass eine suboptimale Versorgung mit Vitaminen, ohne Auftreten spezifischer Mangelsymptome, das Risiko für verschiedene Erkrankungen erhöhen kann. Dies erlaubt allerdings nicht den Umkehrschluss, dass die Zufuhr dieser Vitamine bei guter Versorgung mit einem zusätzlichen Effekt verbunden ist.

Auf Basis der derzeitigen Ergebnisse wird von den wissenschaftlichen Fachgremien eine generelle Verwendung von **Vitaminsupplementen** in der Allgemeinbevölkerung nicht empfohlen. Eine Ausnahme stellt die **perikonzeptionelle Folsäuresupplementierung** zur Reduzierung des Risikos für Neuralrohrdefekte bei Neugeborenen dar. Es kann letztlich nicht verwundern, dass gerade hier den wissenschaftlichen Evidenzkriterien genügende Belege vorliegen. Die Durchführung von Interventionspunkten mit Messung klinischer Endpunkte ist in diesem Fall aufgrund der überschaubaren Zeit einer Schwangerschaft möglich. Im Hinblick auf chronisch-degenerative Erkrankungen erweist sich die Durchführung solcher Untersuchungen jedoch, wegen der dafür benötigten sehr langen Zeiträume, als methodisch und finanziell schwierig.

3.8 Besonderheiten ausgewählter Vitamine

■ Tabelle 3.1 fasst die wesentlichen Aspekte der verschiedenen Vitamine in komprimierter Form zusammen. Darüber hinaus verdienen bestimmte Spezifika einzelner Stoffe Erwähnung. Für eine ausführliche Darstellung aller Vitamine sei auf die weiterführende Literatur verwiesen.

Retinol (Vitamin A, ■ Abb. 3.1) findet sich in präformierter Form, also als solches, ausschließlich in Lebensmitteln tierischen Ursprungs. Pflanzen enthalten hingegen ausschließlich **Provitamin A-aktive Carotinoide**. Unter den ca. 500–600 bekannten Carotinoiden können nur ca. 50 im Organismus bedarfsabhängig in Vitamin A umgewandelt werden. Voraussetzung für die Provitamin A-Wirkung ist das Vorliegen eines β -Iononringes. Die höchste Wirksamkeit in dieser Hinsicht besitzt **β -Carotin** (■ Abb. 3.1). Im Mittel kann aus 6 mg dieses Carotinoids durch intramolekulare Spaltung 1 mg Vitamin A gebildet werden. Unabhängig von seiner Bedeutung als Vorstufe von Vitamin A besitzt β -Carotin antioxidative und immunmodulatorische Effekte und beeinflusst die Zellkommunikation. Diese Eigenschaften sind allerdings nicht als Vita-

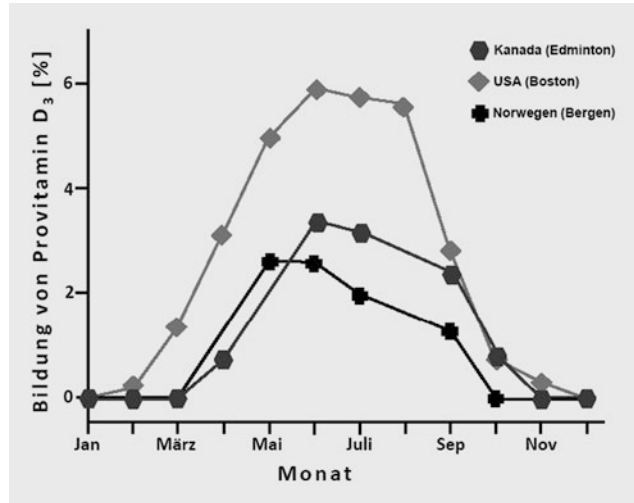


■ Abb. 3.4 Bildung von D-Vitaminen

minwirkungen anzusehen, sondern fallen in den Bereich der bei sekundären Pflanzenstoffen beschriebenen Effekte. Kontrovers diskutiert wird seit längerem die isolierte Gabe von hochdosiertem β -Carotin. Dies gilt allerdings nach derzeitigem Kenntnisstand nur für Raucher, die höher dosiertes β -Carotin meiden sollten. Bei Gesunden hatte eine Zufuhr selbst in Mengen von 25 mg/d über 10 Jahre keine Nebenwirkungen.

Calciferole (Vitamin D, ■ Abb. 3.1) finden sich nur in sehr wenigen Lebensmitteln in nennenswerten Mengen. Die mediane Aufnahme des Vitamins mit der Nahrung ist deshalb ausgesprochen gering und bewegt sich mit 2,2 $\mu\text{g/d}$ bei Frauen und 2,9 $\mu\text{g/d}$ bei Männern weit unterhalb dessen (20 $\mu\text{g/d}$), was bei unzureichender endogener Synthese (s. u.) erforderlich ist. In Lebensmitteln finden sich im Wesentlichen zwei Formen des Vitamins. Dies ist zum einen **Ergocalciferol (Vitamin D_2)**, das in einigen wenigen pflanzlichen Produkten und Pilzen aus Ergosterin gebildet wird, und zum anderen **Cholecalciferol (Vitamin D_3)**, das ausgehend von Cholesterin auch vom Menschen synthetisiert werden kann. In beiden Fällen ist eine photolytische Spaltung des Ringsystems notwendig; sie stellt den limitierenden Syntheseschritt dar. In ■ Abb. 3.4 wird dargestellt, dass die Bindung zwischen den C-Atomen 9 und 10 im Ring B geöffnet wird und ein Wasserstoff-Atom von der Methyl-Gruppe am C-Atom 10 nach Stellung 9 unter Hinterlassung einer Methylen-Gruppe wandert. In Abhängigkeit von der Jahreszeit und der geographischen Lage unterliegt die Vitamin D-Synthese des Menschen daher starken Schwankungen und ist insbesondere in den Wintermonaten unzureichend (■ Abb. 3.5). Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Kombination aus körpereigener Synthese und Aufnahme von Vitamin D über die Lebensmittel ausreicht, um die Versorgung sicherzustellen. Tatsächlich weisen allerdings selbst im Sommer mehr als 50 % der Bevölkerung unzureichende

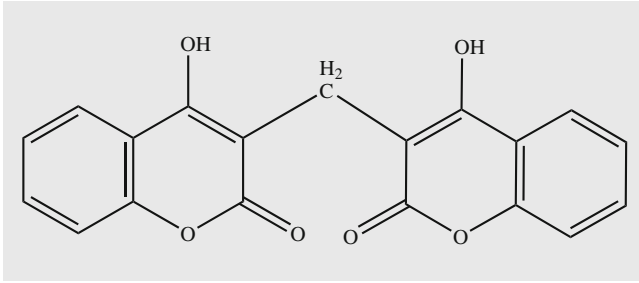
■ **Abb. 3.5** Körpereigene Synthese von Vitamin D in Abhängigkeit von Jahreszeit und geographischer Lage. (Quelle: Wolters et al. 2005)



Blutspiegel des Versorgungsmarkers 25-Hydroxychalciferol (Calcidiol) auf. Neuere Daten deuten zudem darauf hin, dass die bisher als ausreichend angesehenen Blutspiegel an Calcidiol möglicherweise als zu niedrig zu bewerten sind. Es wird diskutiert, dass eine verbesserte Versorgung mit Vitamin D das Risiko für verschiedene Tumorerkrankungen und die Entstehung von Autoimmunerkrankungen (z. B. *Diabetes mellitus* Typ 1, Multiple Sklerose) vermindern könnte. Aufgrund der Eigensynthese von Vitamin D und der für Steroidhormone typischen Wirkweise kann die **aktive Form** von Vitamin D, das **1,25-Dihydroxycalciferol (Calcitriol)**, auch als Hormon („**D-Hormon**“) aufgefasst werden.

Vitamin E ist die Sammelbezeichnung für eine Gruppe von Vitaminen, die aus einem Chromanolring und einer isoprenoiden Seitenkette bestehen. Dabei können die **Tocopherole** (■ Abb. 3.1) (gesättigte Seitenkette) von den **Tocotrienolen** (ungesättigte Seitenkette) unterschieden werden. Vitamin E stellt das wichtigste Antioxidans der Lipidphase dar und vermag durch Kettenabbruch insbesondere die **Peroxidation** von **Phospholipiden** und **Polyenfettsäuren** zu vermindern. Hierbei wird Vitamin E selbst oxidiert und muss an der Öl-Wasser-Phasengrenze durch Ascorbinsäure oder im lipophilen Milieu durch z. B. **Ubichinon (Coenzym Q)** wieder reduziert werden. Der Bedarf des Menschen an Vitamin E korreliert mit der Zufuhr an Polyenfettsäuren. Inzwischen ist nachgewiesen, dass das Vitamin, neben seiner klassischen Antioxidansfunktion, über redoxensitive Transkriptionsfaktoren auf Entzündungsprozesse, die Proteinbiosynthese und die Bildung von Eicosanoiden einwirken kann. Tocopherole werden aufgrund ihrer Eigenschaft in großem Umfang zur antioxidativen Stabilisierung von Lebensmitteln eingesetzt. Die Gewinnung von Tocopherol erfolgt einerseits durch Extraktion aus pflanzlichen Quellen, insbesondere Soja und zum anderen durch Synthese. Natürliches **RRR- α -Tocopherol** und synthetisches **all-rac- α -Tocopherol** verfügen über die gleiche antioxidative Wirkung. Allerdings weist RRR- α -Tocopherol biokinetische Vorteile auf und wird bevorzugt verstoffwechselt.

Vitamin K (■ Abb. 3.1) liegt in zwei wesentlichen Formen vor, zum einen als pflanzliches **Phyllochinon (Vitamin K₁)**, zum anderen als bakteriell gebildetes **Menachinon (Vitamin K₂)**. Das Vitamin ist spezifisch an der γ -Carboxylierung von Glutamylresten verschiedener Proteine beteiligt. Über diese Funktion ist es u. a. in die Blutgerinnungskaskade und in die Knochenbildung eingebunden. Cumarinderivate wie **Warfarin** und **Dicumarin (Dicumarol)**,

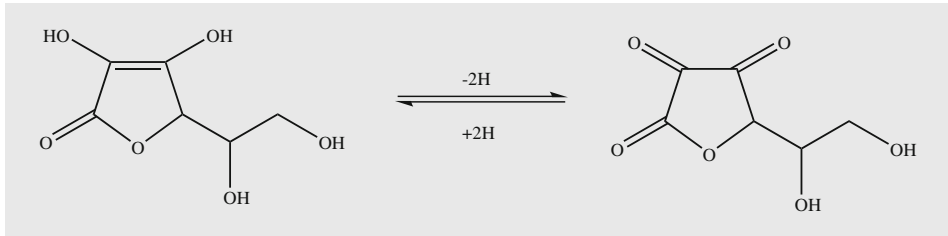


■ Abb. 3.6 Dicumarol

■ Abb. 3.6) besitzen eine **Vitamin-K-antagonistische Wirkung**, indem sie dessen Regenerierung im Stoffwechsel inhibieren. Sie führen daher zu einer eingeschränkten Bildung von Blutgerinnungsfaktoren und werden therapeutisch als Antikoagulantien eingesetzt.

Ascorbinsäure (Vitamin C, ■ Abb. 3.2) ist chemisch gesehen ein Gulonsäurelacton, das sich von Glucuronsäure ableitet. Physiologisch aktiv ist das L-Enantiomer. Die Substanz kann reversibel zu **Dehydroascorbinsäure** (■ Abb. 3.7) oxidiert werden. Eine weitergehende Oxidation der Dehydroascorbinsäure führt, unter Öffnung des Ringsystems, zur irreversiblen Bildung von **2,3-Diketogulonsäure**. Ascorbinsäure besitzt aufgrund ihrer reduzierenden Wirkung, durch die Endiolstruktur bedingt, vielfältige physiologische Eigenschaften. Das Vitamin ist an zahlreichen Synthesereaktionen (z. B. Hydroxylierungen von Lysin und Prolin bei der Bildung von Bindegewebe, α -Amidierung bei der Synthese von Peptidhormonen, Hemmung der endogenen Nitrosaminbildung) beteiligt. Wegen der Bedeutung von Vitamin C für verschiedene Zellen des Immunsystems wird immer wieder behauptet, durch Vitamin-C-Gaben könnte das Risiko für Erkältungskrankheiten vermindert und deren Dauer und Schwere reduziert werden. Tatsächlich hat die prophylaktische Gabe in der Allgemeinbevölkerung aber keinen Effekt; es profitieren lediglich Personen in besonderen Stresssituationen. Auch im Hinblick auf die Krankheitsschwere finden sich keine präventiven Effekte, die Krankheitsdauer wird geringfügig um 8 % (Erwachsene) bis 13 % (Kinder) verkürzt. Bei bereits bestehenden Erkältungskrankheiten zeigt Vitamin C keinerlei Wirkung.

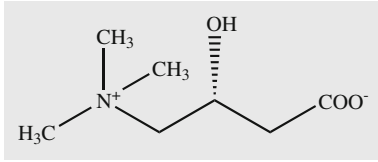
Unter den **B-Vitaminen** (■ Abb. 3.2) verdient **Folat** besondere Beachtung. Unter diesem Begriff werden etwa 100 Vitamere zusammengefasst, die sich formal von der in der Natur nicht vorkommenden, physiologisch aber voll verwertbaren **Pteroylmonoglutaminsäure (Folsäure)** ableiten. Der Begriff Folsäure sollte inzwischen nur noch als Bezeichnung für diese Substanz genutzt werden, findet häufig aber immer noch als Sammelbegriff für die gesamte Stoffklasse Verwendung. Die natürlich vorkommenden Folate verfügen über einen reduzierten Pteridinkern (**Tetrahydrofolate**) und fungieren im Stoffwechsel als Überträger von Einkohlenstoff-Substituenten (u. a. Methyl-, Formylgruppen). In Lebensmitteln liegen Folate überwiegend in Form von **Polyglutamaten** mit bis zu neun Glutamylresten vor. Diese sind über eine γ -Peptidbindung verknüpft, die im Gegensatz zur üblichen α -Peptidbindung im Dünndarm des Menschen nur langsam und in beschränktem Umfang hydrolysiert werden kann. Entsprechend ist die **Bioverfügbarkeit** von Nahrungsfolaten eingeschränkt und beträgt im Mittel nur 50 %. Verschiedene Arzneimittel (z. B. Antiepileptika) vermindern die Verfügbarkeit oder beeinflussen den Metabolismus negativ. Folate besitzen eine zentrale Bedeutung bei der Bildung von Purinen und Pyrimidinen und damit bei der Zellteilung. Ein Mangel äußert sich daher unter anderem in einer makrocytären, hyperchromen Anämie (Blutarmut, die durch eine verminderte Anzahl sehr großer Erythrocyten mit hohem Hämoglobingehalt gekennzeichnet ist). Folate sind aus lebensmittel- und ernährungswissenschaftlicher Sicht in mehrfacher Hinsicht bedeutsam. Zum einen



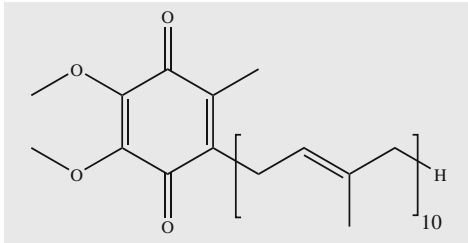
■ **Abb. 3.7** Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure

ist die Zufuhr mit einer üblichen gemischten Kost vergleichsweise gering und liegt deutlich unter den Empfehlungen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass das Vitamin vorwiegend in grünen Blattgemüsen (Folium = Blatt) und dort in relativ geringen Mengen vorkommt. Zum anderen sind Folate empfindlich gegenüber Licht, Hitze und Oxidation, so dass erhebliche Zubereitungsverluste (im Mittel ca. 35 %) auftreten. Insgesamt ergibt sich daher vielfach eine unbefriedigende Versorgungssituation. Dies ist auch deshalb kritisch zu sehen, weil eine ungenügende Zufuhr an Folaten im Zusammenhang mit der Entstehung atherosklerotischer und neuropsychiatrischer (z. B. **Morbus Alzheimer**) Erkrankungen stehen könnte. Eine unzureichende Folatversorgung in der Frühschwangerschaft erhöht, wie bereits erwähnt, das Risiko für Fehlgeburten und Neuralrohrdefekte des Neugeborenen. Frauen, die schwanger werden wollen oder könnten, wird daher empfohlen, zusätzlich zur Nahrung 400 µg Folsäure/d in Form eines Supplements aufzunehmen.

Cobalamin (Vitamin B12, ■ Abb. 3.2) nimmt aufgrund seines Vorkommens und seines spezifischen Absorptionsmechanismus aus dem Darm eine gewisse Sonderstellung unter den wasserlöslichen Vitaminen ein. Chemisch handelt es sich um ein Corrinderivat, bestehend aus vier um ein zentrales Cobaltion gelagerten Pyrrolringen. Am Cobaltatom könnten unterschiedliche Reste gebunden sein, so dass zwischen Cyano-, Aquo-, Hydroxy-, Methyl- und Adenosylcobalamin unterschieden werden kann. Die beiden letztgenannten Substanzen stellen die eigentlich stoffwechselaktiven Coenzyme dar. Für das ausschließlich von Bakterien gebildete Vitamin nutzt der Organismus einen speziellen Absorptionsmechanismus. Cobalamin bindet dabei an das in der Magenschleimhaut gebildete und mit dem Magensaft sezernierte Glycoprotein **Intrinsic Factor (IF)**. Der Komplex aus Cobalamin und Intrinsic Factor kann an spezifische Rezeptoren im terminalen Ileum, dem letzten Teil des Dünndarms, binden und wird dann durch Endocytose in die Zellen der Darmschleimhaut aufgenommen. Alimentär bedingte Mangelzustände sind sehr selten. Bei einer gemischten Kost wird der Cobalaminbedarf problemlos gedeckt. Anders stellt sich die Situation bei Veganern dar, weil pflanzliche Lebensmittel allenfalls Spuren des Vitamins infolge bakterieller Anhaftungen enthalten. Bei veganer Ernährung kommt es daher häufig zu Defiziten, die sich allerdings aufgrund der umfangreichen Körperspeicher (■ Tab. 3.3) oft erst nach einigen Jahren bemerkbar machen. Die häufigste Ursache eines Cobalaminmangels ist eine unzureichende Absorption infolge altersbedingter Veränderungen der Magenschleimhaut (chronisch atrophische Gastritis). Diese führen zu einer verminderten Bildung des Verdauungsenzyms Pepsinogen sowie zu einer herabgesetzten Salzsäuresekretion, beides wird für die Freisetzung von Cobalamin aus der Nahrung benötigt. In späteren Phasen reduziert sich auch die Bildung des Intrinsic Factors. Cobalaminmangel verursacht, wie ein Mangel an Folat, eine makrocytäre, hyperchrome Anämie, da der Stoffwechsel beider Vitamine eng verknüpft ist. Das Fehlen von Cobalamin führt dabei zu einer intermediären Verarmung an Folaten. Darüber hinaus zeigen sich neurologische Veränderungen als Folge von Störungen im Lipidstoffwechsel.



■ Abb. 3.8 L-Carnitin

■ Abb. 3.9 Coenzym Q₁₀

3.9 Vitaminoid

Bei **Vitaminoiden** handelt es sich, im Gegensatz zu Vitaminen, nicht um zuzuführende Stoffe, da sie im Stoffwechsel normalerweise in ausreichender Menge gebildet werden können. Entsprechend sind auch keine typischen Mangelerscheinungen bekannt. Im Falle von Erkrankungen kann die Synthese aber unzureichend sein. Zudem finden sich teilweise Hinweise auf gesundheitliche Effekte, die von einer zusätzlichen Aufnahme ausgehen sollen.

L-Carnitin (■ Abb. 3.8) ist eine alkylierte Hydroxycarbonsäure, die in vielen Lebensmitteln vorkommt. Besonders hohe Gehalte weist die Skelettmuskulatur auf, so dass Fleisch ($\triangleq$ *carnis*, *caro*, *carne*) die wichtigste Nahrungsquelle darstellt. Carnitin fungiert als **Transportvermittler** für Fettsäuren durch die innere Mitochondrienmembran und ist dadurch an der β -Oxidation beteiligt. Daneben nimmt die Substanz Einfluss auf den Abbau verzweigtkettiger Fettsäuren und die Regulation der Gluconeogenese. Die These, Carnitin erhöhe die Ausdauerleistung von Sportlern, ist wissenschaftlich ebenso wenig belegt wie die Behauptung, Carnitin wirke als „**Fettburner**“. Allerdings finden sich vermehrt Hinweise einer Wirkung bei kardiologischen Erkrankungen, besonders bei **Angina pectoris** und Herzinsuffizienz.

Cholin, ein quartäres Amin (■ Abb. 3.2), findet sich in Lebensmitteln überwiegend in Form des Phospholipids **Lecithin**. Daher kommt es in vielen Lebensmitteln in hohen Konzentrationen vor. Besonders hohe Gehalte finden sich in Innereien und Eiern, aber auch in Sojabohnen und Erdnüssen. Zudem findet Lecithin bei der Lebensmittelverarbeitung in großem Umfang als Emulgator Verwendung. Die zentrale Bedeutung des Stoffes besteht in seiner Beteiligung am Aufbau strukturgebender Membranbestandteile. Besonders cholinreich sind die Zellmembranen von Neuronen. Zudem dient Cholin als Vorläufersubstanz für die Bildung von Botenstoffen bei der intrazellulären Vermittlung von Hormonsignalen. Einige Befunde deuten darauf hin, dass die Synthese des Menschen unzureichend ist. So kommt es bei mangelnder oder fehlender Cholinzufuhr zur Ausbildung einer Fettleber. Diskutiert wird, dass die zusätzliche Gabe von Cholin die kognitive Leistung steigern könnte. Eine abschließende wissenschaftliche Bewertung ist derzeit aber nicht möglich.

Coenzym Q₁₀ (auch Ubichinon, ■ Abb. 3.9) ist ein in pflanzlichen und tierischen Zellen vorkommendes Benzochinonderivat, das eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit Vitamin E aufweist und als Redoxsystem fungiert. Am besten untersucht ist seine Funktion als Elektronentransporter bei der Energiegewinnung in der mitochondrialen **Atmungskette**. Von Bedeutung

ist zudem die antioxidative Wirkung und die damit verbundene Fähigkeit, Vitamin E zu regenerieren. Ob eine erhöhte Zufuhr von Coenzym Q₁₀ atherosklerotischen Gefäßveränderungen entgegenwirkt, wird kontrovers diskutiert. Allerdings finden sich Hinweise auf therapeutische Effekte bei verschiedenen Herzerkrankungen.

Literatur

Verwendete Literatur

Hahn A (2009) Vitamin zwischen Mangelvermeidung und Prävention, Pharm Unserer Zeit 38: 168–178

Leitzmann C et al. (2009) Ernährung in Prävention und Therapie, 3. Aufl., Hippokrates, Stuttgart

Wolters M, Ströhle A, Hahn A (2005) Neue Erkenntnisse zu Vitamin D und Vitamin B₁₂, Dtsch Apoth Ztg 145: 221–228

Weiterführende Literatur

Berger RG, Lunkenbein S, Ströhle A, Hahn A (2012) Antioxidants in food - mere myth or magic medicine, Critical Reviews in Food Science and Nutrition 52: 162–171

Dunkelberg H, Gebel T, Hartwig A (Hrsg.) (2012) Vitamine und Spurenelemente: Bedarf, Mangel, Hypervitaminosen und Nahrungsergänzung, Wiley-VCH Verlag, Weinheim

Hahn A (2006) Nahrungsergänzungsmittel und ergänzende bilanzierte Diäten, 2. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart

Hahn A, Ströhle A, Wolters M (2015) Ernährung – Physiologische Grundlagen, Prävention, Therapie, 3. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart

Max Rubner Institut, Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, Karlsruhe (Hrsg.) (2008) Nationale Verzehrstudie II Ergebnisteil 2: http://www.was-esse-ich.de/uploads/media/NVSII_Abschlussbericht_Teil_2.pdf

Ströhle A, Hahn A (2013) Nährstoffsupplemente – Möglichkeiten und Grenzen. Teil 4: Supplemente in der Primärprävention – Konzeptionelle Aspekte, Med Monatsschr Pharm 36 (11): 422–426

Mineralstoffe

Andreas Hahn

4.1 Definition

Unter dem Begriff **Mineralstoffe** werden alle anorganischen Bestandteile des menschlichen Organismus zusammengefasst. Ihre Aufnahme über Lebensmittel erfolgt in Form anorganischer Salze (z. B. Natriumchlorid) und in gewissem Umfang auch organisch gebunden (z. B. Eisen im Hämoglobin). Allen Mineralstoffen gemeinsam ist, dass sie in Zellen und Geweben nur in relativ geringer Konzentration vorkommen. Sie erfüllen vielfältige Aufgaben, insbesondere katalytischer und regulatorischer Art, sind aber auch beim Aufbau von Hartgeweben und anderen Körpersubstanzen (z. B. Schilddrüsenhormonen) beteiligt.

4.2 Einteilung

Die Einteilung der Mineralstoffe erfolgt, gemäß ihrer Konzentration im Organismus, in Mengenelemente und Spurenelemente (■ Tab. 4.1).

Achtung: Fallstrick

Die vielfach zu findende Bezeichnung „Mineralstoffe und Spurenelemente“ ist aus systematischen Gründen falsch, weil sie zwei Einteilungskriterien vermischt; einerseits den anorganischen Charakter und andererseits die Konzentration im Organismus.

Als **Mengenelemente** werden definitionsgemäß Mineralstoffe bezeichnet, deren Konzentration im menschlichen Körper mehr als 50 mg pro kg Körpergewicht beträgt bzw. deren Tagesbedarf 100 mg überschreitet. **Spurenelemente** finden sich in einer Konzentration bis zu 50 mg pro kg Körpergewicht; ihr Tagesbedarf liegt unter 100 mg. Eisen nimmt in diesem Zusammenhang eine Sonderstellung ein. Trotz einer Konzentration von über 60 mg pro kg Körpergewicht wird es den Spurenelementen zugeordnet, da es diesen auf Grund seiner Funktionen und des geringen Bedarfs näher steht.

Zu den Mengenelementen zählen die Metalle Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium sowie die Nichtmetalle Chlor, Schwefel und Phosphor. Sie werden auch als **Elektrolyte** bezeichnet, da sie im wässrigen Milieu in anionischer (Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) oder kationischer (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) Form vorliegen. Nicht alle Spurenelemente, die sich im menschlichen Organismus finden, erfüllen auch eine Funktion. Bislang sind 10 Spurenelemente als für den Menschen eindeutig essenziell identifiziert worden und müssen daher mit der Nahrung zugeführt werden. Dies sind Eisen, Iod, Fluor, Selen, Zink, Kupfer, Chrom, Cobalt, Molybdän und Mangan, wobei die Essenzialität von Chrom aufgrund neuerer Daten in Zweifel gezogen wird.

Als möglicherweise essenziell gelten Aluminium, Silicium, Bor, Nickel, Zinn und sogar Blei. Tierexperimentelle Untersuchungen deuten darauf hin, dass diese Ultraspurenelemente an Stoffwechselprozessen beteiligt sind. Ihre Bedeutung für den Menschen ist bislang nur ansatzweise geklärt. So steht auch der Nachweis der Essenzialität aus, weil keine Mangelerscheinungen bekannt sind. Um eventuelle Funktionen zu gewährleisten, reichen vermutlich extrem geringe Dosen aus. Blei wirkt zudem, wie die nicht-essenziellen Elemente Cadmium und Quecksilber, bereits in sehr geringen Konzentrationen toxisch.

In ■ Tab. 4.2 sind die Konzentrationen der wichtigsten Mengenelemente und von Eisen einiger Lebensmittel beispielhaft dargestellt.

■ Tab. 4.1 Grundsätzliche Einteilung der Mineralstoffe

Mengenelemente	Spurenelemente		
	Essenziell	Möglicherweise essenziell	Nicht-essenziell
Natrium	Eisen	Silicium	Rubidium
Kalium	Zink	Aluminium	Quecksilber
Calcium	Jod	Bor	Cadmium
Magnesium	Selen	Nickel	Lithium
Phosphor	Fluor	Vanadium	
Schwefel	Kupfer	Zinn	
Chlor	Chrom	Blei	
	Kobalt		
	Molybdän		
	Mangan		

Quelle: Hahn und Schuchardt (2011)

■ Tab. 4.2 Konzentrationen einiger Mengenelemente in einigen Lebensmitteln (in mg/100 g)

Lebensmittel	Na	K	Ca	Mg	P	Fe
Rindfleisch, reines Muskelfleisch	57	370	4	21	194	1,9
Forelle	40	465	18	27	242	0,7
Kuhmilch, 3,5 % Fett	48	157	120	12	92	–
Hühnerei, gesamt	144	147	56	12	216	2,1
Weizenmehl, Type 405	2	108	15	–	75	2,0
Weizenmehl, Type1200	2	241	17	–	198	2,8
Kartoffel	3	443	10	25	50	0,8
Bohnen, weiß	2	1310	106	132	429	6,1
Apfel	3	144	7	6	12	0,5
Kaffee, geröstet	4	1730	146	210	192	16,8

– keine Angaben

Quelle: Souci et al. (2008)

■ Tab. 4.2 (Fortsetzung)

Lebensmittel	Na	K	Ca	Mg	P	Fe
Kakaopulver, schwach entölt	17	1920	114	414	656	12,5
– keine Angaben						
Quelle: Souci et al. (2008)						

4.3 Vorkommen und Verfügbarkeit

Mineralstoffe sind in Lebensmitteln **ubiquitär** verbreitet, wobei die Mengen mitunter erheblich variieren. So erreichen die Gehalte an Mengenelementen wie Natrium, Kalium oder Calcium in einigen Nahrungsquellen über 1 g/100 g, während Spurenelemente wie Iod oder Chrom nur in Mikromengen von wenigen µg/100 g vorkommen. Bei bestimmten Mineralstoffen sind pflanzliche Lebensmittel gute Lieferanten (z. B. Getreide für Mangan oder Magnesium), bei anderen tragen in erster Linie vom Tier stammende Lebensmittel zur Versorgung (z. B. Milch und Milchprodukte für Calcium oder Fleisch für Zink). Der Spurenelementgehalt in pflanzlichen Lebensmitteln schwankt teilweise beträchtlich in Abhängigkeit von den geochemischen Bedingungen und den Gehalten in Böden (z. B. bei Selen). Dies spiegelt sich auch in den Gehalten vom Tier stammender Produkte wider, sofern keine Anreicherung des Futters vorgenommen wird. Andere Spurenelemente kommen nur in sehr wenigen Lebensmittelgruppen vor (z. B. Iod in Seefisch), wodurch auch nur deren Verzehr zu einer ausreichenden Bedarfsdeckung beiträgt.

Der analytisch bestimmbare Mineralstoffgehalt eines Lebensmittels erlaubt nur bedingt Rückschluss darauf, welchen Beitrag das jeweilige Lebensmittel zur Versorgung des Menschen leistet. Grund hierfür ist, dass die Absorptionsrate der enthaltenen Mineralstoffe und damit die **Bioverfügbarkeit** von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden. Neben den körpereigenen **Homöostasemechanismen** sind hierbei vor allem Löslichkeit und Bindungsform des jeweiligen Mineralstoffs in einem Lebensmittel sowie die Wechselwirkungen mit anderen Nahrungsbestandteilen von Bedeutung. Zudem ist die Mineralstoffabsorption vielfach abhängig von der Zufuhrhöhe sowie von Zusammensetzung und Menge der aufgenommenen Mahlzeit. Einige Mineralstoffe (z. B. Eisen, Zink, Calcium) sind aus vom Tier stammenden Lebensmitteln im Mittel besser verfügbar als aus pflanzlichen Produkten. Dies ist auf die Anwesenheit absorptionshemmender Bestandteile in Pflanzen zurückzuführen. So bilden beispielsweise **Komplexbildner**, wie z. B. **Phytinsäure** (aus Getreide und Hülsenfrüchten) oder **Oxalsäure** (aus Spinat, Grünkohl oder Rhabarber) schwerlösliche Salze mit insbesondere zweiwertigen Kationen (z. B. Ca^{2+} , Mg^{2+}) und setzen damit deren Verwertbarkeit stark herab.

Auch bestimmte **Ballaststoffe** sind durch ihre Ionenaustauschfähigkeit in der Lage, Mineralstoffe zu binden und damit deren Verfügbarkeit zu erniedrigen. Möglicherweise ist der absorptionshemmende Effekt eher durch den hohen Phytatgehalt ballaststoffreicher Lebensmittel bedingt. Unter praktischen Bedingungen werden die absorptionshemmenden Effekte weitgehend dadurch kompensiert, dass eine ballaststoffreiche Ernährung mit einer erhöhten Aufnahme an Mineralstoffen einhergeht. Neben einer Absorptionshemmung durch Phytat und Ballaststoffen können sich einige Kationen auch gegenseitig in ihrer Absorption beeinflussen (z. B. Calcium und Magnesium). Dieser Antagonismus spielt aber offenbar bei normaler Ernährung keine Rolle, wird aber unter Umständen bei einer extremen Imbalanz der Substanzen

bedeutsam, beispielsweise bei der längerfristigen Aufnahme eines einzelnen Stoffes in hochdosierter Form. Durch die absorptionshemmenden Effekte kann die Bioverfügbarkeit eines Mineralstoffs teilweise erheblich reduziert sein (z. B. bei Calcium zwischen 30 % und 50 %).

Die **Verwertbarkeit** von Mineralstoffen kann durch Nahrungsfaktoren aber auch verbessert werden. So erhöhen reduktiv wirksame Nahrungsbestandteile wie Ascorbinsäure, Milchsäure oder Citronensäure die Löslichkeit von Eisen oder Zink und verbessern damit deren Absorbierbarkeit. Eine sehr hohe Bioverfügbarkeit aus allen Lebensmitteln weisen die Mengenelemente **Natrium** und **Chlorid** auf, die durch ihre hohe Löslichkeit und aufgrund des Fehlens einer homöostatischen Regelung auf der Absorptionsebene praktisch vollständig aufgenommen werden.

Die größte praktische Bedeutung der verschiedenen Einflussgrößen ergibt sich bei **Eisen**. Neben der Bindungsform bestimmt vor allem die An- bzw. Abwesenheit absorptionsbeeinflussender Faktoren die Bioverfügbarkeit des Spurenelements aus einzelnen Lebensmitteln bzw. kompletten Mahlzeiten. Grundsätzlich ist Eisen aus vom Tier stammenden Lebensmitteln besser verfügbar, weil es dort in erheblichem Umfang in organisch gebundener Form als Hämoglobin und Myoglobin vorliegt. Dieses wird über den spezifischen **Hämrezeptors HCP1** (Heme Carrier Protein 1) sehr effektiv in die Mucosazellen des Dünndarms aufgenommen. Die Absorptionsrate liegt bei immerhin 10–20 %. In Pflanzen findet sich hingegen fast ausschließlich anorganisches Eisen in zwei- und dreiwertiger Form. Während Fe^{2+} über das **Transportprotein DCT1** (Divalent Cation Transporter 1) in die intestinalen Epithelzellen gelangt, muss Fe^{3+} zunächst mittels der membranständigen Ferroxidase zu Fe^{2+} reduziert werden. Die Absorption von Eisenionen ist stark eingeschränkt, da sie einerseits zur Komplexbildung mit z. B. Phytaten und Oxalaten neigen und andererseits insbesondere Fe^{3+} im schwach alkalischen Milieu des Dünndarms praktisch unlöslich und daher kaum verfügbar ist. Die Anwesenheit von Reduktionsmitteln (z. B. Ascorbinsäure) verbessert die Absorption, da zweiwertiges Eisen eine zwar nach wie vor geringe, aber deutlich bessere Löslichkeit aufweist. Insgesamt liegt die Absorptionsrate von anorganischen Eisenverbindungen bei nur etwa 1 bis 5 %.

4.4 Ernährungsphysiologische Bedeutung

Im Organismus erfüllen Mineralstoffe vielfältige Funktionen. So gewährleisten die meisten Mengenelemente in ionisierter Form die Aufrechterhaltung des **osmotischen Drucks** und sind dadurch an der **Regulation des Wasserhaushalts** beteiligt. Der Aufbau elektrochemischer Gradienten und des Membranpotenzials durch die Ungleichverteilung der Elektrolyte (Na^+ und Cl^- vorwiegend extrazellulär, K^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} und SO_4^{2-} überwiegend intrazellulär) ist ebenfalls eine zentrale Aufgabe der Mengenelemente. Beides ist Voraussetzung für die elektrische Erregbarkeit von Zellen und die Weiterleitung von Reizen. Des Weiteren fungieren Mengenelemente wie Magnesium, vor allem aber viele Spurenelemente, als **Cofaktoren** oder **Strukturbestandteile von Enzymen**, deren katalytische Aktivität sie dadurch beeinflussen. Hierdurch greifen sie in vielfältiger Form in biochemische Funktionsabläufe ein und sind in allen Stoffwechselbereichen von Bedeutung. Einige Mineralstoffe (z. B. Phosphor, Kalium, Magnesium, Calcium, Natrium) spielen eine wichtige Rolle im Energiewechsel und bei der zellulären Energiegewinnung (Synthese von ATP) sowie bei der Umwandlung von chemischer zu mechanischer Energie, wodurch sie auch maßgeblich an der Kontraktion der Muskulatur beteiligt sind. Als Bestandteil von Calciumapatit in **Knochen** und **Zähnen** dienen Mineralstoffe schließlich der Mineralisierung der Hartgewebe und sind u. a. am Aufbau des Skelettes beteiligt.

Das Mengenelement **Schwefel** wird überwiegend in Form der schwefelhaltigen Aminosäuren **Methionin** und **Cystein** mit der Nahrung aufgenommen. Daneben finden sich geringe Mengen in Form von Sulfaten in der Nahrung, außerdem enthalten Senf, Kresse, Kohl, Meerrettich oder Zwiebeln Schwefel in Form von Senfölglycosiden (Isothiocyanaten). Schwefelhaltige Aminosäuren dienen der Synthese von Proteinen, als Methylgruppendonor (Methionin) oder zur Bildung von Aminosäurederivaten wie **Taurin** (Cystein). Sulfat besitzt eine Bedeutung bei der Metabolisierung von Fremdstoffen durch Phase-II-Reaktionen in der Leber sowie der Synthese von z. B. Glycosaminoglykanen und Mucopolysacchariden. Ein isolierter Bedarf an Schwefel besteht nicht; auch Mangelerscheinungen sind nicht bekannt. Daher wird der Mineralstoff, wie auch Chlorid, das gemeinsam mit Natrium und Kalium in reichlicher Menge zugeführt wird, in der Praxis wenig beachtet.

Die Funktionen der Spurenelemente sind außerordentlich vielfältig und hängen von ihren jeweiligen chemischen Eigenschaften und ihren Bindungsformen ab. So liegt z. B. **Fluor** im Organismus ausschließlich in ionisierter Form als Fluorid vor und ist für die Härtung des Zahnschmelzes sowie die Knochendichte und die Stabilität der Knochenmatrix von Bedeutung. **Iod** hingegen findet sich in Blut und Urin in anorganischer Form, als integraler Bestandteil der Schilddrüsenhormone ist es hingegen organisch gebunden.

Spurenelemente wie **Eisen**, **Zink** und **Selen** fungieren vor allem als Cofaktoren enzymkatalysierter Reaktionen. Je nach Art der Bindung, die zwischen dem Element und dem Proteinanteil besteht, wird zwischen **Metalloenzymen** (feste und besonders spezifische Bindung) und **metallaktivierten Enzymen** (lockere Assoziation) unterschieden. Spurenelemente können dabei zwei grundsätzliche Funktionen erfüllen: Am aktiven Zentrum eines Enzyms ermöglichen sie die Substrat- oder Coenzymbindung, als Strukturbestandteil stabilisieren sie die Konformation des Enzymproteins.

Um eine **Homöostase** der Mineralstoffe zu gewährleisten und stärkere Zufuhrschwankungen auszugleichen, stehen dem Körper verschiedene Mechanismen zur Verfügung. Dazu gehören, je nach Mineralstoff und Versorgungszustand, Prozesse wie Speicherung, Mobilisierung der Speicherbestände, aber auch Absorption und Exkretion. Welche Eigenschaften und Funktionen die verschiedenen Mineralstoffe besitzen, zeigen die ■ Tab. 4.3 und 4.4.

4.5 Versorgungssituation und Mangelerscheinungen

Einen Überblick über die Versorgungssituation der Bevölkerung ergibt sich durch den Vergleich der von den Fachgesellschaften empfohlenen Zufuhr mit der tatsächlichen Aufnahme (■ Tab. 4.5). Dieses Vorgehen erlaubt allerdings keine Bewertung auf individueller Ebene und ersetzt keine biochemischen Statusbestimmungen (► Abschn. 3.5), ermöglicht aber eine Abschätzung, welche Nährstoffe als kritisch anzusehen sind.

Bei den einzelnen Mineralstoffen ergibt sich dabei eine unterschiedliche Situation. So liegen vor allem die Natrium- und Kaliumzufuhr nach den Ergebnissen der Nationalen Verzehrsstudie II (NVS II) teilweise deutlich über den von den Fachgesellschaften empfohlenen Referenzwerten. Insbesondere die sehr hohe Aufnahme an **Natrium** wird wegen möglicher, aber nur einen Teil der Individuen betreffender, blutdruckerhöhender Effekte kritisch bewertet (► Abschn. 4.7). Eine von der DGE akzeptierte tägliche Kochsalzzufuhr von 6000 mg entspricht einer Natriummenge von 2400 mg. Diese akzeptable Zufuhr wird von Frauen in Deutschland erreicht, während der Median der Männer diese Menge um das 1,2–1,4fache übersteigt (NVS II, 2008). Selbst Personen mit extremen Natriumverlusten (z. B. Sportler) haben keinen Natri-

■ **Tab. 4.3** Vorkommen und Bedeutung von Mineralstoffen – Mengenelemente

Mineralstoff	Wichtige Nahrungsquellen	Funktionen (vereinfacht)	Mögliche Ursachen und Folgen einer suboptimalen Versorgung bzw. eines Mangels
Natrium (Na)	Kochsalz (1 g NaCl = 400 mg Na), Brot, Käse, Fleisch- und Wurstwaren, Sardellen, Hering (gesalzen), Pilze, Hülsenfrüchte	Enzymaktivator, beteiligt an Aufrechterhaltung des osmotischen Gradienten (Na^+/K^+ -ATPase und Na^+/H^+ -Antiport), Blutdruckregulation, Membranpotenzial, Absorptionsprozessen (z. B. Glucose, Galactose, Aminosäuren, Vitamine, Wasser)	Ursachen: sekundär durch Nierenerkrankungen, endokrine Störungen (z. B. Aldosteronmangel), gastrointestinale Verluste (z. B. Erbrechen, Durchfall), extremes Schwitzen Folgen: Hypovolämie und Hypotonie, Tachykardie, Muskelkrämpfe, zentralnervöse Ausfallerscheinungen bis zum Koma
Kalium (K)	Brot, Milch- und Milchprodukte, Trockenobst, Hülsenfrüchte, Nüsse, Gemüse, Bierhefe, Vollkorngetreide	Wichtigstes Kation im Intrazellulärraum, Natriumantagonist, Enzymaktivator, beteiligt an Aufrechterhaltung des zellulären osmotischen Druckes (Na^+/K^+ -ATPase (Hydratation)), Zellmembranpotenzial, Proteinsynthese, Bildung energiereicher Phosphatverbindungen, Regulation der Aktivität spannungsabhängiger Kanäle (z. B. Ca^{2+} -Kanäle)	Ursachen: Störungen der Nierenfunktion und des endokrinen Systems (Hyperaldosteronismus), alimentär bedingt, gastrointestinale Verluste (z. B. Erbrechen, Durchfall), Alkalose Folgen: Störungen der neuronalen Reizbildung und -weiterleitung, Schwäche, Krämpfe, Lähmung der Skelettmuskulatur und glatten Muskulatur, Herzrhythmusstörungen, Obstipation
Calcium (Ca)	Milch und Milchprodukte, Käse, Brokkoli, Grünkohl, Spinat, Mandeln, Haselnüsse, Paranüsse, Trink- und Mineralwasser	Als Hydroxylapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$ Bestandteil von Knochengewebe und Zahnschmelze, Cofaktor von Enzymen des Kohlenhydratstoffwechsels (z. B. Glycolyse, Glykogensynthese), beteiligt an neuronaler Reizübertragung, Muskelkontraktion, Signaltransduktion von Hormonen, Insulinausschüttung, Blutgerinnung, Eicosanoidsynthese, Zellmembranstabilisierung	Ursachen: Störungen im Parathormon- oder Vitamin D-Stoffwechsel, Wechselwirkungen mit Medikamenten (z. B. Calcitonin), Alkalose Folgen: Tetanie bei ursächlicher Alkalose mit starker neuronaler Erregbarkeit (Pfötchenstellung) und Arrhythmien, Demineralisierung des Skeletts (Rachitis bzw. Osteomalazie)

Tab. 4.3 (Fortsetzung)

Mineralstoff	Wichtige Nahrungsquellen	Funktionen (vereinfacht)	Mögliche Ursachen und Folgen einer suboptimalen Versorgung bzw. eines Mangels
Magnesium (Mg)	Grünes Gemüse, Vollkorngetreide, Hülsenfrüchte, Nüsse, Trink- und Mineralwasser	Cofaktor von Enzymen (Atmungskette, Glycolyse, Citratcyclus), beteiligt an Protein- und Nucleinsäure-Synthese, Signaltransduktion, neuronaler Reizleitung, Muskelkontraktion physiologischer Calciumantagonist: Kontrolle des intrazellulären Calciumgehaltes und Hemmung der calciumbedingten Acetylcholinfreisetzung an Synapsen	Ursachen: alimentär bedingt, übermäßige Laxanzien-einnahme, chronischer Alkoholkonsum, gastrointestinale Operationen oder Erkrankungen, Malabsorptionssyndrome, endokrine Erkrankungen (z. B. Hyperaldosteronismus) Folgen: unkontrollierte Nerven-erregbarkeit und Muskelkontraktion (Gefühllosigkeit, Kribbeln in Händen und Füßen, Muskelschwäche, Zittern, Krämpfe, Herz-Rhythmus-Störungen), gastrointestinale Störungen (z. B. Übelkeit, Erbrechen), Persönlichkeitsveränderungen (z. B. Apathie, Verwirrtheit)
Chlor (Cl)/Chlorid	Kochsalz	Wichtigstes extrazelluläres Anion, beteiligt an Aufrechterhaltung des osmotischen Gradienten und der Elektro- nenneutralität, Bildung der Magensäure, Regulation des Säure-Basen-Haushaltes	Mangelzustände nur bei übermäßigem Erbrechen durch die Nachproduktion der Magensäure mit einhergehender vermehrter Abgabe von Bicarbonat ans Blut und folglich hypochlorämischer Alkalose
Schwefel (S)	Fisch, Fleisch, Eier, Milch, Nüsse	Bestandteil der proteinogenen Aminosäuren Methionin und Cystein und sich daraus ableitenden Verbindungen (z. B. Taurin, Cysteamin), Entgiftung von Xenobiotika	Schwefelunterversorgung nicht bekannt, da adäquate proteinhaltige Ernährung den Bedarf deckt
Phosphor (P)	Milch und Milchprodukte, Fleisch, Fisch, Weizenkleie, Schmelzkäse, Walnüsse	Als Hydroxylapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$ Bestandteil des Knochens, Baustein organischer Verbindungen (Phospholipide, Nucleinsäuren, Coenzyme, „second messenger“ cAMP und cGMP) und energiereicher Verbindungen (z. B. ATP), eingebunden in Zellmembranaufbau, Intermediärstoffwechsel, enzymkatalysierte Reaktionen, Signaltransduktionsprozesse	Ursachen: sekundär durch Nierenfunktionsstörungen, Vitamin D-Mangel, gastrointestinale Verluste (eingeschränkte Absorption, Medikamente) Folgen: neuromuskuläre Symptome (Nervosität, Parästhesien, Krämpfe bis zum Koma), Mineralisationsstörungen des Knochengewebes (Rachitis bzw. Osteomalazie), Wachstumsstörungen, Muskelschwäche

■ **Tab. 4.4** Vorkommen und Bedeutung von Mineralstoffen – Spurenelemente

Mineralstoff	Wichtige Nahrungsquellen	Funktionen (vereinfacht)	Mögliche Ursachen und Folgen einer suboptimalen Versorgung bzw. eines Mangels
Eisen (Fe)	Organisches Häm-Eisen in Fleisch- und Fleischprodukten (z. B. Schweineleber, Kalbsfleisch, Leberwurst) Anorganisches Nicht-Häm-Eisen in pflanzlichen Lebensmitteln (z. B. Hülsenfrüchte, Hafer, Weizenkleie)	Zentralatom in Hämproteinen wie Hämoglobin und Myoglobin: beteiligt an Sauerstofftransport und Versorgung des Muskels mit Sauerstoff; Bestandteil hämhaltiger- und nicht-hämhaltiger Enzyme: beteiligt am Elektronentransport der Atmungskette, Signaltransduktion, antioxidativem System sowie an Monoxy- und Dioxygenasereaktionen, weitere eisenabhängige Reaktionen: DNA-Synthese, Fettsäure-Desaturierung, Immunabwehr	Manifeste Eisenmangelanämien in Industrieländern eher selten, latenter und insbesondere prälatenter Eisenmangel (entleerte Eisenspeicher) häufig Ursachen: Blutverluste, Absorptionsstörungen Folgen: in der Frühphase Allgemeinsymptome wie Kraftlosigkeit, Blässe, Müdigkeit, Infektanfälligkeit; bei schwerem Eisenmangel hypochrome mikrocytäre Anämie (Sauerstofftransport und -versorgung gestört)
Iod (I)	Seefische (Seelachs, Kabeljau), Muscheln, Algen, Pilze, Hülsenfrüchte, Weizenkleie, sämtliche mit jodiertem Speisesalz hergestellte Lebensmittel	Bestandteil der Schilddrüsenhormone Thyroxin (T4) und Triiodthyronin (T3), damit beteiligt an: Beeinflussung der Genexpression, Zelldifferenzierung und -wachstum, Knochenbildung, Hirnentwicklung, Intermediär-stoffwechsel, Energiewechsel (Synthese von ATP sowie verschiedener Proteine der Atmungskette)	Ursachen: alimentär bedingt Folgen: Schilddrüsenunterfunktion (Hypothyreose), Proliferation des Schilddrüsengewebes, Schilddrüsenvergrößerung (Struma bzw. Kropf), schwerste Form: Kretinismus bei Kindern, deren Mütter bei der Schwangerschaft unterversorgt waren (Missbildungen des Skeletts, der Organe, Schädigung des ZNS)
Fluor (F)	Walnüsse, Sardinen (gegart), Teeblätter	Mineralisierung des Knochengewebes (bildet Kristallisationskeim), Einlagerung in die Hartsubstanz der Zähne, Härtung des Zahnschmelzes, Hemmung der glucoseabbauenden Enzyme im Mund, Karies-Prophylaxe, Stimulation der Osteoblasten	Ursachen: unsachgerechte Anwendung von Fluoridtabletten, fluoridhaltigen Supplementen oder Zahnpasten Folgen: Skelettfluorose (gestörte Knochenmineralisation), Dental- oder Zahnfluorose (Zahnschmelzverfärbungen)
Selen (Se)	Paranüsse, Sesam, Pilze, Heering, Rotbarsch, Kabeljau, Innereien, Naturreis	Bestandteil der Glutathionperoxidase und somit des antioxidativen Systems, beteiligt am Schilddrüsenstoffwechsel (Aktivierung der Thyroxin-Deiodase, welche die Umwandlung von Thyroxin (T4) in Trijodthyronin (T3) katalysiert), Immunmodulation	Ursachen: geringe Zufuhr mit der Nahrung, parenterale Ernährung Folgen: Anämien, Skelettmyopathien, Wachstums- und Knochenbildungsstörungen, Kardiomyopathie insbesondere bei Frauen und Kindern (Keshan-Krankheit), Deformierung der Extremitätengelenke durch degenerative Osteoarthritis (Kashin-Beck-Krankheit)

■ Tab. 4.4 (Fortsetzung)

Mineralstoff	Wichtige Nahrungsquellen	Funktionen (vereinfacht)	Mögliche Ursachen und Folgen einer suboptimalen Versorgung bzw. eines Mangels
Zink (Zn)	Fisch, Schalentiere (z. B. gegarte Austern), Geflügel, Rindfleisch (gegart), Innereien, Weizenkleie, Haferflocken, Hülsenfrüchte, Nüsse, Samen, Milchprodukte	Bestandteil und Cofaktor von mehr als 200 Enzymen (alle 6 Enzymklassen): beteiligt am Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Fette, Proteine und Nucleinsäuren, CO ₂ -Transport, Säure-Basenhaushalt, Wundheilung, antioxidativer Abwehr, Immunabwehr, Insulinspeicherung in β -Zellen, als Bestandteil von Enzymen und Transkriptionsfaktoren beteiligt an Genexpression (Proteinbiosynthese und Kollagensynthese)	Ursachen: Malabsorptionssyndrome, parenterale Ernährung, ungenügende Zufuhr, Nierenfunktionsstörungen Folgen: Wachstumsstörungen, gestörte Glucosetoleranz, verminderte Wundheilung, Hautveränderungen (Dermatitis), Haarausfall, Störungen bei Reproduktionsfunktionen, Appetitlosigkeit, Verlust der Geschmacks- und Geruchsempfindungen
Kupfer (Cu)	Innereien, Fische, Schalentiere, Nüsse, Vollgetreide, Kakao, Tee, einige grüne Gemüsesorten	Als Cofaktor von Metalloenzymen beteiligt an Energieproduktion, Eisen- und Kupfermetabolismus, Elektronentransport in der Atmungskette, antioxidativer Abwehr, Neurotransmittersynthese und -metabolismus, Hämatopoese, Melaninsynthese, Bindegewebssynthese (Knorpel, Knochen, Haut)	Ursachen: alimentär bedingt sehr selten, gestörte gastrointestinale Absorption (z. B. bei Zöliakie und Kurzdarmsyndrom) Folgen: hypochrome, mikrozytäre Anämie als Folge eingeschränkter Hämoglobinsynthese, Störungen des Kollagen- und Elastinstoffwechsels, gestörte Knochenbildung, kardiovaskuläre Schäden, Pigmentstörungen im Bereich von Haut und Haaren
Chrom (Cr)	Bierhefe, Fisch, Fleisch, Innereien, Eier, Vollkornprodukte, Pilze, Milch und Milchprodukte	Bestandteil des Glucosetoleranzfaktors, Genexpression im Glucosestoffwechsel, Potenzierung der zellulären Insulinwirkung (dadurch Einbindung in Glucose- und Fettstoffwechsel)	Chrommangelzustände bisher selten beschrieben, Essenzialität von Chrom steht inzwischen in Frage
Cobalt (Co)	Bestandteil von Vitamin B ₁₂ (Cobalamin)	Stimulation der Erythropoese	Alimentär nur in Verbindung mit Vitamin B ₁₂ -Mangel
Molybdän (Mo)	Hülsenfrüchte, Getreide, Gemüse, Milchprodukte	Bestandteil eines Cofaktors für verschiedene Enzyme (Xanthinoxidase, Aldehydoxidase, Sulfoxidase), Elektronenübertragung, Nucleotidabbau	Aminosäure-Intoleranz, Störung des Purinabbaus
Mangan (Mn)	Nüsse, Vollkorngetreide, grünes Blattgemüse, Hülsenfrüchte	Enzymaktivator (Superoxid-Dismutase, andere Metalloenzyme, die im Intermediärstoffwechsel von Kohlenhydraten, Aminosäuren und Cholesterin bedeutsam sind)	Klinischer Mangel selten: Dermatitis, Nagelveränderungen, parkinsonähnliche Symptome

■ **Tab. 4.5** Durchschnittliche Mineralstoffzufuhr in Deutschland im Vergleich zu den Referenzwerten

Mineralstoff	Referenzwerte (m/w) für die tägliche Zufuhr (Altersgruppe 25 bis unter 51 Jahre)	Prozentualer Anteil der Bevölkerung (m/w) im Alter von 14–80 Jahren, der die empfohlene Zufuhr nicht erreicht ³
Natrium	550 mg/550 mg	0,0/0,1
Kalium	2000 mg/2000 mg	4,0/8,4
Calcium	1000 mg/1000 mg	46,1/55,2
Magnesium	350 mg/300 mg	26,1/28,6
Eisen	10 mg/15 mg	14,2/57,8
Iod ¹	200 µg/200 µg	96,0/97,0
Iod ²	200 µg/200 µg	27,6/53,3
Zink	10 mg/7 mg	32,3/21,0

m/w: männlich/weiblich

¹ Ohne Berücksichtigung von jodiertem Speisesalz

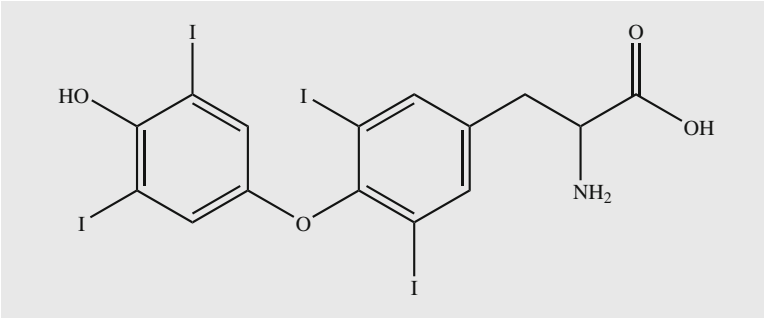
² Unter Berücksichtigung von jodiertem Speisesalz

³ Durchschnittswert über die gesamte untersuchte Gruppe; innerhalb der verschiedenen Altersgruppen schwankt dieser Anteil teilweise erheblich

ummangel zu befürchten. Bei einigen anderen Mineralstoffen ergeben sich im Mittel ebenfalls vergleichsweise hohe Zufuhren. Die genauere Analyse der Situation verdeutlicht allerdings, dass in einigen Fällen ein signifikanter Anteil der Bevölkerung nicht die wünschenswerte Aufnahme erreicht (z. B. Magnesium, Zink).

Am kritischsten wird weltweit und auch in Deutschland die Versorgung mit **Iod** eingestuft. Nach den Ergebnissen der NVS II (2008) liegt der Median der Iodzufuhr ohne Berücksichtigung von **jodiertem Speisesalz** für beide Geschlechter deutlich unter der empfohlenen Menge, am geringsten ist die Zufuhr bei Jugendlichen und jungen Erwachsenen. Ohne die Verwendung von jodiertem Speisesalz liegen in Deutschland 96 % der Männer und 97 % der Frauen unter dem Referenzwert. Eine erheblich bessere, wenngleich noch immer nicht optimale Lage ergibt sich, wenn der Verzehr von jodiertem Speisesalz berücksichtigt wird. Schwer zu erfassen bleibt die Bedeutung eines zunehmenden Einsatzes von jodhaltigen Mineralstoffmischungen im Futter von Milchkühen. Dies führt aber offenbar dazu, dass die tatsächliche Jodversorgung insgesamt besser ist als weithin angenommen. Daten zur Jodausscheidung mit dem Urin (dies repräsentiert die Versorgungssituation des Organismus) belegen inzwischen eine insgesamt befriedigende Situation für die meisten Bevölkerungsgruppen, nicht aber beispielsweise für Schwangere. Iod wird als Iodid aufgenommen und vom Körper zum Aufbau des Schilddrüsenhormons **Thyroxin** (■ Abb. 4.1) verwendet. Steht nicht genügend Iod zur Verfügung, kommt es zu einer Vergrößerung der Schilddrüse (u. a. Kropf), womit eine ausreichende Hormonproduktion aufrechterhalten werden soll. Iodmangel führt vor allem beim Säugling sowie während der Schwangerschaft beim Fötus zu schweren Schäden, da Thyroxin die Entwicklung des Gehirns und der Knochen unterstützt.

Auch die Versorgung mit **Calcium** ist vielfach als kritisch anzusehen, in allen Altersgruppen in Deutschland liegt die Aufnahme des Elements weit unter den Referenzwerten. Insgesamt 46 % der Männer und 55 % der Frauen erreichen die empfohlene tägliche Calciumzufuhr nicht.



■ Abb. 4.1 Thyroxin

Aufgrund erhöhter Eisenverluste während der Menstruation und geringerer Eisenspeicher im Vergleich zu Männern, kann die Versorgung mit **Eisen** insbesondere bei Frauen im gebärfähigen Alter unzureichend sein. Aus heutiger Sicht sollte eine ergänzende Eisengabe allerdings nur bei bestehendem Eisenmangel und nicht prophylaktisch erfolgen (► Abschn. 4.6).

Wie auch bei Vitaminen (► Abschn. 3.5) führt eine dauerhaft zu niedrige Mineralstoffzufuhr zu fortschreitenden Mangelzuständen (■ Tab. 4.3), die auf Grund ihrer anfänglich unspezifischen Symptomatik nur schwer zu diagnostizieren sind. Ursachen für einen Mineralstoffmangel sind eine einseitige oder ungenügende Ernährung, krankheitsbedingte Absorptionsstörungen oder erhöhte Verluste über den Urin, die Verwendung bestimmter Arzneimittel sowie ein erhöhter Bedarf in bestimmten Lebenssituationen (z. B. Schwangere und Stillende, Hochleistungssportler, Senioren).

4.6 Überdosierung

Auch bei Mineralstoffen kann eine akut oder chronisch überhöhte Zufuhr zu unerwünschten Wirkungen führen. Wie im Kapitel Vitamine näher dargestellt (► Abschn. 3.6), können verschiedene toxikologische Kennwerte definiert werden. Für praktische Zwecke am bedeutsamsten ist der Tolerable Upper Intake Level (UL). Dieser stellt die Dosierung eines Nährstoffes dar, bei der auch im Falle einer lebenslangen Zufuhr nicht mit dem Auftreten unerwünschter Wirkungen zu rechnen ist. Die Toxizität der einzelnen Mineralstoffe wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst.

Natrium steht im Fokus kontroverser Diskussionen um dessen Einfluss auf die primäre **Hypertonie**. Allerdings ist der Einfluss von Natrium auf den Blutdruck individuell sehr unterschiedlich. Während salzsensitive Personen mit normalem oder erhöhtem Blutdruck auf eine Kochsalzrestriktion mit sinkendem Blutdruck reagieren, zeigt sich dieser Effekt bei einem Großteil der Bevölkerung nicht. Eine langfristig überhöhte Kochsalzzufuhr war in Beobachtungsstudien zudem Herz-Kreislauferkrankungen, Osteoporose, Krebserkrankungen, Nierensteinleiden assoziiert.

Eine Überversorgung mit **Kalium (Hyperkaliämie)** tritt in der Regel als Folge einer gestörten Ausscheidung des Elementes über die Niere auf. Auch im Zusammenhang mit den Symptomen einer Acidose, bei der Kalium vermehrt in den Extrazellulärraum austritt, kommt es zu einem erhöhten Kaliumspiegel im Blut. Die Folge ist eine Veränderung des Membranpotenzials mit einer Störung der Erregungsbildung und -leitung. Die klinischen Folgen einer Hyperkaliämie, wie beispielsweise Muskelschwäche, sind unspezifisch.

Aufgrund der sehr geringen Toxizität von **Magnesium** kommt eine ausgeprägte **Hypermagnesiämie** praktisch nur bei Niereninsuffizienz vor, d. h. wenn die renale Magnesiumausschei-

dung gestört ist. Magnesiumsalze besitzen allerdings eine abführende Wirkung, da sie aus dem Darm sehr langsam absorbiert werden.

Eine Überversorgung mit **Phosphor** führt zu einer Beeinträchtigung des Calciumstoffwechsels, da es zu einer Bildung des schwerlöslichen Calciumphosphates kommt. Eine **Hyperphosphatämie** kann die Folge einer chronischen Niereninsuffizienz und eines Parathormonmangels sein.

Eine akute **Eisenintoxikation** kommt äußerst selten vor; zumeist nur bei Kindern nach übermäßiger Einnahme eisenhaltiger Präparate. Zu den Vergiftungserscheinungen durch Eisen gehören Erbrechen, Durchfall, Fieber, Blutgerinnungsstörungen sowie Leber- und Nierenschäden. Chronisch bedingte Eisenüberladungen sind meist die Folge angeborener genetischer Defekte oder wiederholter Bluttransfusionen. Die Folgen einer chronischen Eisenüberversorgung sind oxidative Effekte und eine Akkumulation des überschüssigen Mineralstoffes in den Geweben; Organschäden wie Leberzirrhose sind mögliche Folgen. Inzwischen wird aber auch unabhängig hiervon diskutiert, ob eine langfristig hohe Eisenzufuhr mit der Nahrung oder Supplementen bzw. hohe Eisenspeicher des Organismus gesundheitlich von Nachteil sind. In Beobachtungsstudien zeigte sich ein hiermit einhergehendes Risiko für *Diabetes mellitus*, kardiovaskuläre und neurodegenerative Erkrankungen sowie maligne Tumoren. Die biochemische Rationale hierfür ergibt sich aus der erhöhten Bildung von freien Radikalen und reaktiven Sauerstoffspezies durch Eisen. Eine abschließende Bewertung des Sachverhalts steht noch aus.

Der Versorgungsstatus mit **Iod** ist eher durch eine weltweite Mangelversorgung, als durch das Problem einer Überversorgung charakterisiert. Zu vermeiden ist die Iodsupplementierung bei bestimmten Schilddrüsenerkrankungen auf Grund einer möglichen Verstärkung der Symptome. Eine Überdosierung mit **Fluorid** tritt schon auf, wenn die Zufuhr des Spurenelementes nur leicht über dem Referenzwert liegt. Toxische Dosen ergeben sich bei einer chronischen Einnahme von mindestens 8 mg/d. Klassische Symptome der **Fluorose**, die besonders bei einer langjährigen Zufuhr von mehr als 20 mg/d auftreten, sind Gelenkschmerzen und eine Verkalkung der Ansätze von Muskeln und Sehnen. Eine dauerhafte überhöhte Fluoridzufuhr von mehr als 2 mg/d ist besonders im Kindesalter kritisch zu bewerten, da sie zu einer ausgeprägten Störung der Zahnentwicklung (Dentalfluorose) führen kann, bei der es zu einer Zahnschmelzverfärbung kommen kann („mottled teeth“).

Selen zeigt in höheren Dosierungen charakteristische toxische Effekte. Eine chronische Selenvergiftung (Selenose), die zu Haarausfall, neurologischen Störungen, Nagelveränderungen, Diarrhoe und Leberzirrhose führen kann, tritt allerdings erst bei einer langzeitlichen Aufnahme von deutlich mehr als 1000 µg/d auf. In Abhängigkeit von der hierdurch erreichten Konzentration im Organismus können aber auch bereits niedrigere Dosierungen des Spurenelements mit unerwünschten Wirkungen verbunden sein und das Risiko für Prostatakrebs erhöhen (► Abschn. 4.7).

Eine **Zinkvergiftung** mit Symptomen wie Erbrechen, Kopfschmerzen und Fieber kann nach Verzehr von Lebensmitteln auftreten, die in zinkhaltigen Behältern gelagert wurden. Chronisch bedingt führt in erster Linie eine hochdosierte Zinksupplementierung zu einer Überversorgung. Da Zink in antagonistischer Wechselwirkung mit anderen Mineralstoffen wie Kupfer, Eisen und Calcium steht, kann sich eine Zinküberversorgung negativ auf deren Status auswirken.

4.7 Präventive Wirkungen

Da die therapeutische Breite einiger Mineralstoffe recht gering ist und es in einigen Fällen bereits bei einer vergleichsweise gering überhöhten Aufnahme zu unerwünschten Nebenwirkun-

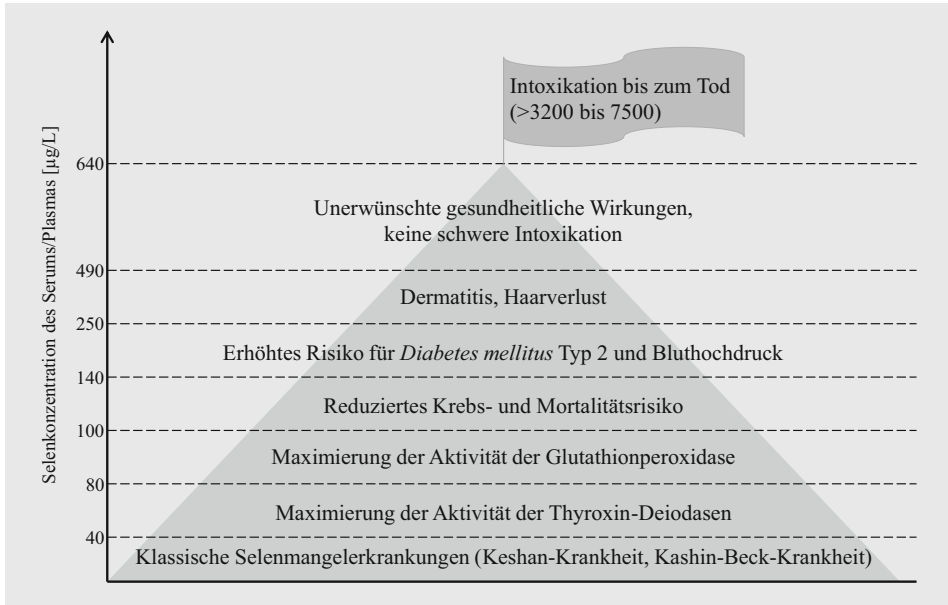
gen kommen kann, sollte vor einer Supplementierung das **Nutzen-Risiko-Verhältnis** abgewogen werden. Unstrittig ist, dass die Anreicherung bestimmter Lebensmittel mit Mineralstoffen sowie die gezielte Gabe in Form von Nahrungsergänzungsmitteln dazu beitragen kann, ein alimentär bedingtes Defizit an einzelnen Mineralstoffen sowie einen erhöhten Bedarf in bestimmten Lebenssituationen auszugleichen. Darüber hinausgehende präventive und teilweise therapeutische Wirkungen sind in weit geringerem Umfang nachgewiesen.

Eine gesteigerte Aufnahme an **Kalium** scheint das Risiko für Schlaganfälle und calciumhaltige Nierensteine zu senken. Besonders bei salzsensitiven Hypertonikern führt der Mineralstoffe zudem in Verbindung mit einer natriumreduzierten Ernährungsweise, zu einer deutlichen Senkung des Blutdrucks.

Calcium besitzt eine zentrale Bedeutung in der Prävention der Osteoporose. Eine ausreichende, vor allem kontinuierliche Calciumgabe von 1200–1600 mg/d vor der Pubertät führt zu einem optimalen Aufbau der Knochenmasse (Peak Bone Mass). Auch in der Sekundärprävention und Therapie der Osteoporose ergeben sich günstige Effekte einer Calciumsupplementierung. Insbesondere bei Frauen nach der Menopause kann durch eine Calciumgabe der Verlust an Knochensubstanz sowie die Frakturhäufigkeit vermindert werden. Des Weiteren stehen hohe Calciumgaben (1500–2000 mg/d) mit einem verminderten Risiko für Dickdarmkrebs in Verbindung. Offenbar übt Calcium auch einen Einfluss auf die Regulation des Blutdrucks aus, wodurch ihm eine antiatherogene Funktion zugesprochen wird. Die letztgenannten Wirkungen sind allerdings noch nicht ausreichend abgesichert.

Aufgrund seiner zentralen Rolle in der neuronalen Reizleitung und seiner Wirkungen auf das Herz-Kreislauf-System (u. a. Steuerung des Gefäßmuskeltonus/arteriellen Blutdrucks, antiarrhythmische, vasodilatative, antithrombotische und kardioprotektive Effekte) wird **Magnesium** in höheren Dosierungen (730–1200 mg/d) erfolgreich in der Therapie von Herz-Rhythmus-Störungen wie Tachykardien eingesetzt. Im Rahmen kardiovaskulärer Erkrankungen kommt Magnesium bei akutem Myokardinfarkt und im Falle endothelialer Dysfunktionen zum Einsatz. Die blutdrucksenkenden Eigenschaften des Magnesiums sind bis heute nicht abschließend geklärt. Unter hohen Dosen Magnesium lassen sich auch Stressreaktionen positiv beeinflussen. Einerseits werden spannungsabhängige Glutamatrezeptoren gehemmt, andererseits kann die Freisetzung von Stresshormonen durch Magnesium reduziert werden. Eine wichtige Funktion des Magnesiums ist die Beeinflussung der Na^+/K^+ -ATPase-Aktivität, weshalb eine kombinierte Gabe mit Kalium empfohlen wird.

Selen ist das Paradebeispiel eines Spurenelements, bei dem es je nach Dosis und Versorgung der jeweiligen Zielgruppe zu präventiven oder auch gegenteiligen Effekten kommen kann. Zahlreiche Beobachtungs- sowie mehrere Interventionsstudien deuten darauf hin, dass eine erhöhte Selenzufuhr das Risiko für die Entstehung bösartiger Tumoren reduzieren kann. Durch die Beteiligung an antioxidativen Mechanismen kann Selen DNA-Schäden vermindern, die Immunfunktion verbessern und die Apoptose von Tumorzellen einleiten. Dabei zeigt sich im Hinblick auf das in diesem Zusammenhang mehrfach untersuchte Risiko für Prostatakrebs eine ambivalente Situation: Männer mit einer vergleichsweise schlechten Versorgungslage (wie sie beispielsweise in Deutschland typisch ist) profitieren von der Gabe moderat dosierter Selensupplemente und senken dadurch das Erkrankungsrisiko. Wird die gleiche Dosis an Selen allerdings an gut versorgte Personen (wie in den USA aufgrund der selenreicheren Böden häufiger zu beobachten) verabreicht, so erhöht dies nach neueren Daten das Risiko für besonders aggressive Formen dieser Erkrankung. Auch die verabreichte Selenform nimmt Einfluss auf die Toxizität. So wird Selenomethionin aufgrund seiner erheblich längeren Halbwertszeit stärker akkumuliert als anorganische Selenverbindungen. Die Beurteilung der Wirkungen und auch



■ **Abb. 4.2** Die „Selenpyramide“ – ein Spurenelement zwischen Mangel und Toxizität. (Quelle: Ströhle und Hahn 2014)

Nebenwirkungen von zusätzlichen Nährstoffgaben kann deshalb immer nur vor dem Hintergrund der Ausgangssituation sowie der insgesamt resultierenden Versorgung erfolgen. Für Selen ergeben sich dabei für verschiedene Selenkonzentrationen in Blutplasma bzw. -serum die in

■ **Abb. 4.2** gezeigten Effekte.

Wegen seiner umfassenden Einbindung in den Stoffwechsel wird dem Spurenelement **Zink** eine Bedeutung in der Prävention und Therapie verschiedener Erkrankungen zugesprochen. Speziell bei Infektionskrankheiten wie Erkältungen finden Zinkpräparate zur Aktivierung und Aufrechterhaltung der Integrität des Immunsystems verstärkt Anwendung. Der Nutzen wird allerdings kontrovers diskutiert, da diese Form der Zinksupplementierung unabhängig vom jeweiligen Versorgungszustand widersprüchliche Ergebnisse zeigte. Zink scheint zudem einen günstigen Einfluss auf die vor allem im Alter auftretende Makuladegeneration des Auges zu nehmen.

Chrom wird seit einiger Zeit in Gewichtsreduktionspräparaten zur Mobilisation der Fettspeicher angeboten. Eine derartige Wirkung auf den Fettstoffwechsel konnte allerdings nicht überzeugend nachgewiesen werden. Auch der verschiedentlich diskutierte Einfluss einer Chromsupplementierung auf eine Verbesserung der Stoffwechselsituation beim *Diabetes mellitus* Typ II ist bislang nicht belegt.

Literatur

Verwendete Literatur

- Hahn A, Schuchardt JP (2011) Mineralstoffe – Stoffwechsel, Funktion, Bedarf, Behrs Verlag, Hamburg
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., medpharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart

Ströhle A, Hahn A (2014) Nährstoffsupplemente – Möglichkeiten und Grenzen. Teil 6: Sicherheit und Unbedenklichkeit, Med Monatsschr Pharm (im Druck)

Weiterführende Literatur

Biesalski HK, Köhrle J, Schümann K (2002) Vitamine, Spurenelemente und Mineralstoffe. Prävention und Therapie mit Mikronährstoffen. Thieme, Stuttgart

Hahn A, Ströhle A, Wolters M (2015) Ernährung – Physiologische Grundlagen, Prävention, Therapie, 3. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart

Max Rubner Institut, Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, Karlsruhe (Hrsg.) (2008) Nationale Verzehrsstudie II Ergebnisteil 2: http://www.was-esse-ich.de/uploads/media/NVSII_Abschlussbericht_Teil_2.pdf

Enzyme

Andreas Hahn

5.1 Kinetik chemischer Reaktionen

Der Ablauf chemischer Reaktionen setzt voraus, dass die reagierenden Stoffe (**Edukte**) miteinander in Wechselwirkungen treten und einen **Übergangszustand** erreichen, der dann zur Bildung der Produkte führt (■ Abb. 5.1). Im Übergangszustand befinden sich die Reaktionspartner auf einem höheren Energieniveau; die Moleküle liegen in einer bestimmten räumlichen Anordnung vor und treffen zudem mit ausreichend hoher Energie aufeinander.

Die Betrachtung dieses Prozesses ist Gegenstand der Reaktionskinetik; im Zentrum steht dabei die Frage nach der Geschwindigkeit einer Reaktion. Sie hängt davon ab, wie viele Moleküle pro Zeiteinheit in den Übergangszustand eintreten und wird bestimmt von der Konzentration der Edukte sowie der Reaktionstemperatur. Für den Eintritt in den Übergangszustand ist die erforderliche **Aktivierungsenergie** ausschlaggebend. Je geringer diese ist, umso schneller ist die jeweilige Reaktion. **Katalysatoren** können die erforderliche Aktivierungsenergie senken und dadurch das Erreichen des Übergangszustandes erleichtern. Hierdurch kommt es zu einem beschleunigten Reaktionsablauf und einer schnelleren Einstellung des Reaktionsgleichgewichts. Die Thermodynamik der jeweiligen Reaktion und damit die Gleichgewichtslage werden durch Katalysatoren hingegen nicht verändert.

In **biologischen Systemen** ist die Geschwindigkeit (bio)chemischer Reaktionen sowohl durch die im Allgemeinen sehr niedrigen Konzentrationen der Reaktionspartner als auch durch die physiologisch bedingt niedrigen Temperaturen extrem limitiert. Dies hat zur Folge, dass ein spontaner Reaktionsablauf viel zu lange dauern würde, um mit dem Leben vereinbar zu sein. Um den Stoffumsatz und einen geordneten Stoffwechsel überhaupt in der notwendigen Zeit sicherzustellen, sind deshalb fast immer Katalysatoren erforderlich. Die Funktion dieser **Biokatalysatoren** wird von **Enzymen** übernommen. Sie können die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur nicht-katalysierten Reaktion um mehrere Zehnerpotenzen steigern.

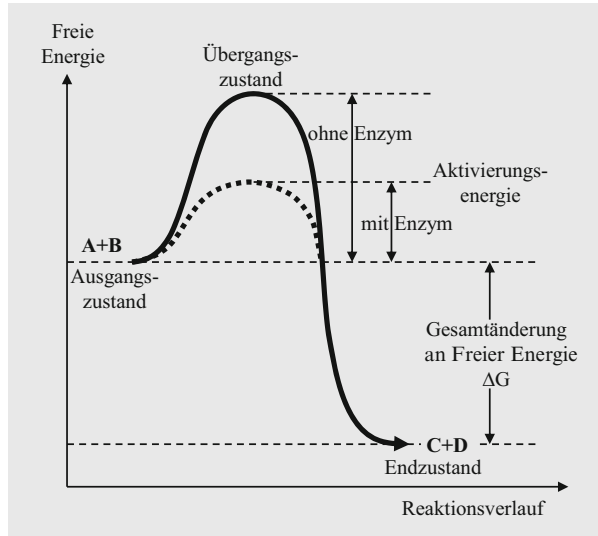
Enzyme besitzen im Bereich der Lebensmittel eine umfangreiche Bedeutung. Sie können deren Eigenschaften, Qualität und Haltbarkeit sowohl in positiver wie in negativer Hinsicht beeinflussen. So sind sie einerseits unentbehrlich für beispielsweise die Herstellung von Backwaren, alkoholischen Getränken oder die Reifung von Obst oder Käse. Andererseits tragen sie zum Verderb von Lebensmitteln bei. Auch in analytischer Hinsicht spielen Enzyme eine wichtige Rolle. Die Tatsache, dass sie im Zuge der Lebensmittelverarbeitung Veränderungen unterliegen, ermöglicht u. a. den Nachweis einer Erhitzung von beispielsweise Milch. Zudem haben sich enzymatische Verfahren in der Routineanalytik für viele Lebensmittelinhaltsstoffe etabliert.

5.2 Struktur und Wirkweise von Enzymen

Der **Begriff Enzyme** leitet sich von den griechischen Begriffen „en“ für „in“ und „Zyme“ für „Hefe“ ab. Er geht darauf zurück, dass in der Frühphase der enzymologischen Forschung vor allem Extrakte aus Bäckerhefe zum Einsatz kamen, um Gärungsprozesse zu untersuchen. Im deutschen Sprachraum war statt des Begriffs Enzym deshalb auch lange die Bezeichnung „Ferment“ (von lat. *fermentum* = „Gärung“) üblich. Sie findet sich im Bereich der Biotechnologie noch immer in Wortstämmen wie Fermenter oder Fermentation.

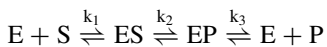
In chemischer Hinsicht handelt es sich bei Enzymen fast ausschließlich um **Proteine**. Eine seltene Ausnahme stellen lediglich die als **Ribozyme** bezeichneten katalytisch wirksamen RNA-Moleküle dar. Wie andere Katalysatoren beschleunigen Enzyme die **Gleichgewichtseinstellung** chemischer Reaktion, ohne das Gleichgewicht selbst zu verändern. Das bedeutet

■ **Abb. 5.1** Energetischer Verlauf einer exogenen Reaktion ohne und mit Zusatz eines Enzyms. ΔG = freie Energie (Gibbs'sche Energie)

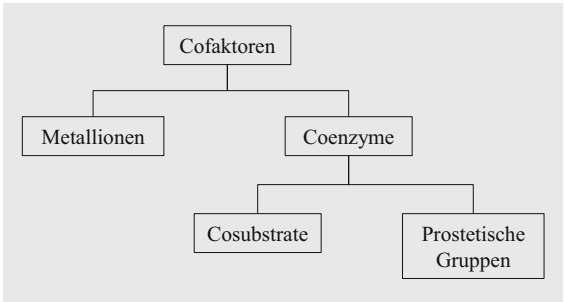


insbesondere, dass thermodynamisch unmögliche Prozesse auch durch Enzyme nicht möglich gemacht werden. Allerdings besteht bei vielen enzymatisch katalysierten Reaktionen die Möglichkeit der **energetischen Kopplung**. Dabei wird eine endergone mit einer (stärker) exergonen Reaktion (z. B. der Hydrolyse von ATP) gekoppelt, so dass beide gemeinsam ablaufen können. Für biologische Vorgänge von zentraler Bedeutung ist die Tatsache, dass die enzymatische Aktivität auf unterschiedlichen Wegen beeinflusst werden kann. Enzyme besitzen daher nicht nur eine katalytische, sondern gleichermaßen eine **regulatorische Bedeutung** für Stoffwechselprozesse.

Der Ablauf enzymkatalysierter Reaktionen ist dadurch charakterisiert, dass das Enzym (E) mit dem oder den Substraten (S) zunächst einen Enzym-Substrat-Komplex (ES) eingeht. Die Umsetzung des Substrats erfolgt dann an das Enzym gebunden, es entsteht ein Enzym-Produkt-Komplex (EP). Dieser zerfällt schließlich in Enzym und Produkt (P). Das Enzym geht somit unverändert aus dem Prozess hervor:



Die Bindung des Substrats erfolgt dabei an das **aktive Zentrum** des jeweiligen Enzyms, einem aus einigen Aminosäuren bestehenden Abschnitt, der eine Art Tasche bildet. Das aktive Zentrum ist aufgrund der spezifischen Aminosäuresequenz und der sich daraus ergebenden räumlichen Struktur so gestaltet, dass es nur für bestimmte einzelne Substrate oder Stoffe mit einer ähnlichen Struktur und charakteristischen Merkmalen zugänglich ist. Enzyme setzen somit nicht alle Stoffe um, sondern zeigen eine mehr oder minder ausgeprägte **Substratspezifität** bzw. **Gruppenspezifität**. In der Vergangenheit wurde diese Spezifität meist als Schlüssel-Schloss-Prinzip bezeichnet. Dieses Modell ist aber aus heutiger Sicht überholt und falsch, weil sich aktives Zentrum und Substrat nicht starr verhalten. Es kommt vielmehr aufgrund physikalischer Wechselwirkungen innerhalb bestimmter Grenzen zu einer räumlichen Anpassung der Substratbindungsstelle („induced fit“, induzierte Passform). Weiterhin zeichnen sich Enzyme durch ihre **Wirkungsspezifität** aus, d. h. sie katalysieren nur eine oder einige wenige Reaktionen.



■ **Abb. 5.2** Übersicht zu Cofaktoren von Enzymen

■ **Tab. 5.1** Herkunft und Bedeutung ausgewählter Coenzyme

Coenzym	Zugrunde liegendes Vitamin	Funktion
Nicotinamadenindinucleotid (NAD ⁺); Nicotinamadenindinucleotidphosphat (NADP)	Niacin (Nicotinsäure, Nicotinsäureamid)	Wasserstoffübertragung
Flavinmononucleotid (FMN); Flavinadenindinucleotid (FAD)	Riboflavin (Vitamin B ₂)	Wasserstoffübertragung
Thiamindiposhat (TDP)	Thiamin (Vitamin B ₁)	Decarboxylierung
Pyridoxal-5-Phosphat (PALP)	Pyridoxin (Vitamin B ₆)	Transaminierung, Decarboxylierung von Aminosäuren
Coenzym A	Pantothersäure	Übertragung von Acylresten
Methylcobalamin	Cobalamin (Vitamin B ₁₂)	Methylgruppendonator
Adenosylcobalamin	Cobalamin (Vitamin B ₁₂)	Verschiebung von Alkylgruppen
Tetrahydrofolat (THF)	Folat	C1-Gruppen-Transfer
Ascorbat	Ascorbinsäure	Hydroxylierungen; Redoxreaktionen
Adenosintriphosphat (ATP)	–	Übertragung von Phosphat- und Adenylgruppen
Ubichinon/Ubichinol	–	Wasserstoffübertragung
Cytochrome	–	Elektronenübertragung

Die Aktivität von Enzymen ist vielfach an die Anwesenheit bestimmter Mineralstoffe gebunden. Hierbei wird zwischen **Metalloenzymen** und **metallaktivierten Enzymen** unterschieden (► Abschn. 4.4). Neben diesen anorganischen Cofaktoren benötigen viele Enzyme die Gegenwart von Coenzymen für ihre Wirkung. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare organische Nicht-Proteine. **Coenzym** und Proteinanteil (**Apoenzym**) bilden gemeinsam das vollständige Enzym (Holoenzym). Von den locker mit dem Enzym assoziierten Coenzymen lassen sich die kovalent an das Protein gebundenen **prosthetischen Gruppen** abgrenzen (■ Abb. 5.2); sie erfüllen die gleichen Wirkungen. Diese Differenzierung unterbleibt in der Praxis allerdings vielfach. Einige Coenzyme bzw. prosthetische Gruppen können im Stoffwechsel von Pflanze und Tier selbst gebildet werden, andere leiten sich von Vitaminen ab (■ Tab. 5.1; ► Kap. 3).

5.3 Nomenklatur und Einteilung von Enzymen

Inzwischen liegt ein international einheitliches Schema zur Benennung und Einteilung von Enzymen vor. Es ist so gestaltet, dass unmittelbar erkennbar ist, was in der jeweiligen Reaktion geschieht. Der Enzymname besteht dabei aus mehreren Teilen: Zunächst erfolgt die Nennung des oder der Substrate, dann wird der Reaktionstyp angefügt, ergänzt um die Endung „ase“.

Entsprechend heißt das Enzym, das im Stoffwechsel des Menschen Alkohole zu den korrespondierenden Aldehyden oder Ketonen (beispielsweise Ethanol zu Ethanal) abbaut „Alkohol:NAD⁺ Oxidoreduktase“. In der Praxis hat sich die systematische Nomenklatur bislang wenig durchgesetzt. Nach wie vor werden Enzyme meist mit Trivialnamen bezeichnet, die auf dem umgesetzten Substrat und dem jeweiligen Reaktionstyp basieren. Daran wird wiederum die „ase“ angehängt. Die übliche Bezeichnung für das vorgenannte Enzym lautet deshalb „Alkoholdehydrogenase“, auch wenn es in der Lage ist, gleichermaßen die umgekehrte Reaktion zu katalysieren. Dies ist beispielsweise der Fall bei der Reduktion von Ethanal zu Ethanol im Zuge der alkoholischen Gärung.

Die von Enzymen katalysierten Reaktionen lassen sich im Prinzip in fünf Gruppen einteilen. Aufgrund einer differenzierten Betrachtung von Synthesereaktionen wird eine Aufteilung in sechs Hauptklassen vorgenommen (■ Tab. 5.2). Dabei werden folgende Reaktionen katalysiert:

- Klasse 1 **Oxidoreduktasen**: katalysieren Redoxreaktionen zwischen zwei Substraten
- Klasse 2 **Transferasen**: katalysieren Gruppenübertragungen zwischen zwei Substraten
- Klasse 3 **Hydrolasen**: spalten Bindungen unter Anlagerung von Wasser
- Klasse 4 **Lyasen**: katalysieren die Bildung bzw. Spaltung („Lyse“) chemischer Bindungen ohne Verbrauch von ATP. Lyasen, die die Synthese neuer Verbindungen katalysieren, werden oft als **Synthasen** bezeichnet. Typische Reaktionen von Lyasen sind die Ausbildung bzw. das Auflösen von Doppelbindungen (Eliminierungs- bzw. Additionsreaktionen)
- Klasse 5 **Isomerasen**: katalysieren die Umlagerung isomerer Verbindungen ineinander
- Klasse 6 **Ligasen** (von „*ligare*“ [lat.] = verbinden): katalysieren wie Lyasen die Knüpfung oder Spaltung von Bindungen, benötigen dazu aber ATP oder andere energiereiche Nukleotide (energetische Kopplung). Ligasen, die die Synthese neuer Verbindungen katalysieren werden meist als **Synthetasen** bezeichnet

Ausgehend von der Einteilung in Hauptklassen erfolgt eine weitere Unterteilung, die es letztlich ermöglicht, jedes Enzym systematisch einzuordnen und mit einer vierstelligen „**Enzyme Commission Number**“ (**E.C.-Nummer**) zu benennen. Alkoholdehydrogenase erhält nach den allgemein akzeptierten Vorgaben der Nomenklatur der International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUBMB) als Klassifizierung die Bezeichnung „E.C. 1.1.1.1“. Die erste Ziffer bezeichnet dabei die Hauptklasse, die nachfolgenden geben zusätzliche Informationen zu den umgesetzten Substraten.

Einteilung am Beispiel der Alkoholdehydrogenase

1. Oxidoreduktase
- 1.1 spezifisch für CH-OH-Gruppen
- 1.1.1 NAD⁺/NADP⁺ als Elektronakzeptor
- 1.1.1.1 Alkoholdehydrogenase

■ Tab. 5.2 Einteilung der Enzyme in sechs Hauptklassen

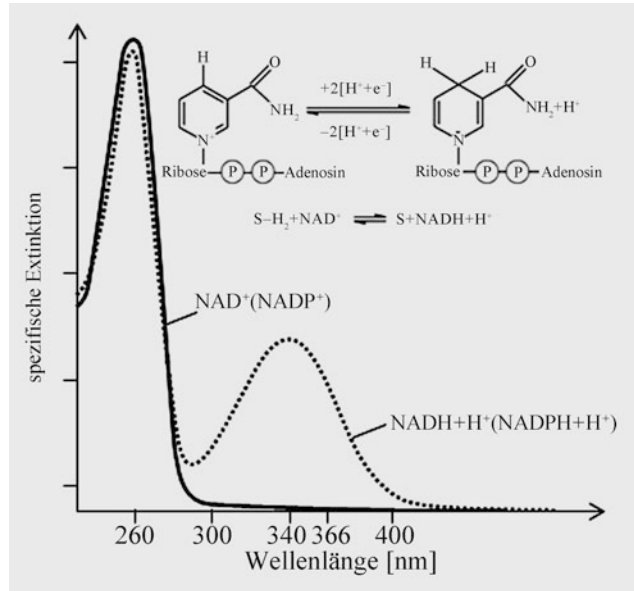
Hauptklasse	Untergruppierung in:	Beispiel
1. Oxidoreduktasen	CH-OH-oxidierend CH-NH-oxidierend Peroxid-bildend	Alkoholdehydrogenase Aminosäureoxidase Polyphenolperoxidase
2. Transferasen	Transphosphatasen Transacetylasen Transaminasen	Hexokinasen Cholinacetylasen Transglutaminase
3. Hydrolasen	Glycosidasen Esterasen Peptidasen	Amylase, Glucosidase, Lactase, Cellulase Lipase, Phosphatase, Pektinesterase Pepsin, Chymosin, Papain, Bromelain
4. Lyasen	C-C-Lyasen C-O-Lyasen C-N-Lyasen	Pyruvat-Decarboxylase Fumarase Argininosuccinat-Lyase
5. Isomerasen	Cis-trans-Isomerasen Epimerasen	Triosephosphat-Isomerase Glucoseisomerase
6. Ligasen	C-C-knüpfend C-O-knüpfend C-N-knüpfend	Peptidsynthetase Carboxylase Glutaminsynthetase

5.4 Bestimmung der enzymatischen Aktivität

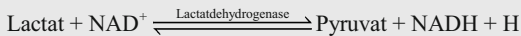
Im Allgemeinen ist es schwierig, die Menge eines Enzyms zu bestimmen. Da diese keine spezifischen strukturellen Merkmale aufweisen, lassen sie sich nicht ohne Weiteres von anderen Proteinen unterscheiden, so dass aufwändige protein- und immunchemische Verfahren erforderlich sind. Aus diesem Grund wird üblicherweise nicht die Menge eines Enzyms ermittelt, sondern dessen katalytische Aktivität. Die **Enzymaktivität** bezeichnet die Geschwindigkeit, mit der eine enzymkatalysierte Reaktion erfolgt, also den Substratumsatz pro Zeiteinheit. Im SI-Einheitensystem wird die Aktivität in Katal (K) angegeben; 1 K entspricht einem Umsatz von 1 mol/s. Da in biologischen Systemen, Lebensmittel eingeschlossen, sehr viel geringere Stoffmengen umgewandelt werden, wird die Aktivität von Enzymen hier meist in Units (U) ausgedrückt. 1 U entspricht einem Stoffumsatz von 1 µmol/min. Ist die Enzymmenge bekannt, so lässt sich auch die **Wechselzahl** eines Enzyms ermitteln. Sie gibt an, wie viel Mol Substrat von einem Mol Enzym bei vollständiger Sättigung in einer Zeiteinheit umgewandelt wird. Dies entspricht der Zahl der von einem Enzymmolekül pro Zeiteinheit umgesetzten Substratmoleküle. Die Wechselzahl erreicht mitunter sehr hohe Werte. So beträgt sie beispielsweise für Katalase (Abbau von H_2O_2 zu O_2 und H_2O) $4 \cdot 10^7/\text{s}$.

Die Ermittlung der Enzymaktivität muss unter **standardisierten Bedingungen** erfolgen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Gemessen wird bei Substratüberschuss und ausreichenden Mengen an Coenzymen und anderen Cofaktoren. Da die Aktivität von Enzymen zudem von pH-Wert und Temperatur abhängt, sind auch diese Einflussfaktoren zu kontrollieren. Erfasst wird bei Aktivitätsmessungen der Verbrauch des Substrates oder die Bildung des Produktes. Hierzu bietet sich in vielen Fällen, direkt oder indirekt, der **UV-Test** an, der bereits in den 1930er Jahren von Otto Warburg entwickelt wurde: Die wasserstoffübertragen-

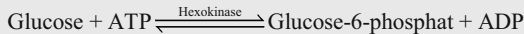
■ **Abb. 5.3** UV-Absorption von $\text{NAD(P)H} + \text{H}^+$ bzw. NAD(P)^+



a Bestimmung von Lactat:



b Bestimmung von Glucose:

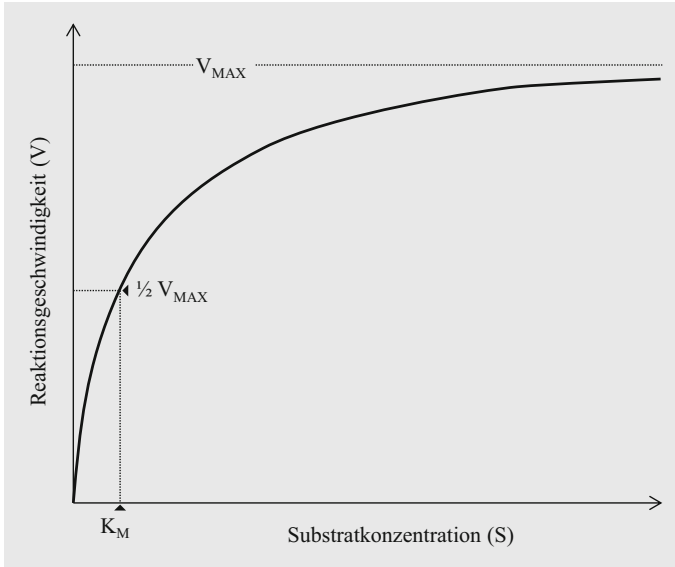


■ **Abb. 5.4** Direkter optischer Test sowie optischer Test mit Indikatorreaktion

den Coenzyme $\text{NADH} + \text{H}^+$ bzw. $\text{NADPH} + \text{H}^+$ zeigen in reduzierter Form eine ausgeprägte UV-Absorption bei 340 nm. Ihre oxidierten Formen NAD^+ bzw. NADP^+ absorbieren hingegen bei dieser Wellenlänge nicht (■ Abb. 5.3). Bei Reaktionen, an denen diese Coenzyme beteiligt sind, kann somit anhand der photometrisch erfassten Veränderung der UV-Absorption direkt auf Substratverbrauch oder Produktbildung geschlossen werden. Sind diese Coenzyme nicht involviert, so ist es vielfach möglich, der eigentlichen Reaktion eine Indikatorreaktion (teilweise noch über eine weitere Hilfsreaktion) nachzuschalten, in der NAD^+ bzw. NADP^+ gebildet oder verbraucht werden. ■ Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft das Prinzip eines optischen Tests mit direkter Messung bzw. Indikatorreaktion.

5.5 Einflussfaktoren auf die Enzymaktivität

Die Aktivität von Enzymen wird durch zahlreiche Faktoren bestimmt. Dies ermöglicht es, ihre Aktivität bei Stoffwechselprozessen den jeweiligen Erfordernissen anzupassen.



■ **Abb. 5.5** Reaktionsgeschwindigkeit eines Enzyms in Abhängigkeit von der Substratkonzentration

Von zentraler Bedeutung ist, ausgehend von einer konstanten Menge des Enzyms, die **Substratkonzentration**. Die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratkonzentration lässt sich bei einfachen enzymkatalysierten Reaktionen durch die **Michaelis-Menten-Gleichung** beschreiben:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

Dabei stellt V die aktuelle Geschwindigkeit dar, $V_{\max}$ die maximale Geschwindigkeit und $[S]$ die Substratkonzentration. Bei k_m handelt es sich um die **Michaeliskonstante**. Sie gibt die Substratkonzentration an, bei der die halbmaximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist und stellt ein Maß für die **Affinität** von Enzym und Substrat dar. Niedrige k_m -Werte sind gleichbedeutend mit einer hohen Affinität; es genügen dann bereits geringe Substratkonzentrationen für die halbmaximale Geschwindigkeit. ■ Abbildung 5.5 zeigt die graphische Darstellung der Beziehung zwischen Substratkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Mit steigender Substratkonzentration nähert sich die Geschwindigkeit asymptotisch dem Maximum. Bei hohem Substratüberschuss sind alle Enzyme an der Umsetzung beteiligt. Die Geschwindigkeit kann durch Substratzugabe nicht gesteigert werden (Reaktion 0. Ordnung). In zellulären Systemen bewegen sich die Substratkonzentrationen häufig im Bereich des k_m -Wertes. Dies ermöglicht es, bei steigendem oder sinkendem Substratangebot die Geschwindigkeit des Stoffwechsels anzupassen.

Der **pH-Wert** nimmt durch Veränderungen der Ladung Einfluss auf die Enzym-Substrat-Bindung. Jedes Enzym weist ein pH-Optimum mit maximaler Wirksamkeit auf. Abweichungen hiervon führen sukzessive zu einem Aktivitätsrückgang bis zum vollständigen Verlust der Aktivität durch Denaturierung des Enzymproteins. In biologischen Systemen finden Enzyme meist pH-Werte vor, die in etwa ihrem Optimum entsprechen. So sind die Pepsine, proteolytisch wirksame Enzyme des Magensaftes, bei pH 1–2 maximal aktiv, während die proteinspaltenden Enzyme des Pankreas ihr Aktivitätsmaximum bei neutralem bis schwach alkalischem pH-Wert zeigen.

Gleichermaßen bedeutsam ist die Temperatur. Eine **Temperaturerhöhung** führt zunächst durch eine Zunahme der kinetischen Energie dazu, dass die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Dies erfolgt aber nur solange, bis das jeweilige Enzymprotein zu denaturieren beginnt. Die hierzu notwendigen Temperaturen sind je nach Enzym sehr unterschiedlich. Dies kann beispielsweise genutzt werden, um eine bestimmte Hitzebehandlung bei Lebensmitteln nachzuweisen. Viele Enzyme werden bereits bei mittleren Temperaturen von 50–60 °C inaktiviert; in thermophilen Bakterien zu findende Enzyme tolerieren hingegen deutlich höhere Temperaturen.

Eine **Temperatursenkung** führt dazu, dass die enzymatische Aktivität sinkt; hierauf beruht beispielsweise die Verminderung des Lebensmittelverderbs durch Mikroorganismenenzyme bei Lagerung im Kühlschrank.

Schließlich kann die Aktivität von Enzymen durch verschiedene **Inhibitoren** oder **Aktivatoren** moduliert werden. Je nach Angriffsort dieser Faktoren am Enzym lassen sich **allosterisch** wirksame Effektoren von solchen unterscheiden, die **isosterisch** wirken. Letztere greifen am aktiven Zentrum des Enzyms an und verdrängen das Substrat, so dass dieses nicht oder nur verzögert umgesetzt werden kann. Auf diesem Mechanismus beruht die Wirkung vieler Arzneimittel. So ist beispielsweise das u. a. als Cytostatikum zur Tumorthherapie eingesetzte Methotrexat aufgrund seiner der Folsäure (► Kap. 3) ähnlichen Struktur in der Lage, das Vitamin bei bestimmten Reaktionen zu verdrängen und damit letztlich die Zellteilung zu inhibieren. Allosterische (griech. „am anderen Ort“) Effektoren greifen nicht am aktiven Zentrum an, sondern treten an einer anderen Stelle mit dem Enzym in Wechselwirkung und verändern dadurch dessen Konformation. Hierdurch kann es je nach Substanz zu einer Aktivierung oder auch Inhibierung der Enzymwirkung kommen.

5.6 Enzyme in Lebensmitteln

In Lebensmitteln finden sich natürlicherweise zahlreiche Enzyme. Sie entstammen dem Stoffwechsel der zugrundeliegenden Pflanzen und Tiere, sind Produkte von mit den Lebensmitteln assoziierten Mikroorganismen oder werden im Zuge der Be- und Verarbeitung hinzugesetzt. In welchem Umfang sie im verzehrsfertigen Lebensmittel noch aktiv sind, hängt von zahlreichen Faktoren ab, insbesondere von einer thermischen Behandlung. In Lebensmitteln natürlicherweise vorkommende Enzyme führen sowohl zu erwünschten als auch zu unerwünschten Effekten (■ Tab. 5.3). Deshalb ist es in zahlreichen Fällen notwendig, sie im Zuge der Lebensmittelverarbeitung zu inaktivieren um Qualitätsverluste zu vermeiden.

Enzyme werden zudem gezielt bei der Lebensmittelherstellung eingesetzt, um darin bestimmte Eigenschaften oder Wirkungen zu erzielen (■ Tab. 5.4). Ihre Verwendung unterliegt je nach Zweck und Herkunft der jeweiligen Enzyme verschiedenen lebensmittelrechtlichen Regelungen, im Speziellen den Vorgaben der Verordnungen (EG) Nr. 1331/2008 und 1332/2008.

Nachfolgend sollen beispielhaft einige wichtige Lebensmittelenzyme aus verschiedenen Hauptklassen kurz dargestellt werden.

5.6.1 Oxidoreduktasen

Wie bereits am Beispiel der zinkhaltigen **Alkoholdehydrogenase** gezeigt (► Abschn. 5.3), katalysieren Oxidoreduktasen Redoxreaktionen, d. h. Oxidation und Reduktion von Substraten.

Tab. 5.3 Natürlicherweise in Lebensmitteln vorkommende Enzyme und ihre erwünschten sowie unerwünschten Eigenschaften (Auswahl)

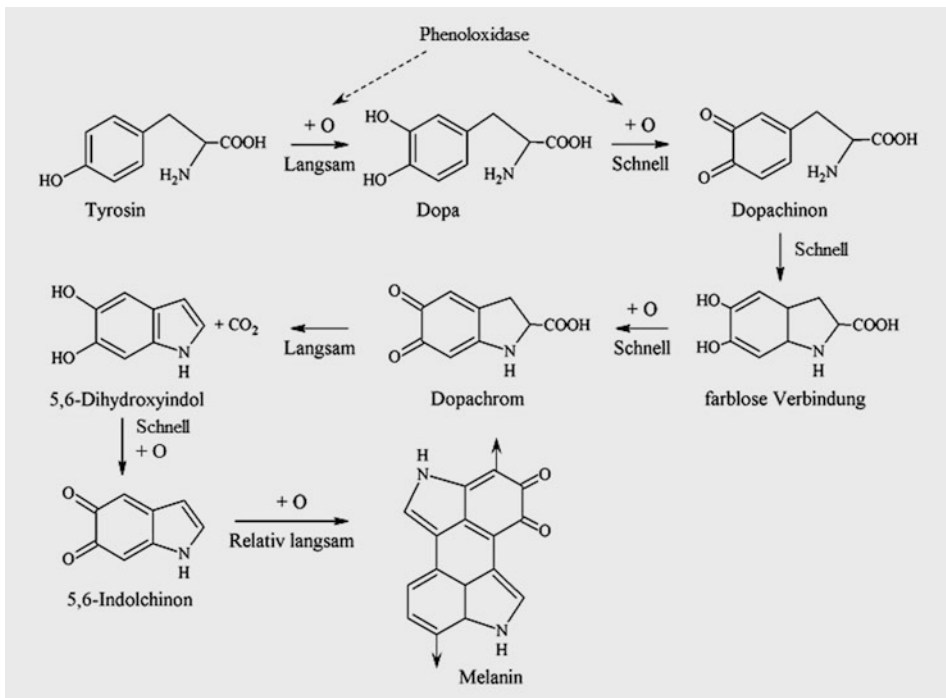
Enzym	Natürliches Vorkommen	Erwünschte Wirkung	Unerwünschte Wirkung
α - und β -Amylasen	Getreide	Mehltreifung	Verlust der Backeigenschaften
Pektinasen, Pektinesterasen	Obst, Gemüse	Reifung von Früchten und Gemüse	Weichfäule
Lipasen	Hafer, pflanzliche Fette und Öle	Aromenbildung	Fettverderb
Lipoxygenasen	Getreide, pflanzliche Fette und Öle	Mehltreifung, Aromenbildung	Bildung von Bitterstoffen, Fettverderb
Polyphenoloxidasen	Obst, Gemüse	Fermentation und Aromenbildung bei Tee, Kaffee, Kakao	Enzymatische Bräunung, Verderb
Peroxidasen	Gemüse		Bildung von Bitterstoffen, Verderb

Tab. 5.4 Anwendung von Enzymen in der Lebensmittelverarbeitung (Auswahl)

Enzym	Technologische Wirkung	Anwendungsgebiet
Amylase	Abbau von Stärke zu Dextrinen	Backwaren, Stärkeverzuckerung, Brauerei
Amyloglucosidase	Abbau von Stärke bzw. Dextrinen zu Glucose	Backwaren, Glucosesirup
Invertase	Abbau von Saccharose zu Glucose und Fructose	Invertzuckersirup, Süßwaren, Marzipan
Glucoseisomerase	Umwandlung von Glucose zu Fructose	Getränke, Süßwaren
Lactase	Spaltung von Lactose	Herstellung lactosefreier Milchprodukte, Speiseeis
Cellulase	Abbau von Zellwänden	Getränke- und Fruchtsaftherstellung
Polygalacturonase	Abbau von Pektinen	Fruchtsaftherstellung, Obst- u. Gemüseverarbeitung
Pektinesterase	Abbau von Pektinen	Fruchtsaftherstellung, Obst- u. Gemüseverarbeitung
Proteasen	Abbau von Proteinen	Backwaren, Fleisch, Fisch, Aromen und Gewürzextrakte, hypoallergene Säuglingsnahrung
Aminopeptidasen	Abbau von Proteinen und Peptiden	Käsereifung, Wurstwaren, Aromen und Gewürzextrakte
Transglutaminasen	Modifikation von Proteinen	Fleisch und Wurstwaren, Fischprodukte, Aromenherstellung
Lysozym	Abbau bakterieller Zellwandbestandteile	Konservierungsmittel bei Hartkäse

■ Tab. 5.4 (Fortsetzung)

Enzym	Technologische Wirkung	Anwendungsgebiet
Rennin	Spaltung von Caseinen	Käseherstellung
Lipasen	Spaltung von Fetten	Käsereifung, Backwaren, Aromen und Gewürzextrakte, Emulgatoren

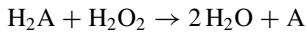


■ Abb. 5.6 Melaninbildung durch Polyphenoloxidasen ausgehend von der phenolischen Aminosäure Tyrosin. (Quelle: ► <http://www.food-info.net/uk/colour/enzymaticbrowning.htm>)

Als Wasserstoffüberträger dienen primär die sich von den Vitaminen Niacin bzw. Riboflavin (► Kap. 3) ableitenden Redoxpaare $\text{NAD}^+/\text{NADH} + \text{H}^+$ und FAD/FADH_2 sowie Sauerstoff.

In Pflanzen, aber auch in Insekten und Crustaceen, findet sich eine Vielzahl von Oxidoreduktasen. Große praktische Bedeutung besitzen kupferhaltige **Polyphenoloxidasen** (PPO). Sie verursachen die enzymatische Bräunung von Obst und Kartoffelprodukten. Verletzungen der Zellstruktur, z. B. beim Schneiden von Obst und Gemüse, führen zur Freisetzung des Enzyms. PPO katalysieren in Gegenwart von Sauerstoff die Oxidation phenolischer Verbindungen zu Chinonen, die dann Polymerisationsreaktionen unterliegen, so dass schließlich intensiv gefärbte Melanine entstehen (■ Abb. 5.6). Um die enzymatische Bräunung zu verhindern bzw. zu reduzieren ist die Inaktivierung von PPO erforderlich. Dies kann u. a. durch Blanchieren, Tiefgefrieren oder Ansäuern (z. B. Zusatz von Zitronen- oder Ascorbinsäure zu Obstsalat) erfolgen.

Peroxidasen katalysieren Oxidationen mittels Peroxiden. Sie kommen auch im Tierreich, hauptsächlich jedoch in pflanzlichen Lebensmitteln (Obst, Gemüse) vor. Meist übertragen sie Wasserstoffperoxid, womit Wasserstoffdonatoren (nachstehend als A bezeichnet) oxidiert werden:



Da Peroxidasen hitzelabil sind, dient ihr Nachweis zur Prüfung, ob für die Tiefkühlung vorgesehenes Gemüse ordnungsgemäß blanchiert wurde. Allerdings hat sich mehrfach gezeigt, dass inaktivierte Peroxidasen nach einiger Zeit wieder aktiv werden können.

Lipoxygenasen (Lipoxidasen) übertragen molekularen Sauerstoff auf Polyenfettsäuren, wodurch Fettsäurehydroperoxide entstehen, die in ähnlicher Weise wie bei der Autoxidation von Fetten zu Carbonverbindungen gespalten werden. Sie stellen daher wichtige Enzyme für die Aromaentwicklung vieler Gemüse dar (z. B. Gurken, Pilze), fördern andererseits allerdings auch die Ranzigkeit von Fetten und pflanzlichen Ölen (► Abschn. 6.6.2).

Katalasen beschleunigen die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zu Wasser und molekularem Sauerstoff. Sie finden sich in der Natur in vielfältiger Form; die bei Mensch und Tier vorkommenden Formen enthalten Eisen in Form von Häm. Bei der Herstellung von Lebensmitteln werden Katalasen u. a. in Kombination mit Glucoseoxidase verwendet, um die Braunfärbung von Eiprodukten und Wein zu vermeiden. Die Bestimmung von Katalase in Milch dient zum Nachweis von Eutererkrankungen.

Nitratreduktasen verwenden FAD als prosthetische Gruppe. Sie kommen in Bakterien (z. B. auch in der Dünndarmbiota des Menschen) vor und reduzieren in der Nahrung (z. B. in Spinat) vorhandenes Nitrat zu Nitrit. Enzyme des gleichen Typs reduzieren Nitrat im Pökelsalz zu Nitrit, das die Umrötung von Fleisch bewirkt.

5.6.2 Transferasen

Transferasen katalysieren die Übertragung von Molekülgruppen zwischen Substraten. Im Bereich der Lebensmittelchemie bedeutsam sind die phosphatgruppenübertragenden **Kinasen**. Ihnen kommt eine zentrale Rolle im Zuge der Energiegewinnung aus Glucose zu (Glycolyse), einem Prozess, der Teil der alkoholischen Gärung ist.

Lebensmittelchemisch und -technologisch wichtig sind auch die **Transglutaminasen**, die eine Polymerisierung und Quervernetzung von Proteinen hervorrufen und aufgrund dieser Eigenschaft zur Texturverbesserung und Aromabeeinflussung bei Fleisch, Fisch und daraus hergestellten Produkten Verwendung finden. Transglutaminasen sind nur bei Anwesenheit der Aminosäure Glutamin aktiv und vernetzen diese bevorzugt mit der ϵ -Aminogruppe des Lysins. Es zeigt sich damit eine Spezifität gegenüber bestimmten Proteinen.

5.6.3 Hydrolasen

5.6.3.1 Esterasen

Esterasen besitzen in Lebensmittelchemie und Physiologie eine große Bedeutung. Die Spezifität verschiedener Enzyme ist dabei unterschiedlich ausgeprägt. So sind Lipasen relativ unspezifisch. Pektinesterasen und Phosphatasen zeigen bereits Gruppenspezifität, Cholinesterasen besitzen eine sehr ausgeprägte Substratspezifität.

Lipasen sind im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitet und katalysieren die sukzessive Abspaltung von Fettsäuren aus Triglyceriden. Die Spaltung von Triglyceriden durch Pankreaslipasen setzt die Emulgierung der Fette durch Gallensäuren und Phospholipide sowie die Anwesenheit einer Colipase voraus.

■ Tab. 5.5 Spaltungsspezifitäten von Glucosidasen

Enzym	Spaltungsspezifität	Substrat	Spaltprodukte
α -Amylase (Endoamylase)	α -1,4-glycosidische Bindungen innerhalb des Moleküls	Amylose, Amylopektin	Dextrine
β -Amylase (Exoamylase)	α -1,4-glycosidische Bindungen vom Molekülende	Amylose, Amylopektin	Maltose, Grenzdextrine
Glucoamylasen	α -1,4-glycosidische Bindungen, α -1,6-glycosidische Bindungen	Amylose, Amylopektin, Dextrine	Glucose, Isomaltose
Isoamylasen	α -1,6-glycosidische Bindungen	Amylopektin	Grenzdextrine
Invertasen	α , β -1,2-glycosidische Bindungen	Saccharose	Glucose + Saccharose
Lactasen	β -1,4-glycosidische Bindungen	Lactose	Glucose + Galactose
Pektinasen	α -1,4-glycosidische Bindungen	Pektin	Galacturonsäure
Cellulasen	β -1,4-glycosidische Bindungen	Cellulose	Cellobiose, β -Glucose

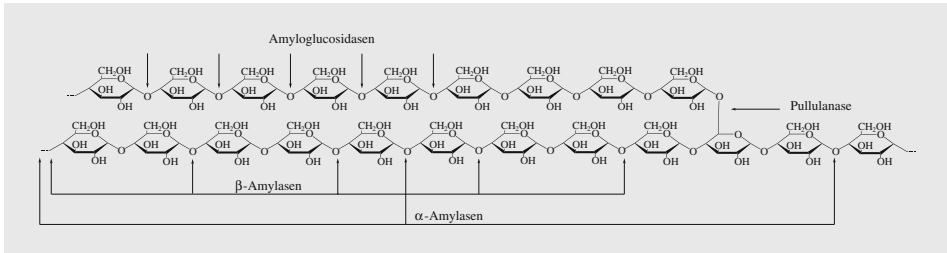
Phosphatasen spalten Mono- und Diphosphorsäureester. Sie sind in biologischen Systemen ebenfalls weit verbreitet und spielen im Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Nucleinsäuren und Phospholipide eine zentrale Rolle. Nach ihrem pH-Optimum werden alkalische, neutrale und saure Phosphatasen unterschieden. **Alkalische Phosphatasen** kommen ausschließlich in von Tier stammenden Lebensmitteln (Käse, Milch, Eier) vor. Da sie relativ temperaturempfindlich sind, werden sie zum Nachweis einer Erhitzung (z. B. Pasteurisierung) herangezogen.

Pektinesterasen spalten aus Pektinen das estergebundene Methanol ab und stellen so den ersten Schritt zur Weichfäule (z. B. von Obst) dar.

5.6.3.2 Glycosidasen

Glycosidasen spalten Acetalbindungen von Kohlenhydraten und sind daher in der Lage, Poly- und Oligosaccharide in kleinere Bruchstücke bzw. Glycoside in Zucker und zugehöriges Aglycon zu zerlegen. Es finden sich zahlreiche Enzyme mit unterschiedlichen Spaltungsspezifitäten (■ Tab. 5.5). Die größte Bedeutung unter den Glycosidasen besitzen die Amylasen. **α -Amylase** kommt in stärkehaltigen Produkten, vor allem im Getreide, vor und findet sich gleichermaßen in tierischen Organismen in Speichel, Pankreas und Hühnereidotter. Auch Schimmelpilze und Bakterien, z. B. *Bacillus subtilis*, bilden das Enzym. α -Amylase zählt zu den **Endoglycosidasen**. Als Endoenzym spaltet sie innerhalb der Kohlenhydratketten die Stärke schnell unter vorwiegender Bildung von Penta-, Hexa- und Heptasacchariden, so dass es zur Stärkeverflüssigung kommt. Im Gegensatz hierzu wirken **β -Amylasen** als **Exoglycosidasen**, die vom nichtreduzierenden Ende her spezifisch Maltoseeinheiten abspalten. Da die Amylasen lediglich 1,4-glycosidische Bindungen hydrolysieren, stoppt ihre Aktivität an Verzweigungen (z. B. bei Amylopektin) bzw. an Phosphatresten. Entsprechend verbleiben neben Maltose und Maltotriose sog. „**Grenzdextrine**“ als Endprodukte der Spaltung. β -Amylasen kommen nur in pflanzlichen Lebensmitteln sowie in Bakterien vor. **Glucoamylasen** (Amyloglucosidasen) vermögen Stärke direkt zu Glucose zu spalten, indem sie sukzessive Glucosereste vom nichtreduzierenden Ende der Amylose abspalten. Die meisten Glucoamylasen können auch die 1,6-glycosidische Bindung im Amylopektin spalten.

Isoamylasen kommen ebenfalls nur in Pflanzen und Bakterien vor und spalten spezifisch die 1,6-glycosidischen Bindungen in Amylopektin und Grenzdextrinen. Die so entstehenden



■ Abb. 5.7 Spaltungsspezifitäten von Amylasen und Glucoamylasen

Amylosebruchstücke können dann mit Exoenzymen weiter abgebaut werden (■ Abb. 5.7). Zu den Isoamylasen zählt auch die bakterielle **Pullulanase**, welche die α-1,6-Bindungen in Pullulan (Polymer aus 1,6-glycosidisch verknüpften Maltotrioseeinheiten), aber auch in Amylopektin und Grendextrinen spaltet.

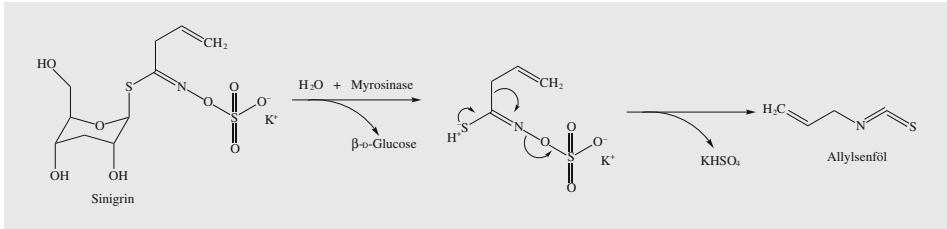
Glucosidasen finden in der Technik weitverbreitete Anwendung. Meist werden sie kombiniert angewandt, wobei die Reaktionsbedingungen auf speziell gewünschte Bruchstücke eingestellt werden können. Da die Enzyme nur verkleisterte Stärke angreifen können, wird die Stärke zunächst bei etwa 70 °C mit Wasserdampf verkleistert und anschließend durch bakterielle **α-Amylasen** teilhydrolysiert. Der weitere Abbau der Stärke und der Dextrinfraktionen erfolgt mit Glucoamylasen und gegebenenfalls Pullulanasen bis zum gewünschten Grad an Dextroseäquivalenten (DE) (**Stärkeverzuckerung**). Auf diese Weise werden **Stärke-**, **Maltose-** und **Glucosesirupe** sowie auch kristalline **Glucose aus Stärke** gewonnen.

Analog verläuft die **Stärkeverzuckerung** bei der Bierbrauerei bzw. der Branntweinherstellung. Hierbei wird Stärke in gärfähige Substrate verwandelt. Während beim Brauen das Gerstenmalz Enzymlieferant und Substrat in einem ist, dient das hochgekeimte Malz in der Brennerei lediglich als Enzymlieferant. Als Substrat fungieren preiswertere Stärken. Auch in der **Bäckerei** kommen Amylasen zum Einsatz. Normalerweise sind sie in genügender Konzentration im Mehl vorhanden und haben die Aufgabe, Maltose als Substrat für Hefe oder Sauerteig zu liefern. Maltosearme Mehle, denen meist auch α-Amylase fehlt, können durch Zugabe von Malzextrakten oder auch durch Pilz-Amylasen aufgebessert werden. Auch sog. „**Auswuchsmehle**“, die aus angekeimtem Korn gewonnen wurden, können derartige Mindergehalte ausgleichen.

Invertase ist eine in der Natur weit verbreitete Glucosidase, die Saccharose in Glucose und Fructose spaltet (Invertierung). Aus Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) gewonnene Invertase kommt bei der Herstellung von Invertzuckercreme („Kunsthonig“) zum Einsatz. Hierdurch lässt sich die alternativ verwendete saure Hydrolyse umgehen, bei der bitter schmeckende Reversionszucker entstehen. Invertase wird auch in Bonbons mit flüssigen Füllungen sowie bei weiteren Süßwaren verwendet, bei denen eine Kristallisation des Zuckers unerwünscht ist. Aus technischen Gründen erfolgt die Füllung zunächst mit saccharosehaltiger Masse, die sich nach Invertierung wegen des schlechten Kristallisationsverhaltens von Fructose verflüssigt.

Lactase spaltet Lactose (Milchzucker) in Glucose und Galactose, wodurch in einigen Milchprodukten (wie Speiseeis und gefrorener, konzentrierter Milch) ein Auskristallisieren der schwerlöslichen Lactose verhindert wird, was sich als sog. „Sandgeschmack“ äußern würde. Darüber hinaus hat Lactase eine große wirtschaftliche Bedeutung bei der Herstellung lactosefreier Milchprodukte. Die Gewinnung des Enzyms erfolgt vor allem aus Hefestämmen (*Torula*-Hefen).

Pektinasen (Polygalacturonasen) spalten das Pektin der Zellwandlamellen von Früchten und bewirken damit sowohl das Reifen als auch das Weichwerden von Früchten. Allein oder zusam-

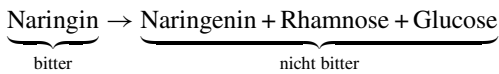


■ Abb. 5.8 Wirkungsweise von Myrosinase

men mit Pektinmethylesterasen und Cellulasen werden sie in der Fruchtsaftindustrie eingesetzt, um als Maische-Enzyme eine Zellockerung und damit eine Erhöhung der Saftausbeuten zu bewirken. In Trübsaftgetränken (Orangensaft, Tomatensaft) verhindern sie durch partiellen Abbau des Pektins, dass sich Trübstoffe absetzen, wodurch die Säfte ein homogenes Aussehen behalten. Die hierfür verwendeten Enzymkombinationen enthalten besonders hohe Anteile an Polygalacturonasen. Auch zur Herstellung von Gemüsebreiprodukten finden die Enzyme Verwendung.

Lysozym (auch: Muramidase, ► Abschn. 16.7), ein u. a. im Eiklar vorkommendes Enzym, spaltet die aus Murein (► Abschn. 7.7.8) bestehende Murein-Sacculus in der Zellwand der meisten Bakterien und führt so zu deren Lyse. In Käse kann es die durch *Clostridien* bewirkte Spätblähung verhindern.

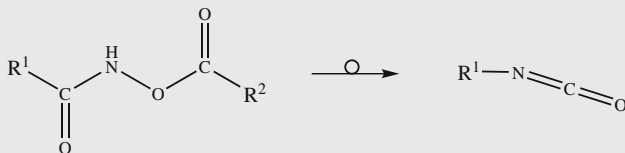
Naringinase wird zur Entbitterung von Orangen- und Grapefruitsäften verwendet. Es hydrolysiert das beim Pressvorgang in den Saft gelangende bitter schmeckende Flavanoglycosid Naringin.



Die Thioglucosidase **Myrosinase** kommt insbesondere in Brassicaceen wie Senf und Rettich vor und spaltet über Schwefel gebundene Kohlenhydratreste aus Glucosinolaten (Senfölglycosiden) ab. Das Enzym wird bei Verletzung der Zellen freigesetzt, wodurch die Bildung der charakteristischen, scharf riechenden und schmeckenden Isothiocyanate erfolgt. ■ Abbildung 5.8 zeigt dies beispielhaft für das in schwarzem Senf vorkommende Sinigrin, bei dessen Spaltung gleichzeitig der Sulfatrest entfernt wird. Unter Einschluss einer Lössen'schen Umlagerung entsteht dann Allylsenföl, das geschmackliche Prinzip von Senf. Aus weißem Senf wird analog p-Hydroxybenzylsenföl freigesetzt.

Lössen'sche Umlagerung, Lössen Reaktion, Lössen-Abbau

Nach Wilhelm Lössen (1838–1906) benannte Reaktion, bei der Hydroxansäure-Derivate zunächst am Stickstoff deprotoniert werden und sich nachfolgend unter Abspaltung eines Acetylrestes in ein Isocyanat umlagern.



■ Tab. 5.6 Spaltungsspezifitäten von Endopeptidasen

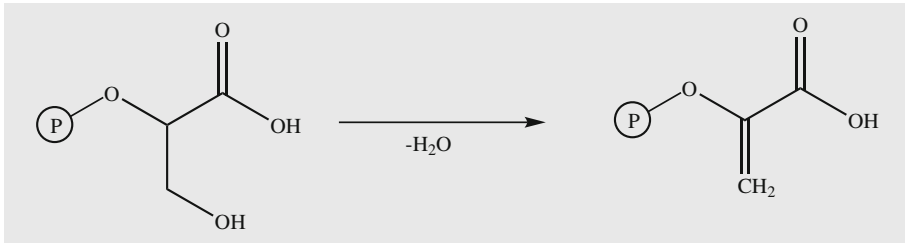
		Wirkungsoptimum bei	
		pH	T (°C)
Pepsin	Tyr-CO–, Leu-CO–, Phe-CO–, Glu-CO–, Asp-CO–	1,5–2,5	37
Trypsin	Lys-CO–, Arg-CO–	7,5–8,5	37
Chymotrypsin	Phe-CO–, Tyr-CO–	7,5–8,5	37
Papain	Glu-CO–, Leu-CO–, Glu-NH ₂ -CO–	4,0–7,0	40–70
Rennin	Glu-CO–, Leu-CO, Phe-CO–	5,8	30–40

5.6.3.3 Peptidasen

Enzyme, die der Spaltung von Peptiden und Proteinen dienen, werden als **Peptidasen** bzw. **Proteasen** bezeichnet, wobei die Differenzierung meist unterbleibt. Nach ihrem Wirkmechanismus lassen sich **Exopeptidasen** von **Endopeptidasen** abgrenzen. Während Enzyme der ersten Kategorie endständig angreifen (Differenzierung zwischen **Amino-** und **Carboxypeptidasen**, die das Molekül vom N- bzw. C-terminalen Ende her zerlegen), spalten Endopeptidasen Proteine spezifisch an bestimmten Bindungen in der Molekülmitte. Endopeptidasen sind im Rahmen lebensmittelchemischer Betrachtungen besonders wichtig, da sie wesentlich zur Bildung von Aromastoffen in proteinhaltigen Lebensmitteln beitragen. Beispiele wichtiger Endopeptidasen und ihre Spezifitäten sind in ■ Tab. 5.6 zusammengestellt. Wichtigste Endopeptidasen im Zuge der menschlichen Proteinverdauung sind die im Pankreas als Vorstufen gebildeten und erst im Dünndarm in ihre aktive Form überführten Enzyme Trypsin und Chymotrypsin. **Trypsin** spaltet jeweils am Carboxylende der Aminosäuren Lysin und Arginin, während **Chymotrypsin** Proteinketten am Carboxylende der aromatischen Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin hydrolysiert. Aufgrund ihrer hohen Spezifität eignen sich diese beiden Enzyme besonders für die Sequenzanalysen von Proteinen. **Pepsin** und **Papain** (s. u.) können dagegen auch an einigen anderen Stellen spalten und sind daher für analytische Zwecke weniger geeignet.

Zahlreiche Lebensmittel (vor allem Leguminosen) enthalten **Trypsin-** und **Chymotrypsin-Inhibitoren**, die in der Lage sind, die Enzyme einzuschließen und sie so zu inhibieren. Durch Erhitzen werden diese ebenfalls aus Proteinen bestehenden Inhibitoren allerdings selber inaktiviert.

Große wirtschaftliche Bedeutung in der Käseherstellung besitzt das aus dem Labmagen junger Wiederkäuer gewonnene Lab, welches ein Enzymgemisch aus **Chymosin (Rennin)** und **Pepsin** ist. Chymosin spaltet spezifisch eine Peptidbindung im κ -Casein der Milch. Das dabei entstehende p-Casein koaguliert in Anwesenheit der in Milch enthaltenen Calciumionen und fällt als so genannter **Käsebruch** aus. Dieses Verfahren wird als **Labkäserei** bezeichnet und übertrifft inzwischen die **Sauermilchkäserei**, bei der das Casein durch Milchsäurebildung gefällt wird, wirtschaftlich bei weitem. Da die Mengen an natürlich erzeugtem Lab begrenzt sind, werden zunehmend pflanzlich, mikrobiell und gentechnisch erzeugte Enzyme als Labersatz eingesetzt. Gegenüber dem klassischen Labferment können beim Einsatz von Labaustauschstoffen jedoch enzymatische Nebenreaktionen auftreten, die im Käse zu unerwünschten Geschmacksveränderungen führen. Sehr reines Chymosin kann mittlerweile gentechnologisch aus Mikroorganismen (*Vibromyces lactis*, *E. coli* u. a.) gewonnen werden, auf die das aus Kälbermägen isolierte Chymosin übertragen wurde.



■ **Abb. 5.9** Bildung von Phosphoenolpyruvat bei der alkoholischen Gärung

Unter dem Begriff **Kathepsine** wird eine Gruppe zelleigener Exo- und Endopeptidasen des Fleisches zusammengefasst, die während des sog. „Abhängens“ (**Fleischreifung**) nach dem Schlachten aktiv werden. Sie lösen das Zellgewebe, vor allem das **Sarkolemm**, partiell auf und führen hierdurch zur Bildung von Peptiden und Aminosäuren, die für die Aromabildung während des Kochens und Bratens von Bedeutung sind.

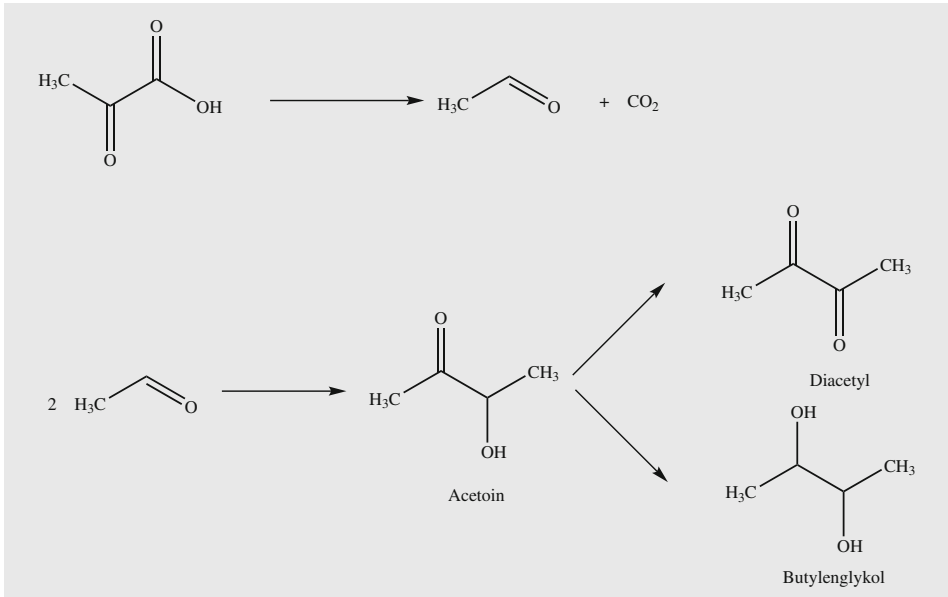
Papain ist eine pflanzliche Protease, die in den tropischen Papayafrüchten vorkommt. Sie wurde schon von den Indianern zum Zartmachen von Fleisch verwendet. Beachtenswert ist das breite pH- und Temperatur-Optimum des Papain (■ Tab. 5.6). Weitere bedeutsame Proteasen pflanzlichen Ursprungs sind **Ficin** (aus Feigen) und **Bromelain** (aus Ananas). Papain, Ficin und Bromelain bewirken bei Fleisch eine Teilhydrolyse des Bindegewebes, wodurch das Fleisch zarter wird. Die Verwendung dieser Enzyme als „**Tenderizer**“ in der Fleischindustrie ist in Deutschland allerdings verboten, ebenso wie der Einsatz zur Spaltung von unerwünschten Proteinen in der Bierbrauerei („**chill proofing**“), die durch Reaktion mit Gerbstoffen Fällungen hervorrufen können (**Biertrub**).

5.6.4 Lyasen

Lyasen spalten C-C-, C-O- bzw. C-N-Bindungen, überwiegend unter Ausbildung von Doppelbindungen (Eliminierungsreaktionen). Bei Stoffwechselprozessen besitzen sie vielfältige Funktionen und gelangen entsprechend auch in Lebensmittel und haben bei fermentativen Prozessen eine wichtige Bedeutung. Ein Beispiel ist die Spaltung von **2-Phosphoglycerat** unter Abspaltung von Wasser zu **Phosphoenolpyruvat** im Rahmen der Glycolyse. Dem Prozess kommt somit eine wichtige Bedeutung bei der **alkoholischen Gärung** zu (■ Abb. 5.9).

Zur Klasse der Lyasen gehören auch die **Decarboxylasen**, die z. B. in reifendem Käse und anderen mit Mikroorganismen in Kontakt kommenden Lebensmitteln vorkommen. Sie überführen Aminosäuren in die korrespondierenden **biogenen Amine**. Ausgeprägte Fermentationsprozesse (stark gereifter Käse, Rotwein) sowie der bakterielle Verderb von Protein gehen mit einer verstärkten Bildung von biogenen Aminen einher. Eine hohe Aufnahme an biogenen Aminen, vor allem dem aus Histidin entstehenden Histamin, z. B. aus Thunfischkonserven, kann zu pseudoallergischen Reaktionen führen. Die in Orangensäften vorkommende **γ-Aminobuttersäure** entsteht aus Glutaminsäure ebenfalls unter Einwirkung einer Decarboxylase.

Eine wichtige Reaktion in diesem Rahmen ist die Entstehung von **Acetaldehyd** aus **Brenztraubensäure** (■ Abb. 18.4). Die Reaktion wird von einem Enzym gesteuert, das **Thiamindiphosphat** als Coenzym nutzt. Das gleiche Enzym katalysiert eine Verknüpfung des Acetaldehyds zu **Acetoin**, das weiter in **Diacetyl** und **Butylenglycol** verwandelt wird (■ Abb. 5.10). Beide besitzen eine Rolle als Aromastoffe vieler Lebensmittel.



■ **Abb. 5.10** Entstehung von Acetaldehyd durch Decarboxylierung von Brenztraubensäure und die weitere Reaktion zu Acetoin

5.6.5 Isomerasen

Isomerasen katalysieren die Umlagerung von Substraten in isomere Verbindungen. Eine herausragende Bedeutung besitzt dabei Glucoseisomerase (auch: Xyloseisomerase). Das Enzym wird bei der Stärkeverzuckerung verwendet und dient dazu, einen Teil der bei der Stärkehydrolyse freiwerdenden Glucose in die süßer schmeckende Fructose umzuwandeln (Herstellung von **Fructosesirupen** bzw. **Iso-Glucose**, ► Abschn. 17.1). Der Prozess hat vor allem in den USA große Bedeutung, wo die aus Maisstärke hergestellten „**high fructose corn syrups**“ (HFCS) Saccharose als Süßungsmittel in vielen Bereichen verdrängt haben, insbesondere bei der Herstellung von Softdrinks.

5.6.6 Ligasen

Ligasen katalysieren die Verknüpfung zweier Moleküle unter Verbrauch von Energie aus einem Nucleosidtriphosphat wie z. B. ATP sowie die entsprechenden Umkehrreaktionen. Verknüpfend wirkende Ligasen werden oftmals als Synthetasen bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist die **Glutaminsynthetase**, die unter ATP-Verbrauch Glutamat und Ammoniak zu Glutamin verknüpft. Im Stoffwechsel bedeutsam sind weiterhin die Fettsäure-CoA-Ligasen, welche die Reaktion von Fettsäuren und Coenzym A zu Acyl-CoA katalysieren.

Literatur

Verwendete Literatur

<http://www.food-info.net/uk/colour/enzymaticbrowning.htm>

Weiterführende Literatur

Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2012) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Aufl., Springer

Bundesministerium für Gesundheit (Österreich) (2012) Lebensmittelenzyme in der EU, Herstellung, Anwendungen, Marktsituation und rechtliche Regelungen, 3. Aufl., Wien

Karlson P (2005) Biochemie, 15. Aufl., Thieme Verlag

Löffler G (2008) Basiswissen Biochemie, 7. Aufl., Springer

Lösche K (2000) Enzyme in der Lebensmitteltechnologie, 1. Aufl., Behr's Verlag

Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (NC-IUBMB) (oJ), Enzyme Nomenclature. Recommendations; <http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/EC1/>

Tegge G (2004) Stärke und Stärkederivate, 3. Aufl., Behr's Verlag

Lipide

Reinhard Matissek

Die eigentlichen Fette oder Triglyceride sind stickstofffreie organische Verbindungen, die im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel gebildet werden und physiologisch gesehen einen hohen Nährwert (Brennwert) besitzen. Unter den Nährstoffen zählen sie zu den größten Energielieferanten.

Brennwert von Fett

Der physiologische Brennwert beträgt für 1 g Fett Δ 9,3 kcal Δ 38,9 kJ.

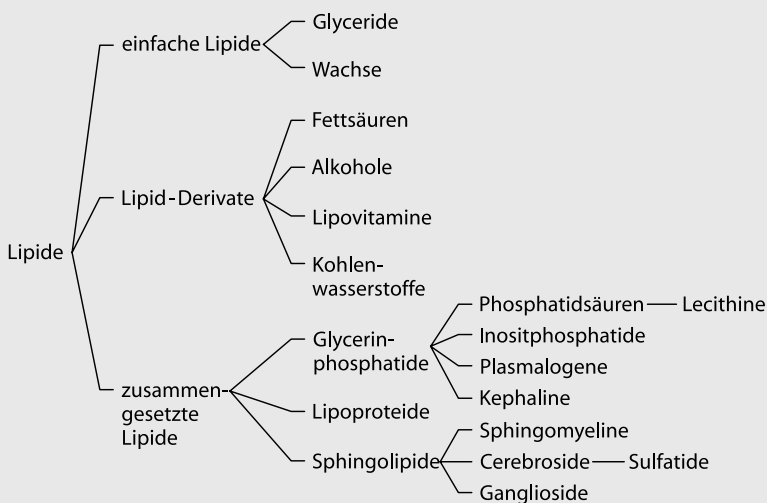
Fette sind in der Regel mit zahlreichen Begleitstoffen (**Lipoiden**) vergesellschaftet, die biogenetisch in naher Beziehung zueinander stehen. Fette und Fettbegleitstoffe werden zusammen auch als **Lipide** (engl. **lipids**) bezeichnet (Einteilung ■ Abb. 6.1).

6.1 Fette, Fettsäuren

Fette (Triglyceride) sind die Ester mehr oder weniger langkettiger Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin. Bisher wurden etwa 200 verschiedene Fettsäuren in der Natur gefunden, von denen jedoch nur relativ wenige in Nahrungsfetten in wesentlichen Konzentrationen auftreten.

Fettsäuren

Fettsäuren ist der Oberbegriff für aliphatische Monocarbonsäuren. Gesättigte Fettsäuren zählen zu den Alkansäuren. Sie bilden eine homologe Reihe mit der Summenformel $C_n H_{2n+1} COOH$. Ungesättigte Fettsäuren gehören zu den Alkensäuren.



■ Abb. 6.1 Einteilung der Lipide

In ■ Tab. 6.1 sind die wichtigsten in Speisefetten vorkommenden **Fettsäuren** zusammengestellt. ■ Abbildung 6.2 gibt eine Übersicht über die strukturelle Vielfalt der Fettsäuren, Fette und Fettbegleitstoffe. Die Unterteilung erfolgt üblicherweise nach dem Sättigungsgrad mit Wasserstoff. So werden Fettsäuren ohne Doppelbindung im Molekül als **gesättigte Fettsäuren** (engl. saturated fatty acids, **SFA**) bezeichnet. Fettsäuren mit einer Doppelbindung werden als **einfach ungesättigte Fettsäuren** (engl. mono unsaturated fatty acids, MUFA) und Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung als **mehrfach ungesättigte Fettsäuren** (engl. poly unsaturated fatty acids, PUFA) bezeichnet. Es fällt auf, dass alle Fettsäuren eine **gerade Kohlenstoffanzahl** besitzen. Das rührt daher, dass Fettsäuren in der Natur über Acetyl-Coenzym A aufgebaut werden, also schematisch aus einer Aneinanderreihung von Acetyl-Resten entstehen. Als ein weiteres Kriterium natürlicher Fettsäuren gilt, dass sie **unverzweigt** sind. Diese beiden Prinzipien werden nur in ganz wenigen, unbedeutenden Fällen durchbrochen. Zum Beispiel wurden in den letzten Jahren in Milchfett sowohl Spuren von ungeradzahligen als auch methylverzweigten und cyclischen Fettsäuren gefunden, deren Bildung auf die Mikrobiota im Pansen zurückzuführen ist.

Fettsäuren mit Doppelbindungen stellen fast ausschließlich **cis-Isolenfettsäuren** dar, d. h. wir finden hier isolierte Doppelbindungen in der cis-Form. **Konjuensäuren** (Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen) sowie trans-Fettsäuren wurden in natürlichen Fetten nur selten beobachtet (► Abschn. 6.2).

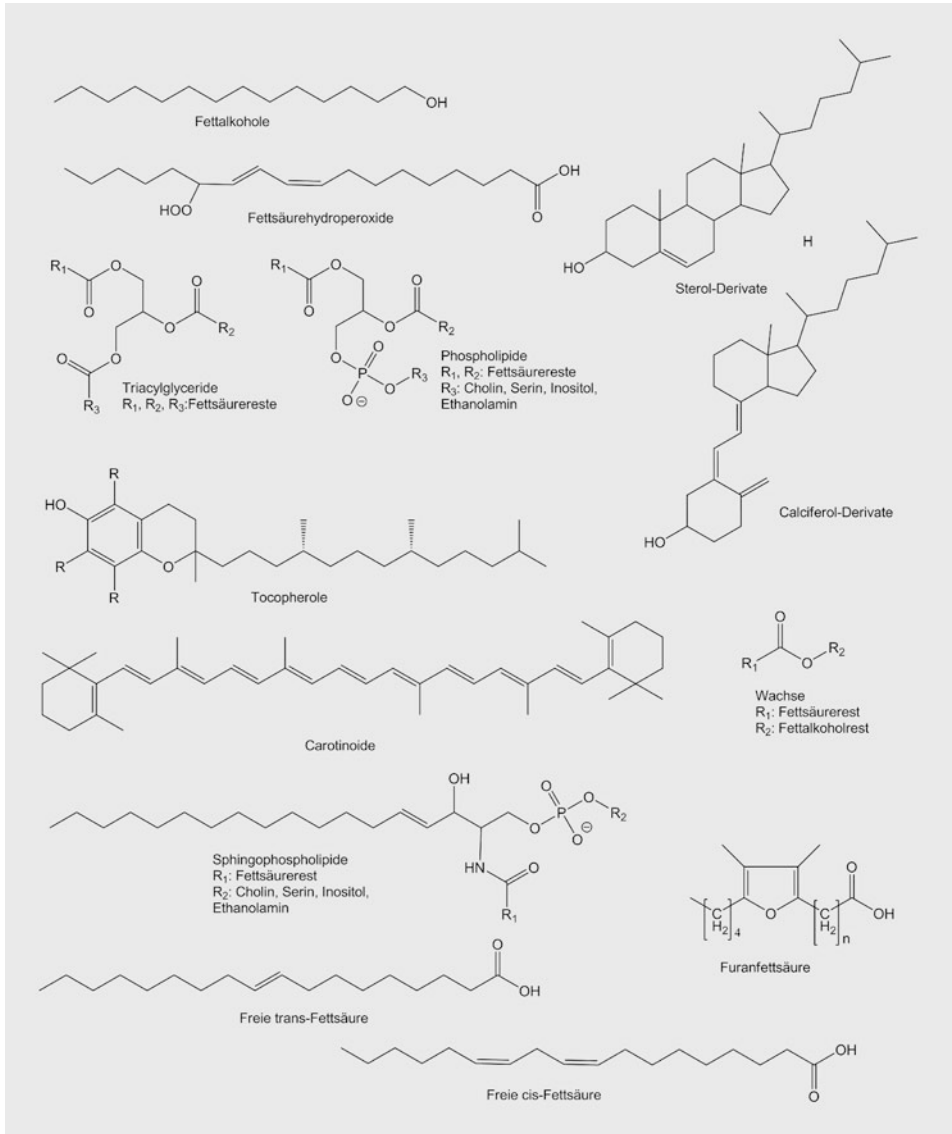
Fette sind meistens recht komplizierte Mischungen von Triglyceriden. Das liegt daran, dass in einem Triglycerid verschiedene Säuren gebunden sein können, also **zwei- oder dreisäurige** Verbindungen darstellen, während andererseits **einsäurige** Triglyceride, in denen Glycerin mit nur einer Fettsäure-Art verestert ist, in der Minderzahl sind. Die Eigenschaften eines Triglycerids hängen darüber hinaus nicht nur von der Kettenlänge der gebundenen Fettsäuren ab, sondern auch von ihrem Gehalt an Doppelbindungen sowie von der Stellung der Fettsäuren im Glycerid-Molekül.

Aus der stereospezifischen Analyse von Triglyceriden wurde klar, dass die Glycerinreste in pflanzlichen Fetten in den Positionen 1 und 3 vornehmlich mit gesättigten Fettsäuren verestert sind, Öl- und Linolensäure über alle Positionen verteilt sein können, während Linolsäure vorwiegend in Position 2 gebunden ist. Da das mittelständige C-Atom in Glyceriden asymmetrisch sein kann, wird ihre Struktur manchmal mit dem Präfix **sn** (**stereochemical numbering**) versehen. Danach tragen die C-Atome mit primären OH-Gruppen die Nummern 1 bzw. 3, während das mittelständige C-Atom die Position 2 darstellt.

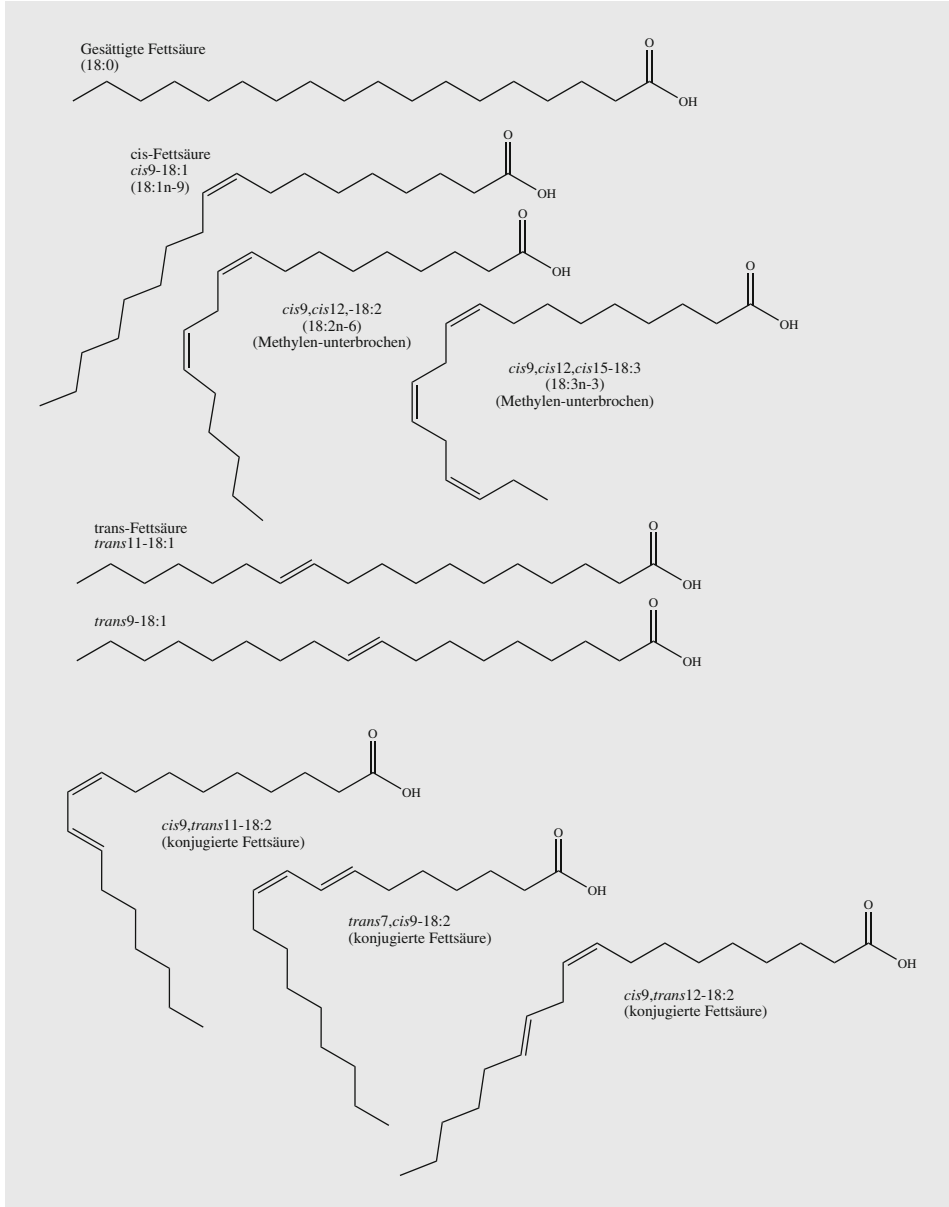
Betrachten wir nun die Eigenschaften des Lauromyristostearins (■ Abb. 6.3), eines dreisäurigen Triglycerids, das Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure gebunden enthält, so ergeben die drei möglichen stellungsisomeren Formen die folgenden Schmelzpunkte für die stabilen β -Modifikationen (■ Tab. 6.2). Von verschiedenen **Fettmodifikationen** wird die sog. β -Form meist beim Auskristallisieren aus einer Lösung erhalten. Beim Abkühlen einer Fettschmelze entsteht zunächst die glasartige γ -Modifikation, die sich beim langsamen Erwärmen über die instabilen α - und β -Modifikationen in die stabile β -Form umwandelt.

Interessant ist auch der Einfluss ungesättigter Fettsäuren auf die Eigenschaften eines Glycerids: Je mehr ungesättigte Fettsäuren im Molekül enthalten sind, umso größer ist die Schmelzpunktdepression.

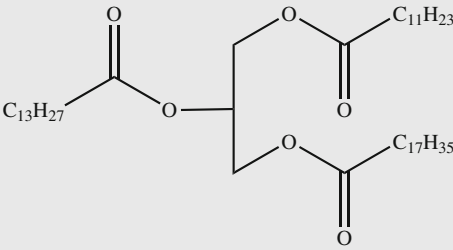
In ■ Tab. 6.2 weisen alle Fettsäuren 18 Kohlenstoffatome auf. Zunehmende Schmelzpunktniedrigungen entstehen, je mehr Ölsäure-Reste im Molekül gebunden sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei Zimmertemperatur flüssige Fette (**Speiseöle**) größere Mengen ungesättigter Fettsäuren enthalten.



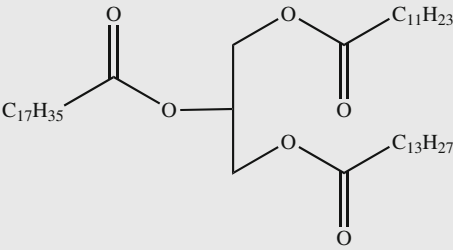
■ Abb. 6.2 Strukturelle Vielfalt der Fettsäuren, Fette und Fettbegleitstoffe



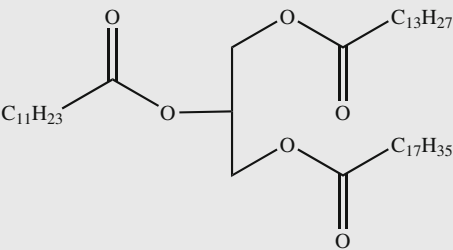
■ Abb. 6.2 (Fortsetzung)



1-Lauro-2-myristo-3-stearin, Fp. 49,5°C



1-Lauro-3-myristo-2-stearin, Fp. 37-38°C



2-Lauro-1-myristo-3-stearin, Fp. 55°C

■ **Abb. 6.3** Isomere Formen von Lauromyristostearin und ihre Schmelzpunkte

■ **Tab. 6.1** In der Natur vorkommende Fettsäuren

Trivialname	Systematischer Name	Formel	Vorkommen
<i>1. Gesättigte Fettsäuren</i>			
Buttersäure	Butansäure	C_3H_7COOH	Milchfett
Capronsäure	Hexansäure	$C_5H_{11}COOH$	Milchfett, Palmkernfett, Kokosfett
Caprylsäure	Octansäure	$C_7H_{15}COOH$	Kokosfett, Palmkernfett, Milchfett

■ Tab. 6.1 (Fortsetzung)

Caprinsäure	Decansäure	$C_9H_{19}COOH$	Kokosfett, Palmkernfett, Milchfett
Laurinsäure	Dodecansäure	$C_{11}H_{23}COOH$	Kokosfett, Palmkernfett, Milchfett
Myristinsäure	Tetradecansäure	$C_{13}H_{27}COOH$	Kokosfett, Palmkernfett, fast alle pflanzlichen und tierischen Fette
Palmitinsäure	Hexadecansäure	$C_{15}H_{31}COOH$	Alle Fette
Stearinsäure	Octadecansäure	$C_{17}H_{35}COOH$	Vorwiegend tierische Fette, Kakaobutter
Arachinsäure	Eicosansäure	$C_{19}H_{39}COOH$	Erdnussfett
Behensäure	Docosansäure	$C_{21}H_{43}COOH$	Erdnussfett, Rapsöl
<i>2. Fettsäuren mit einer Doppelbindung</i>			
Palmitoleinsäure	9-Hexadecensäure	$C_{15}H_{29}COOH$	Seetieröle, wenig in pflanzlichen und tierischen Fetten
Ölsäure	9-Octadecensäure	$C_{17}H_{33}COOH$	Alle Fette
Elaidinsäure	9-Octadecensäure (trans)	$C_{17}H_{33}COOH$	Spuren in tierischen Fetten
Erucasäure	13-Docosensäure	$C_{21}H_{41}COOH$	Cruciferenfette
<i>3. Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen</i>			
Linolsäure	9,12-Octadecadiensäure	$C_{17}H_{31}COOH$	Saffor-, Soja-, Sonnenblumen- und Baumwollsaatöl
Linolensäure	9,12,15-Octadecatriensäure	$C_{17}H_{29}COOH$	Leinöl
Arachidonsäure	5,8,11,14-Eicosatetraensäure	$C_{19}H_{31}COOH$	Spuren in tierischen Fetten
Clupanodonsäure	4,8,12,15,21-Docosapentaensäure	$C_{21}H_{33}COOH$	Fischöle
Nisinsäure	3,8,12,15,18,21-Tetracosahexaensäure	$C_{23}H_{35}COOH$	Fischöle

■ Tab. 6.2 Schmelzpunkte der β -Modifikation einiger Triglyceride

Triglycerid	T (°C)
Tristearin	72,5
1,3-Distearoolein	44,3
1-Stearodiolein	23,5
Triolein	5,5

■ Tab. 6.3 Fettsäuremuster einiger wichtiger Pflanzenfette in %

	Kokosfett	Olivenöl	Sojaöl	Rapsöl
Capronsäure	< 0,8			
Caprylsäure	7,8–9,5			
Caprinsäure	4,5–9,7			
Laurinsäure	44–51			
Myristinsäure	13–18,5	< 1,3	< 0,4	
Palmitinsäure	7,5–10,5	7–16	2,3–10,6	3,2–5
Stearinsäure	1–3	1,4–3,3	2,4–6	1–2,5
Ölsäure	5–8,2	64,5–84,5	23,5–30,8	52,6–63,2
Linolsäure	1–2,6	4–15	49–51	20,7–28,1
Linolensäure			2–10,5	10,1–15,5
Arachinsäure			< 0,5	
Erucasäure				< 1,7
Schmelzpunkt ca.	20 bis 28 °C	–5 bis –9 °C	–7 bis –8 °C	0 °C
Leerstelle: unbedeutender Gehalt				

In den ■ Tab. 6.3 und 6.4 sind die in einigen wichtigen pflanzlichen und tierischen Fetten vorkommenden Fettsäuren aufgeführt. Diese Fettsäuremuster sind gewissen Schwankungen unterworfen, die bei tierischen Depotfetten von der Ernährung, bei pflanzlichen Fetten von Klima und Anbaubedingungen abhängen. So können die Linolsäure-Gehalte in Sonnenblumenöl je nach Provenienz Schwankungen aufweisen. Bei Leinöl wurden umso höhere Linolensäure-Gehalte gefunden, je weiter nördlich der Anbau erfolgte.

Gewisse Ähnlichkeiten zeigen die aus Pflanzen der gleichen Familie gewonnenen Fette. So weisen die Palmsamenfette aus Kokos- und Ölpalme (**Kokosfett** und **Palmkernfett**; diese beiden Fette werden aufgrund der hohen Laurinsäuregehalte als „**Laurics**“ bezeichnet) gewisse Ähnlichkeiten auf, wie auch **Rüb-** und **Senföle** (Familie: *Cruciferae*) gewisse Übereinstimmungen zeigen. Auch durch züchterische Maßnahmen kann das Fettsäurespektrum beeinflusst werden. Hervorstechendes Beispiel ist die Umstellung des Raps-Anbaus in den Hauptanbauländern Kanada, Deutschland, Schweden und Polen auf Sorten, deren Öl weniger als 3 % **Erucasäure** enthalten. Anlass war die Beobachtung, dass Rüböl mit hohem Gehalt an Erucasäure bei Ratten zu Herzverfettung und Nekrosen führt. Obwohl diese Erscheinung bei Mensch und Schwein nicht beobachtet wurde, wurden dennoch Sorten mit hohen Erucasäure-Gehalten ausgemerzt. Neuzüchtungen („**Null-Raps**“) enthalten statt Erucasäure erhöhte Gehalte an Ölsäure (bis 50 %) und Linolsäure (bis 20 %). Andere Züchtungen („**Doppel-Null-Raps**“) haben zusätzlich niedrigere Gehalte an **Thioglucosinolen** (► Abschn. 11.2.4), die bei der Aufbereitung dieser Fette Schwierigkeiten bereiten können. In anderen Rapszüchtungen wurden zusätzlich die Anteile an Linolensäure zugunsten von Linolsäure gesenkt bzw. die Schalenanteile erniedrigt.

■ **Tab. 6.4** Fettsäuremuster wichtiger tierischer Fette in %

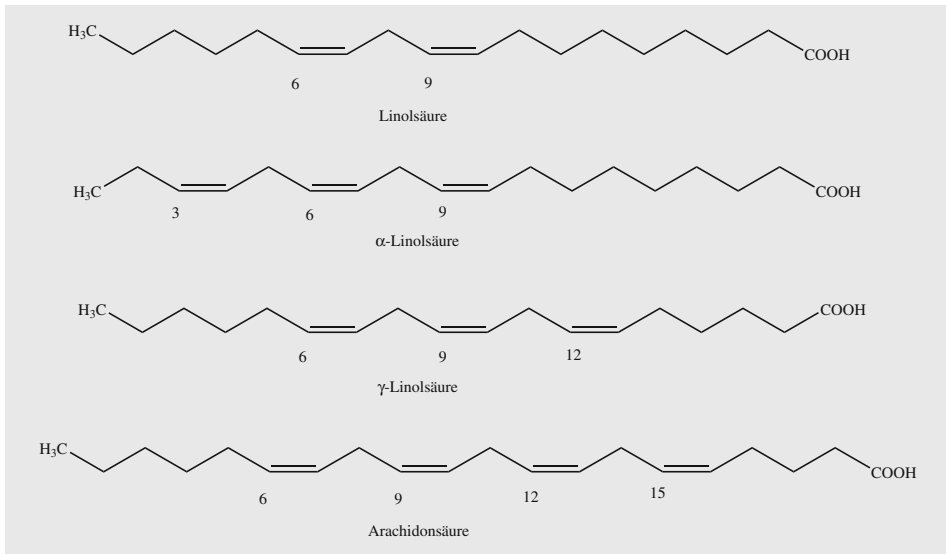
	Butterfett	Schweinefett	Rindertalg
Buttersäure	3,5–4,0		
Capronsäure	1,5–2,0		
Caprylsäure	1,0–1,7		
Caprinsäure	1,9–2,6		
Laurinsäure	2,5–4,5		
Myristinsäure	8–14,6	0,5–2,7	2–6
Palmitinsäure	26–30	19,1–30,5	25–37
Stearinsäure	9–10,5	4,8–22,9	15–30
Ölsäure	19–33	19,2–59,3	28–45
Linolsäure	2,1–3,7	2,8–15,4	2–3
Schmelzpunkt ca.	28 bis 38 °C	26 bis 39 °C	45 bis 50 °C
Leerstelle: unbedeutender Gehalt			

Unter den Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen sind vor allem Linol-, Linolen- und Arachidonsäure (■ Abb. 6.4) wichtig, da ihr Fehlen in der Nahrung zu Gesundheitsstörungen Anlass geben kann. So wurde bei Ratten bei einer Diät unter Eliminierung solcher Fettsäuren Haarausfall, Schorf und Furunkulose festgestellt. Diese Erscheinungen sowie die Brüchigkeit von Fingernägeln wurden auch beim Menschen beobachtet, weshalb diesen Verbindungen anfangs eine Vitaminwirkung zugeschrieben wurde. Noch heute sind manchmal auf kosmetischen Präparaten Hinweise auf „**Vitamin F**“-Gehalte, womit Linol-, Linolen- bzw. Arachidonsäure gemeint sind, verzeichnet. Heute werden diese Verbindungen als **essenzielle Fettsäuren** bezeichnet, da sie vom menschlichen Organismus gebraucht, jedoch nicht in genügender Menge synthetisiert werden und daher dem Körper über die Nahrung zuzuführen sind. Die empfohlene Menge liegt für Erwachsene bei 10 g/d.

Essenzielle Fettsäuren

Essenzielle Fettsäuren sind am Aufbau der Zellmembranen beteiligt und steuern viele lebenswichtige Prozesse im menschlichen Körper.

Besondere Aufmerksamkeit kommt diesen Verbindungen zuteil, seitdem in Tierversuchen eine Reduzierung des Serumcholesterin-Spiegels nach Ernährung mit Linolsäure-Diäten gefunden wurde. Bekanntlich können zu hohe Serumcholesterin-Gehalte eine Atherosklerose hervorrufen, die zum Herzinfarkt führen kann. Die essenzielle Wirkung der drei Fettsäuren scheint dabei auf der Stellung ihrer isolierten Doppelbindungen an den C-Atomen 3-6-9, gezählt vom CH₃-Ende, zu beruhen.



■ Abb. 6.4 Wichtige essenzielle Fettsäuren

Linolsäure (cis,cis-9,12-Octadecadiensäure) ist aus technischen Gründen wohl die wichtigste von ihnen, da sie von den drei genannten essenziellen Fettsäuren (aufgrund von „nur“ zwei Doppelbindungen!) autoxidativ relativ am wenigsten angegriffen wird und auch bei der Fettverarbeitung relativ stabil ist. Im Körper stellt sie eine Vorstufe für Arachidonsäure und den Aufbau von Membranen dar. Sie wird den **ω-6-Fettsäuren** zugerechnet. In ■ Tab. 6.5 sind die wichtigsten Fette mit hohen Linolsäure-Gehalten aufgelistet.

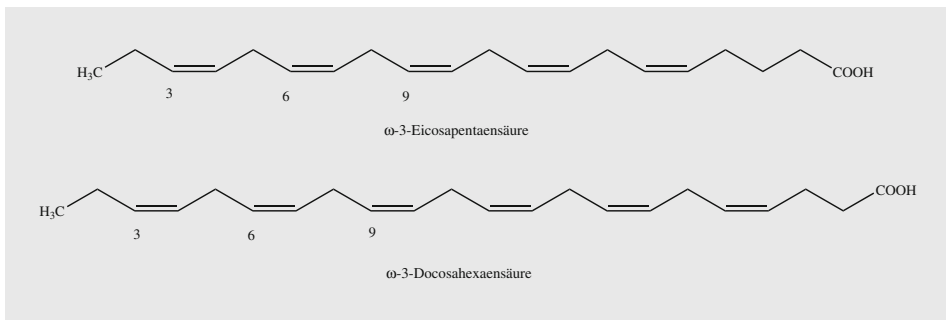
α-Linolensäure kommt in fast allen Pflanzenölen vor, besonders in Lein- (36–46 %) und Hanföl (28 %). Gemüse (z. B. Gurke, Tomate, Kartoffel) enthält Spuren, wo sie zur Aromabildung beiträgt (► Abschn. 14.2). Ihre Essenzialität ist nicht unbestritten. Dagegen wird die in tierischem Muskel gefundene **γ-Linolensäure** als essenziell eingestuft. Sie wird ebenso wie die in Fleisch, Hirn und tierischen Fetten vorkommende Arachidonsäure durch körpereigene Enzyme aus Linolsäure gebildet. Linolsäure ist auch das Zwischenprodukt für die Linolensäurebiosynthese in Pflanzen, hier entsteht indes das α-Isomer.

Arachidonsäure kommt in geringen Konzentrationen in tierischem Gewebe vor, z. B. in Schweinehirn (335 mg/100 g), Innereien, Aal (550 mg/100 g) und Hühnerei (130 mg/100 g). Ihr werden gewisse Zusammenhänge zu Entzündungs-Mediatoren im menschlichen Gewebe nachgesagt.

Heute sind essenzielle Fettsäuren in erster Linie das Ausgangsmaterial für die Bildung von **Prostaglandinen**, Stoffen mit Hormonwirkung, die in einer Reihe von Organen sowie im Gewebe von Säugetieren nachgewiesen wurden. Bei dieser Umwandlung werden die essenziellen Fettsäuren auf 20 Kohlenstoffatome verlängert (z. B. Linolensäure → γ-Homolinolensäure) und unter gleichzeitiger enzymatischer Oxidation (**Cyclooxygenase**) zu Prostaglandinen cyclisiert. Prostaglandine wirken gefäßerweiternd und stimulieren die glatte Muskulatur. Andere, auf diesem Wege entstehende Verbindungen sind die Thromboxane. Dagegen werden **Leukotriene** durch enzymatische Oxidation mittels der in den Vorstufen der Leukocyten vorkommenden **5-Lipoxygenase** gebildet. Prostaglandine, Thromboxane, Leukotriene und Lipoxine werden wegen ihrer Herkunft aus C₂₀-Fettsäuren als **Eicosanoide** bezeichnet. Wegen der zahlreichen,

■ **Tab. 6.5** Fette mit hohen Linolsäure-Gehalten (Gehalte: % Linolsäure, bezogen auf Gesamtfettsäuren)

Safloröl	70–75
Sonnenblumenöl	60–70
Sojaöl	55–65
Baumwollsaatöl	42–48
Maiskeimöl	40–55
Erdnussöl	15–20
Palmöl	8–12

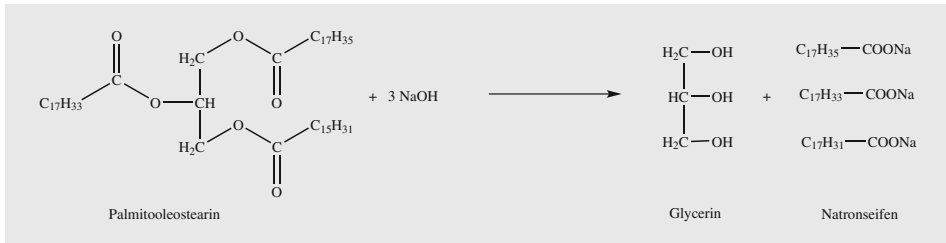


■ **Abb. 6.5** Beispiele für ω -3-Fettsäuren aus Fischölen

im Körper aus Arachidonsäure entstehenden Verbindungen wird auch von der „**Arachidonsäure-Kaskade**“ gesprochen.

Linolsäure hat ohne Zweifel für den Menschen eine günstige, cholesterinsenkende Wirkung. Dennoch sollte die durch die beiden Doppelbindungen bewirkte, leichte Oxidierbarkeit beachtet werden, die eine Atherosklerose-Entstehung und auch Krebsbildung begünstigen kann. Linolsäure wird im Körper über γ -Linolensäure und Dihomo- γ -Linolensäure (C_{20} - 3ω -6) in Arachidonsäure umgewandelt, die u. a. zu Entzündungsmediatoren führt. Es zeigt sich also, dass zu hohe Konzentrationen an Linolsäure in der Nahrung eher schädlich sein können. Dagegen ist erwiesen, dass **ω -3-Fettsäuren** der Atherosklerose und Krebsentstehung entgegenwirken, so dass auf ein ausgewogenes Verhältnis zwischen ω -6- und ω -3-Fettsäuren (empfohlen wird ein Verhältnis von 5:1) geachtet werden sollte.

Zunehmende Beachtung erfahren **ω -3-Eicosapentaensäure** (C_{20} -Fettsäure mit 5 isolierten Doppelbindungen, wobei die erste, vom CH_3 -Ende her gesehen, sich zwischen den C-Atomen 3 und 4 befindet) und andere Fettsäuren vom „ **ω -3-Typ**“ (■ Abb. 6.5), die im Öl von Kaltwasserfischen (Hering, Makrele, Lachs) vorkommen. Sie besitzen offenbar günstige Wirkungen gegen Atherosklerose und Herzinfarkt, wobei die benötigten Mengen (z. B. über Lebertran) niedrig sind. Auf diese Fettsäuren wurden Forscher dadurch aufmerksam, dass Inuit, die bekanntlich viel Fisch essen, kaum zu koronaren Erkrankungen neigen, obwohl sie sich hochkalorisch und fettreich ernähren. Auch in Japan, wo viel Fisch gegessen wird, ist die Atheroskleroseeigung niedriger als in anderen Industrieländern mit hohem Verbrauch an ω -6-Fettsäuren. Auch ω -3-Fettsäuren können Prostaglandine bilden. Vor allem aber gibt es Hinweise darauf, dass ω -3-Fettsäuren z. B. aus einer Makrelendiät wegen ihrer blutdrucksenkenden Wirkung besonders wirkungsvoll bei einer Vorbeugung gegen die koronare Herzkrankheit sind. Diesem Effekt



■ Abb. 6.6 „Natron“-alkalische Verseifung eines Fettes

liegen offenbar mehrere Mechanismen zugrunde, von denen eine Herabsetzung des gefäßverengenden Tromboxans A_2 um etwa 50 % und Vermehrung der gefäßerweiternden Prostaglandine I_2 und I_3 als die wichtigsten beschrieben werden.

Die Erkenntnis der Bedeutung essenzieller Fettsäuren für die menschliche Ernährung hat der Margarineindustrie starke Impulse verliehen, die heute in der Lage ist, aus Pflanzenölen und wässriger Phase ein festes Streichfett herzustellen. Dabei sind vorwiegend linolsäurereiche Öle interessant, deren relative Wirksamkeit im Verhältnis zur oxidativen Beständigkeit besonders hoch ist. Gleichzeitig enthalten Pflanzenöle kein Cholesterin. Unter den tierischen Fetten kann lediglich Schweineschmalz Linolsäure-Gehalte bis 10 % erreichen.

Entsprechend ihrer Struktur sind Fette in Wasser umso unlöslicher, je größere Kettenlängen ihre Fettsäuren aufweisen. Umso besser lösen sie sich in Ether, Benzin, Chloroform und anderen unpolaren Lösungsmitteln.

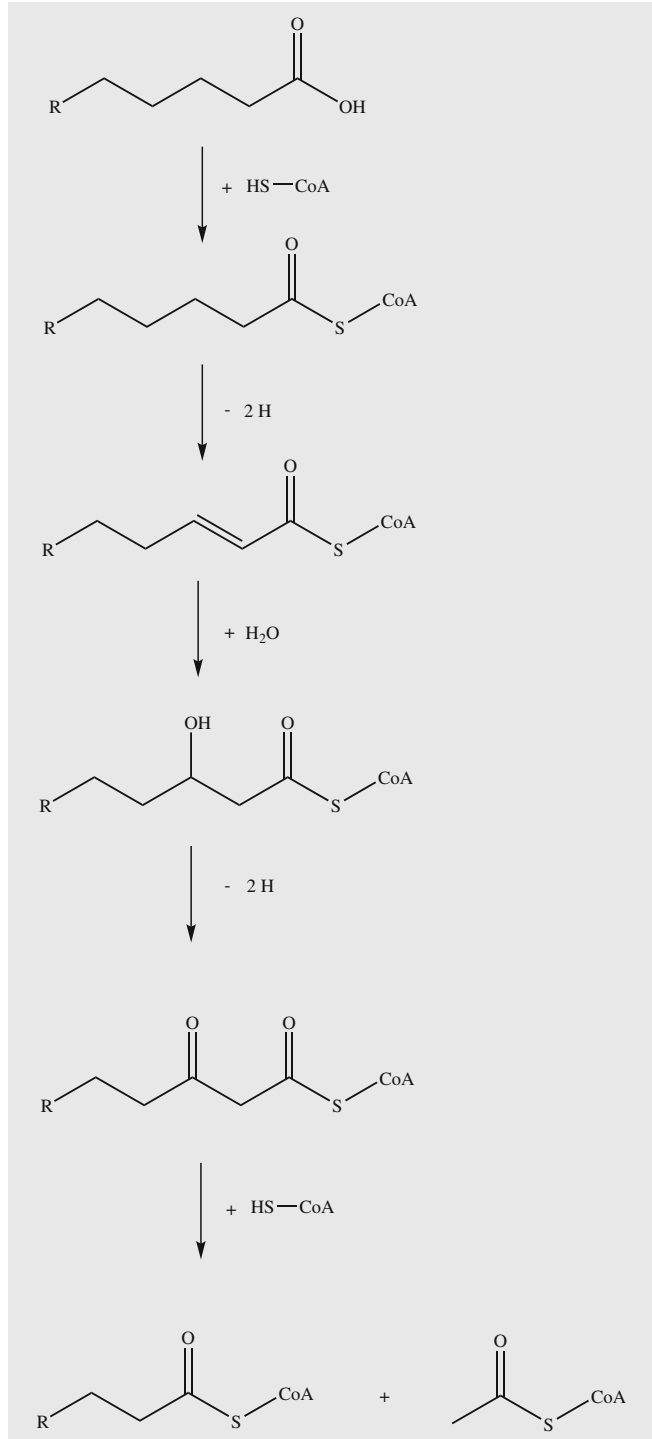
Unter der Einwirkung von wässriger Natronlauge können Fette leicht hydrolysieren („**verseifen**“) und in ihre Grundbausteine zerlegt werden. Die Fettsäuren liegen dann allerdings als Salze vor (**Seifen**). Dieser Prozess ist die Grundlage der Seifenherstellung (■ Abb. 6.6).

Auch **enzymatische Spaltungen** sind möglich. Alle Fettfrüchte enthalten fettspaltende Enzyme (**Lipasen**, ► Abschn. 5.6.3), die sofort in Aktion treten, wenn sie mit dem passenden Substrat in Berührung kommen. Sie setzen dann Fettsäuren frei, die je nach Molmasse mehr oder weniger stark riechend bemerkbar werden. Die Menge der in einem Fett enthaltenen **freien Fettsäuren** dient deshalb als Kriterium für seine Qualität.

Im Verdauungstrakt des Menschen wird Fett durch Gallensäuren emulgiert, wodurch vorhandene Lipasen (z. B. Pankreaslipase) aktiviert werden, so dass eine Spaltung in Glycerin und Fettsäuren eintritt. Dabei kann zwischen **mittelkettigen Triglyceriden** (engl. middle chain triglycerides, MCT), die Fettsäuren mit 8–12 Kohlenstoffatomen enthalten und langkettigen Triglyceriden (mit Fettsäuren länger als C_{14}) unterschieden werden. Während erstere wegen ihrer besseren Wasserlöslichkeit bereits durch die lingualen Lipasen und die des Magens hydrolysiert und von hier an bereits direkt der Leber zugeführt werden, bedürfen die langkettigen Fettsäuren zu ihrer Hydrolyse zunächst einer Emulgierung durch Gallensäuren. Schließlich werden beide in der sekretorischen Phase in Blut und Lymphe transportiert und mittels β -Oxidation verdaut. Es wird deutlich, dass Patienten mit Fettresorptionsstörungen auf MCT ausweichen können.

Bei der **β -Oxidation** (■ Abb. 6.7) wird die Fettsäure zunächst durch Reaktion mit der Mercapto-Gruppe von Coenzym A in den energiereichen Thioester umgewandelt und dieser durch substratspezifische Acyldehydrogenasen am α - und β -Kohlenstoffatom der Säure dehydriert. Nach Anlagerung von Wasser unter Bildung eines β -Hydroxyfettsäurethioesters wird dieser durch eine β -Hydroxyacyldehydrogenase in den entsprechenden β -Ketofettsäurethioester überführt, der strukturell recht instabil ist und leicht zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3

■ **Abb. 6.7** Mechanismus der β -Oxidation von Fettsäuren (CoA: Coenzym A)



gespalten werden kann. Dies geschieht hier unter Abspaltung eines Restes Acetyl-Coenzym A und Anlagerung weiteren Coenzym A zu einem um zwei Kohlenstoffatome kürzeren Fettsäurethioester (sog. **Thioklastische Spaltung**), der dann in gleicher Weise abgebaut wird. Insofern ist der Fettsäureabbau schematisch eine Umkehrung der Fettsäurebiosynthese! Die β -Oxidation dient der Energiegewinnung aus Fettsäuren (d.h. Fetten), da das entstehende Acetyl-Coenzym A (Acetyl-CoA) im Citratzyklus weiter verwertet werden kann, um ATP zu gewinnen.

Thioklastische Spaltung

Eine sog. Thiolase-Reaktion, die beim Abbau der Fettsäuren durch cyclisch wiederholte Spaltung (**Thiolyse**) von β -Ketoacetyl-CoA durch die SH-Gruppe von Coenzym A unter der katalytischen Wirkung des Enzym β -Ketothiolase Acetyl-CoA freisetzt (von griech. *klaien* = zerbrechen).

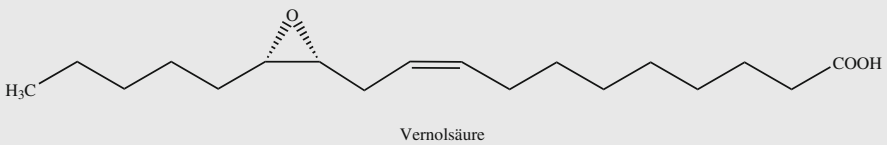
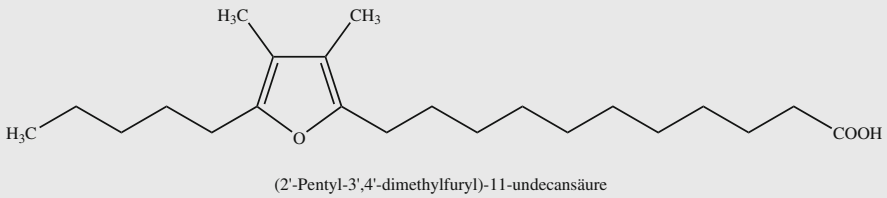
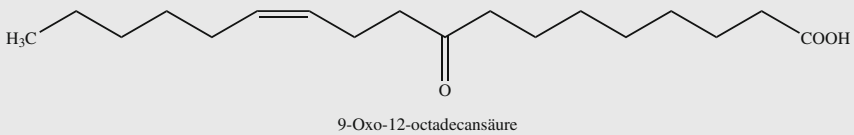
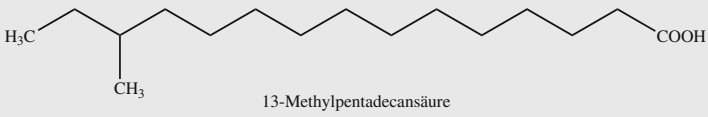
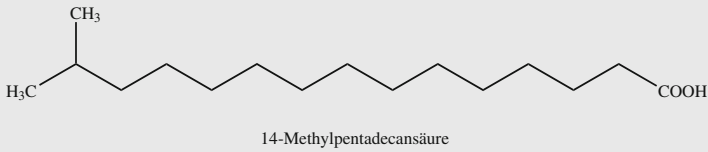
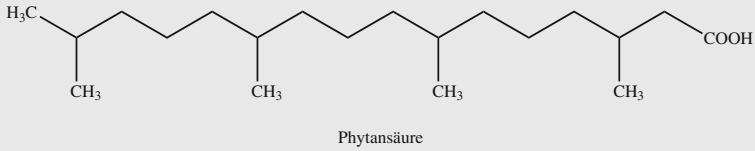
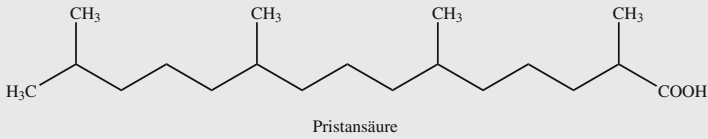
6.2 Fettsäuren mit ungewöhnlichen Strukturen

Die in ► Abschn. 6.1 angegebenen Regeln für den Aufbau der wichtigsten Fettsäuren in der Natur schließen allerdings Ausnahmen nicht aus. Ungewöhnliche Fettsäurestrukturen gehen indes fast immer auf Veränderungen von Naturstoffen zurück. So enthält vor allem Milch von Wiederkäuern eine Reihe interessanter Ausnahmen, die wohl durch die Bakterienbiota des Pansenmagens hervorgerufen wurden. Die Anzahl der in Milch vorkommenden, „seltenen“ Fettsäuren wird auf etwa 50 geschätzt, wobei ihre Gesamtmenge bei etwa 1–2 % liegt. Zwei dieser Verbindungen sind **Phytan-** und **Pristansäure**, in denen die Phytolreste aus Chlorophyll erkannt werden können. Phytansäure kann im menschlichen Organismus nach Kettenverkürzung zu Pristansäure dem üblichen Fettsäureabbau unterworfen werden. In der 13- und 14-Methylpentadecansäure werden am nicht-Carboxylende Struktureinheiten des Isoleucins und Leucins erkannt (► Abschn. 8.2), deren Spaltstücke offenbar in die Fettsäurebiosynthese einbezogen worden sind. Die ungeradzahlige Heptadecansäure (C_{17}) wird in Hammelfett gefunden.

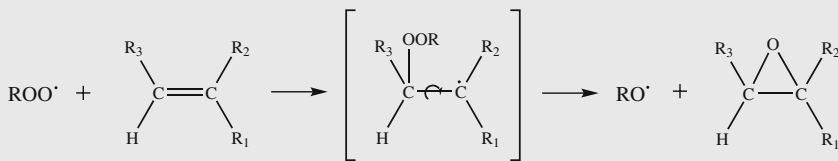
Die in ■ Abb. 6.8 dargestellte 9-Oxo-12-octadecensäure ist ein Beispiel für zahlreiche, in Milchlipp vorkommende **Oxofettsäuren**, die offenbar durch Fettoxidation (► Abschn. 6.6.2) entstehen.

Epoxyfettsäuren (EFA) tragen eine Epoxygruppe im Molekül. Eine natürlich in einigen Samenölen vorkommende EFA ist die **Vernolsäure** (12,13-Epoxy-9-cis-octadecensäure) (vgl. ■ Abb. 6.8): ungeröstete Kürbiskerne (3,1 g/kg), Kürbiskernöl (3,8 g/kg), Mandeln (2,2 g/kg). Gehalte von cis-9,11-Epoxyoctadecensäure (Epoxid der Ölsäure) ist in Kakaobutter (2,3 g/kg) nachgewiesen worden. Diese vorgenannten EFA sind offenbar nicht durch Autoxidation gebildet worden, da hier keine trans-Isomere vergesellschaftet vorliegen. EFA können aber auch durch Autoxidation von Fetten und Ölen durch Einwirkung hoher Temperaturen (ca. 180 °C) gebildet werden. Die dabei entstehenden cis- und trans-Isomere der EFA sind weitgehend unabhängig von der Ausgangskonfiguration der Fettsäuren (Bildungsmechanismen s. ■ Abb. 6.9). Mehrfach epoxidierte Fettsäuren entstehen nur in einem geringen Umfang.

Durch Autoxidation gebildete EFA konnten in entsprechenden Lebensmitteln nachgewiesen werden: gebrauchtes Frittierfett < 14 g/kg, Pommes frites 3,6 g/kg, Siedegebäck 8,9 g/kg. Deutlich geringere Gehalte an EFA wurden in Feinen Backwaren, Mayonnaise, Erdnüssen und Walnüssen



■ Abb. 6.8 Ungewöhnliche Fettsäurestrukturen



■ Abb. 6.9 Bildungsmechanismen von EFA nach Lercker (2003)

gefunden (Gesamtgehalte im mg/kg-Bereich). EFA gelten als biologisch aktive Verbindungen, die im Verdauungstrakt absorbiert werden. Gemäß *in vitro*-Untersuchungen gelten sie als cytotoxische Protoxine und stehen im Verdacht leukotoxisch zu sein.

Furanfettsäuren sind offensichtlich ebenfalls durch Fettoxidation entstanden. Sie kommen hauptsächlich in Fischleberölen in Mengen von 1–6% vor, wurden in Spuren aber auch in Milch, Soja-, Rüb- und Weizenkeimöl nachgewiesen.

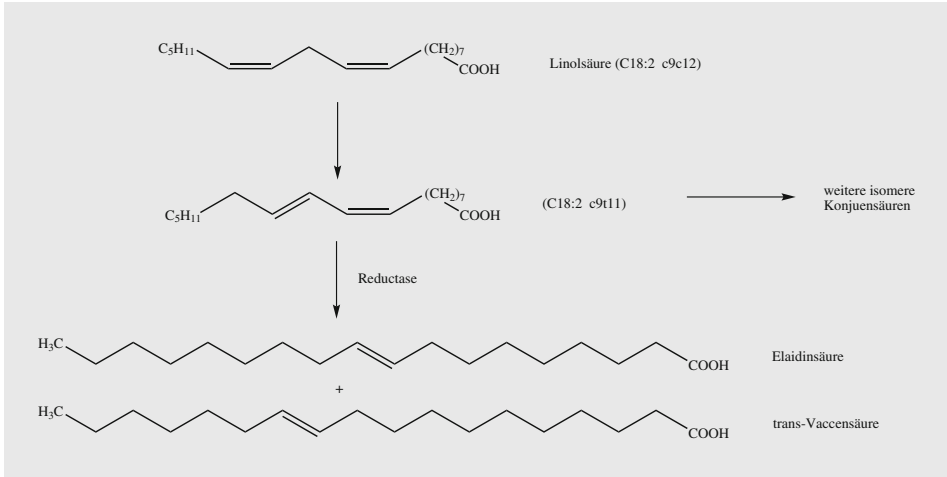
In ■ Abb. 6.8 ist als Vertreter der Gruppe die Formel von 2'-(Pentyl-3',4'-dimethylfuryl)-11-undecensäure wiedergegeben.

Trans- und Konjuen-Fettsäuren. Bei der technologischen Bearbeitung der Fette wie der **partiellen Fetthärtung** (also bei der sog. **Teilhärtung**) werden vor allem dann leicht trans-Fettsäuren gebildet, wenn mit „ermüdeten“ Katalysatoren, vor allem Nickelkontakten gearbeitet wurde (► Abschn. 6.5.2). In industriell gehärtetem Fett können bis zu 60% trans-Fettsäuren vorliegen. Bei der **vollständigen Hydrierung (Fetthärtung)** entstehen keine trans-Fettsäuren, sondern ausschließlich gesättigte Fettsäuren. Konjuen-Fettsäuren entstehen dagegen beim Bleichungsschritt während der Fettraffination, die durch Verschiebung des UV-Spektrums ins Längere, die durch die konjugierte Doppelbindung ausgelöst wird, erkannt werden können. Beide Formen können aber auch in **natürlichen Fetten** vorkommen (Milchfett, Rinder- und Hammelfett), so z. B. trans-Fettsäuren bis zu 8%. Nach bisherigen Erkenntnissen entstehen sie bei der **enzymatischen Reduktion** durch *Butyrivibrio fibrisolvens* im Pansenmagen von Wiederkäuern, wobei aus Linolsäure (C18:2, c9c12) zunächst Isomere wie die **konjugierten Linolsäuren** (engl. conjugated linoleic acids, CLA) gebildet werden. Die dabei am häufigsten auftretende CLA ist das Isomer C18:2, c9t11 (■ Abb. 6.10), das dann reduktiv zu **trans-Vaccensäure** und **Elaidinsäure** (trans-Ölsäure) umgewandelt wird.

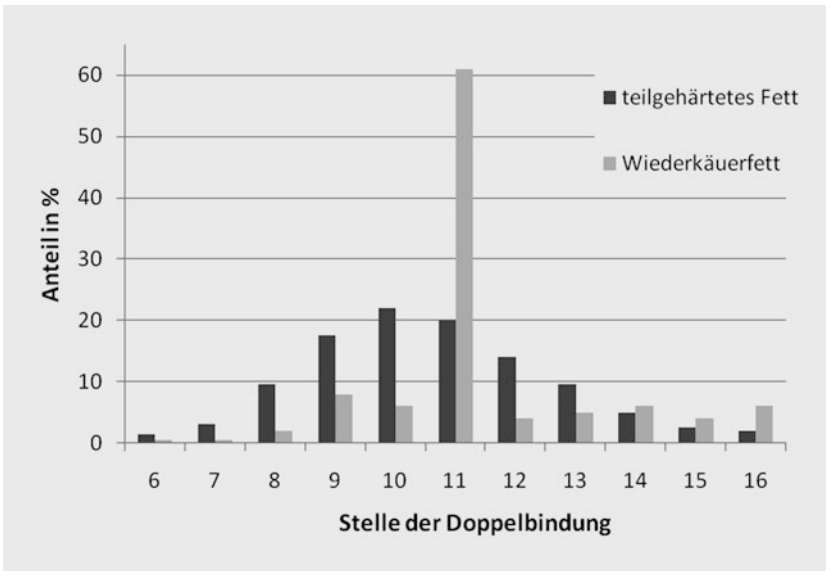
Diese isomere Form der trans-Linolsäure tritt übrigens häufig auf, z. B. auch dann, wenn Linolsäure einem Radikalangriff, z. B. bei der Fettoxidation, ausgesetzt ist (► Abschn. 6.6.2). Aus der C18:2, c9t11-Verbindung leiten sich auch andere Konjuenfettsäuren ab, die dann anschließend zu trans-Fettsäuren reduziert werden können (meist Vaccen- und Elaidinsäure). Trans-Fettsäuren werden mittels Infrarot-Spektroskopie identifiziert und quantitativ bestimmt.

Analytisch lässt sich der Unterschied zwischen natürlichen und durch technologische Bearbeitung entstandenen trans-Fettsäuren über das charakteristische **Isomerenmuster** erfassen. Die Unterschiede werden anhand des Musters der C18:1 trans-Isomere deutlich (■ Abb. 6.11), denn im Wiederkäuerfett ist die Vaccensäure (C18:1, t11) vorherrschendes Hauptisomer, wohingegen bei teilgehärteten Fetten viele verschiedene Isomere ohne ein deutliches Hauptisomer entstehen. Die Vaccensäure kann von Säugetieren in eine unbedenkliche Fettsäure (CLA) überführt werden.

Nachdem trans-Fettsäuren als Artefakte der **Fetthärtung** (genauer „Teilhärtung“; ► Abschn. 6.5.2) erkannt worden waren, wurde von Seiten der Industrie versucht, ihre Gehalte möglichst niedrig zu halten, ohne dass damals ausreichendes Wissen über ihre physiologischen Wirkungen vorhanden war. In neuerer Zeit hat die Analytik der trans-Fettsäuren Fortschritte



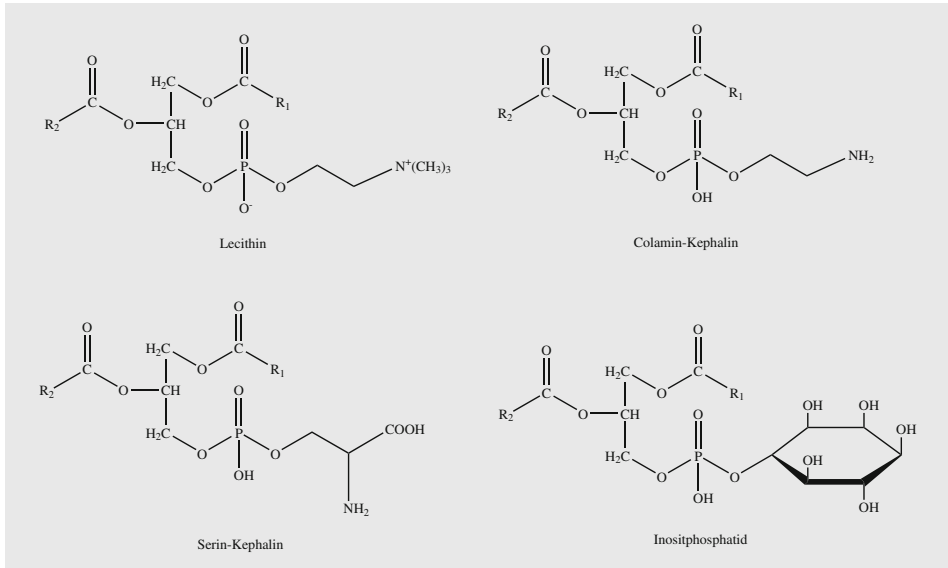
■ Abb. 6.10 Entstehung von Konjugen- und trans-Fettsäuren



■ Abb. 6.11 C18:1 trans-Isomere in einem industriell teilgehärteten und einem natürlichen Fett. (Quelle: Colombani et al. 2007)

gemacht, und es liegt ausreichende Evidenz vor, dass höhere Gehalte von trans-Fettsäuren im menschlichen Blutserum die Cholesterin- und Lipoprotein a-Anteile ansteigen lassen, die alle als Risikofaktoren für Herz-Kreislauferkrankungen bekannt sind. Die amerikanische Gesundheitsbehörde (US Food and Drug Administration, FDA) hat im Juni 2015 veröffentlicht, dass ab Juni 2018 trans-Fettsäuren in Lebensmitteln nicht mehr erlaubt sind.

Konjugenfettsäuren (z. B. die Linolsäure-Isomere 9,11-Octadecadiensäure: c9t11 bzw. t9c11) besitzen offenbar eine tumorinhibierende Wirkung; wirken gegen Krebs und Atherosklerose (endotheliale Dysfunktion). Nach heutiger Kenntnis ist die Cytotoxizität solcher Linolsäure-Iso-



■ Abb. 6.12 Die wichtigsten Phosphatide

mere höher als die von β -Carotin. Solche Verbindungen kommen nur in Wiederkäuerfett und vor allem Milchfett vor (hier Gehalte von 2–17 mg/g Fett).

6.3 Fettähnliche Stoffe (Lipoide)

Fast in jeder Zelle befinden sich neben Fett eine Reihe fettähnlicher Stoffe, die mit ersteren eigentlich nur die Löslichkeitseigenschaften gemeinsam haben, strukturell dagegen sehr heterogen gebaut und auch nur schwer abzugrenzen sind. Nachfolgend sollen nur die wichtigsten betrachtet werden.

Phosphatide. Die für Lebensvorgänge wichtige Phosphorsäure bildet fettähnliche Verbindungen, die dementsprechend mit Fett vergesellschaftet auftreten. Dabei ist sie fast ausschließlich mit einer primären Hydroxy-Gruppe des Glycerins verestert, steht also endständig. Daneben kann sie Esterbindungen mit weiteren Reaktionspartnern eingehen, die dann ebenfalls in das Molekül, das in den Stellungen 1 und 2 Fettsäuren, und zwar meist ungesättigte, enthält, einbezogen werden. Die wichtigsten für eine Ester-Bindung geeigneten Reaktionspartner sowie die daraus entstehenden Produkte sind in ■ Abb. 6.12 und ■ Tab. 6.6 dargestellt.

Die genannten Phosphatide kommen in pflanzlichen Produkten meist vergesellschaftet vor. So besteht Sojalecithin nur zu einem Drittel aus dem eigentlichen Lecithin. Es enthält daneben etwa 25 % Kephaline und 15 % Inositphosphatide, während der übrige Teil auf eine größere Anzahl weiterer Verbindungen entfällt, deren Strukturen z. T. noch nicht bekannt sind. Eigelbphosphatide bestehen zu etwa 75 % aus Lecithin.

Chemisch reine **Lecithine** bilden in wässriger Suspension eine monomolekulare Schicht auf der Flüssigkeitsoberfläche, deren Phosphat- und Cholin-Reste dem Wasser zugekehrt sind, während sich die Fettsäure-Reste zu der dem Wasser abgekehrten Seite orientieren. Diese Eigenschaft hängt mit ihrer **Zwitterionen-Struktur** zusammen, der hydrophile Teil strebt

■ **Tab. 6.6** Wichtige Phosphatide und die für eine Esterbindung geeigneten Reaktionspartner

Phosphatid	Reaktionspartner
Lecithin	Cholin
Colamin-Kephalin	Colamin
Serin-Kephalin	Serin
Inosit-Kephalin	Meso-Inosit

eine Solvatisierung mit Wasser an, während die Fettsäure-Reste eher hydrophob reagieren und eine Lösung in fettähnlichen Systemen vorziehen. Abgeschwächt gilt das auch für die anderen Phosphatide, die deshalb sämtlich interessante **Emulgatoren** sind, indem sie eine Vereinigung von Fett- und Wasser-Phase erleichtern. In der Lebensmittelindustrie werden Emulgatoren u. a. zur Bereitung von Margarine sowie zur Herstellung von Schokoladen bzw. zur Verhinderung von Fettreifbildungen in Schokoladen und Überzugsmassen angewendet. In natürlichen Lebensmitteln kommen Phosphatide vor allem in Eigelb, Hirnsubstanz, Hefe und in Pflanzenölen, hier vor allem in Soja-, Sonnenblumen- und Baumwollsaatöl, vor. Auch Butter enthält etwa 1 % Phosphatide.

Sterole (Sterine). Sterole sind Verbindungen mit einem Steran-Gerüst, das in 3-Stellung eine Hydroxyl-Gruppe trägt. Sie sind in der Natur weit verbreitet und finden sich vor allem in Fettsubstanz. Bezüglich ihres Vorkommens im Tier- oder Pflanzenreich wird zwischen **Zoo-sterolen** und **Phytosterolen** unterschieden. Die Formeln der wichtigsten Vertreter beider Gruppen sind in ■ Abb. 6.13 dargestellt.

Sterole spielen eine wichtige Rolle bei der Unterscheidung zwischen tierischen und pflanzlichen Fetten. Gewonnen werden sie aus dem „**Unverseifbaren**“, jenem Anteil von Fetten, der durch alkalische Verseifung nicht angegriffen wird. Während in tierischen Lebensmitteln ausschließlich Cholesterin bzw. seine Derivate vorkommen, finden sich in pflanzlichen Produkten vorwiegend Phytosterole.

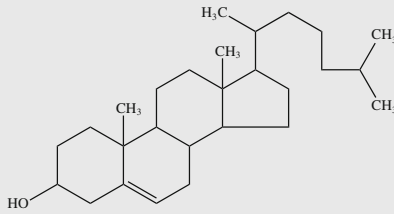
Cholesterin (Cholesterol) wird vom erwachsenen Menschen in Mengen von 6–8 g pro Tag synthetisiert. Es kommt in Nerven- und Gehirnschubstanz, in Zellmembranen sowie in der Galle vor. Durch fettreiche tierische Lebensmittel wird dem Körper zusätzlich mehr als 1 g Cholesterin zugeführt. Über die Cholesterin-Gehalte in Lebensmitteln unterrichtet ■ Tab. 6.7.

In unserer täglichen Nahrung stammt also ein Großteil des zugeführten Cholesterins aus fettem Schweinefleisch, Wurst, Innereien und fettem Käse. Die Wirkung auf die Auslösung von Herz-Kreislaufkrankungen ist allerdings vor allem im Zusammenspiel mit Fettsäuren zu sehen, die in diesen Lebensmitteln ebenfalls enthalten sind. Gemeinsam mit dem Cholesterin tauchen sie wieder im Blutplasma in Form von Lipoproteinen auf.

Lipoproteine stellen Konjugate aus Proteinen und Lipiden dar. In Blutserum und Lymphe transportieren sie die wasserunlöslichen Lipide, für die durch Konjugation mit Protein eine kolloidale Lösung ermöglicht wird. Die Ultrazentrifuge erlaubt die Differenzierung in mehrere Fraktionen. So wird unterschieden (mit zunehmender Dichte) zwischen Chylomikronen, **Very Low Density Lipoproteins (VLDL)**, **Low Density Lipoproteins (LDL)** und **High Density Lipoproteins (HDL)**. In dieser Reihenfolge nimmt auch ihr Anteil an Gesamtlipiden (Fette, Fettsäuren und Fettbegleitstoffe) ab (VLDL: 90 %, LDL: 75 %, HDL: 50 %). Ein LDL-Partikel besteht nach heutigen Erkenntnissen aus einem Molekül eines Apo-Lipoproteins der Molmasse 500 kDa. Dieses vermag 1500 Moleküle Cholesterinfettsäureester, 800 Moleküle

a Zoosterole

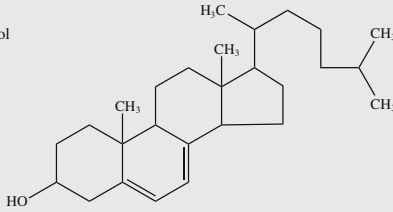
Cholesterol



Vorkommen:

in allen tierischen Fetten

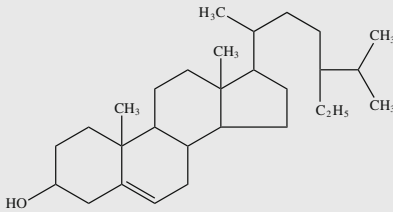
7-Dehydrocholesterol



Schweineschwarte

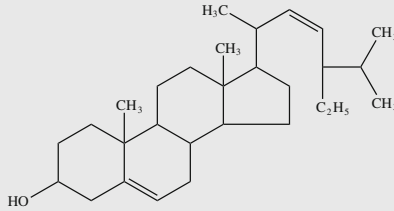
b Phytosterole

β -Sitosterol



Mais-, Weizenkeim-,
Reiskeim- und Sojaöl

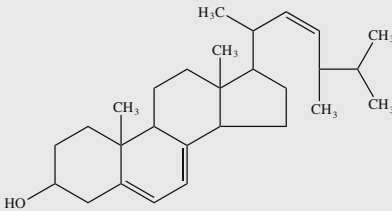
Stigmasterol



Mais-, Cocosnuss-,
Raps-, Reiskeim-
und Sojaöl, Kakaofett

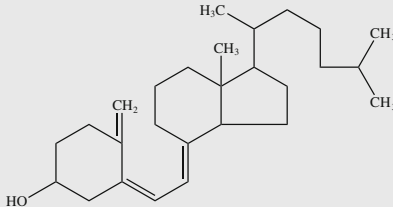
c Sonstige

Ergosterol



Butter, Lebertran, Hefe,
Milch, Eigelb, Pilze

Cholecalciferol
(Vitamin D3)



Fischleberöle, Butter,
Eigelb

Abb. 6.13 In Nahrungsfetten vorkommende Sterole

■ **Tab. 6.7** Cholesterol-Konzentrationen in Lebensmitteln (in g/100 g essbarem Anteil)

Hirn	< 17	Hummer	0,135
Eigelb	1,5	Nordseegarnelen	0,138
Butter	0,244	Miesmuscheln	0,126
Fettes Rindfleisch	< 0,09	Hering	0,091
Fettes Schweinefleisch	0,075–0,125	Konsummilch (3,5 % Fett)	0,012
Lebertran	0,570	Weizenkeimöl	Spuren
Schellfisch	0,064	Eiklar	0

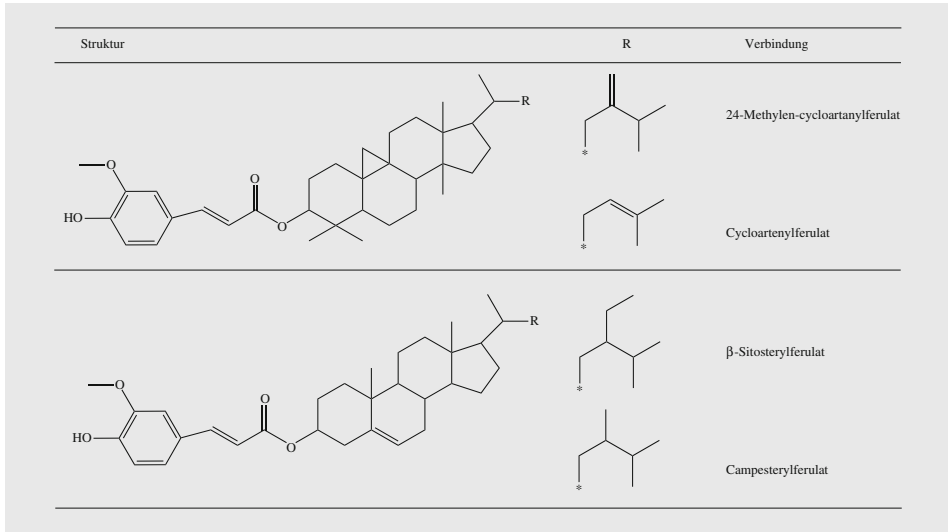
Phospholipide und 600 Moleküle unverestertes Cholesterin zu binden. Lipoproteine sind also zusammengesetzt aus Protein, Cholesterinfettsäureestern, Cholesterin und Phospholipiden. Während die LDL 50 % Cholesterin binden, wird in den HDL davon nur noch 20 % gefunden. Dafür ist bei den letztgenannten der Phospholipidgehalt auf 25 % (LDL: 15 %) angestiegen. Das Verhältnis aus LDL zu HDL ist in der Medizin diagnostisch zur Beurteilung einer Koronarsklerose wichtig („atherogener Index“). Als besonders bedenklich gelten hohe Anteile an LDL ohne Ausgleich an HDL. Dabei heben Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure offensichtlich den LDL-Spiegel am stärksten an, begrenzen allerdings auch den HDL-Spiegel. Während Stearinsäure ziemlich indifferent zu sein scheint, zeigen **trans-Fettsäuren** offenbar die ungünstigste Wirkung. Ölsäure senkt den LDL-Spiegel und hebt den Gehalt an HDL an. Am stärksten senkt Linolsäure die LDL-Konzentration, wirkt aber auch schwächer HDL-steigernd.

Grundsätzlich wird die LDL-Konzentration in der Zelle durch sog. Lipoproteinrezeptoren reguliert. Bei altersbedingter Reduktion dieser Lipoproteinrezeptoren oder auch bei zu hohen Blutfettwerten kommt es außerhalb der Zellen zu einem LDL-Stau, als dessen Folge Cholesterin an den Gefäßwänden abgelagert wird. Dies ist dann der Beginn einer degenerativen Gefäßerkrankung durch Lipideinlagerung (Atherosklerose). Dagegen besitzen HDL die Eigenschaft, überschüssiges Cholesterin zur Leber zu transportieren, wo es zu Gallensäuren verarbeitet wird. Da die HDL ein spezielles Enzym zur Veresterung des Cholesterins besitzen (Lecithin-Cholesterin-Acyl-Transferase), ist ihr Wirkungsgrad, überschüssiges Cholesterin zu beseitigen, besonders hoch.

Atherosklerose und die als Folge auftretenden Herz-Kreislaufkrankungen stellen heute in Deutschland die häufigste Todesursache dar. Weitere Risikofaktoren sind in diesem Zusammenhang das Rauchen, Bluthochdruck, Übergewicht, Bewegungsmangel und, möglicherweise genetisch bedingt, eine zu hohe Konzentration an Lipoprotein a. Ein Zusammenhang zwischen Herzinfarktrisiko und Cholesteringehalt im Blut wird aus verschiedenen epidemiologischen Studien (z. B. Framingham-Studie) deutlich.

Pflanzenfette enthalten Cholesterin nur in Spuren und stattdessen Phytosterine (etwa 300 mg/100 g Fett), die nur wenig resorbiert werden. Daher wird zunehmend dazu übergegangen, Pflanzenfette für die Ernährung zu verwenden.

Phytosterine (Phytosterole) unterscheiden sich von Cholesterin durch eine zusätzliche Methyl- bzw. Ethylgruppe. Gefunden werden sie grundsätzlich in pflanzlichen Zellmembranen. (Analog kommt das Cholesterin u. a. in tierischen Membranen vor!). Unter den Phytosterinen sind **β-Sitosterin (β-Sitosterol)** und **Stigmasterin (Stigmasterol)** am bedeutendsten (s. ■ Abb. 6.12). Insgesamt konnten bisher über 40 verschiedene Phytosterine nachgewiesen



■ Abb. 6.14 Strukturen der Hauptkomponenten von Oryzanol (nach Liang et al. 2014)

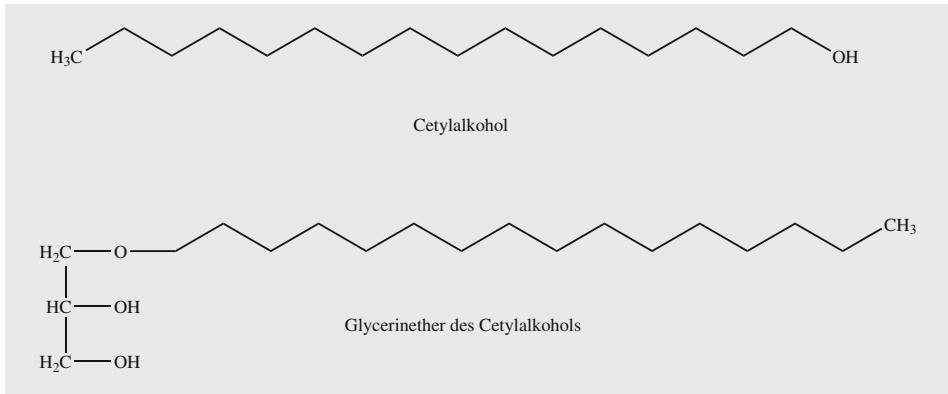
werden. Ihre Resorptionsraten sind gering. Das meiste verbleibt in den Fäzes, mit denen sie zusammen ausgeschieden werden. Hier behindern sie die Cholesterinaufnahme in LDL-Cholesterin (nicht aber in HDL-Cholesterin!) und senken dadurch den Blutcholesterinspiegel insgesamt. Allerdings wird dadurch auch der Carotinoidspiegel im Blut gesenkt. Die restlichen, resorbierten Phytosterine werden an Chylomikronen gebunden und zur Leber bzw. zu den peripheren Gefäßen transportiert.

Heute werden Margarinen mit erhöhten Phytosterinkonzentrationen angeboten, die u. a. gegen alle Symptome der Atherosklerose eingesetzt werden können. Zum Beispiel soll der tägliche Genuss von 20 g einer derartigen Margarine den Cholesterinspiegel um 10–15 % absenken. Gleichzeitig wird eine carotinoidreiche Kost (Obst und Gemüse) empfohlen. Die Wirkung der Phytosterine ist dosisabhängig, 1–3 g täglich sollen nicht überschritten werden!

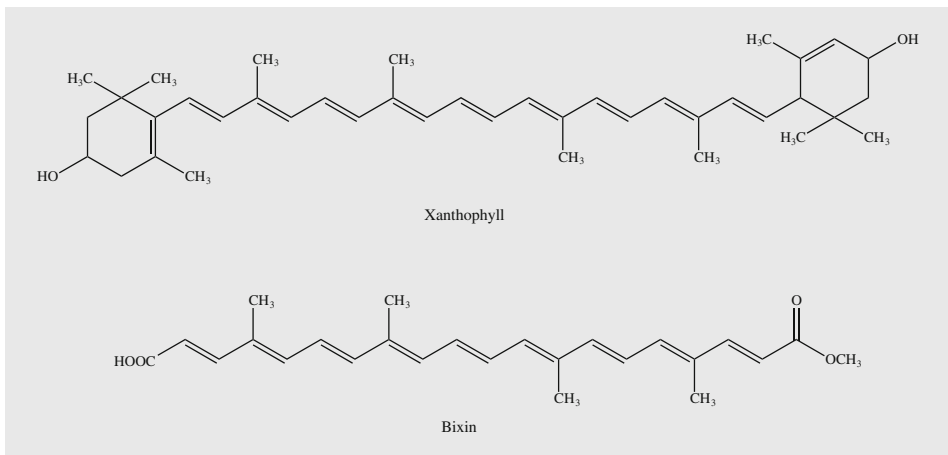
Oryzanole sind verschiedene Ferulasäureester von Phytosterinen (■ Abb. 6.14). Diese Lipide kommen insbesondere in Reiskeim- oder bis zu 1,8 % in Reiskele-Ölen (*Oryza sativa* Rice Germ Oil, *Oryza sativa* Rice Bran Oil) vor (vgl. ► Abschn. 17.6.1). Oryzanol oder γ -Oryzanol (ein Gemisch aus fünf verschiedenen Phytosterinen; vier davon sind in ■ Abb. 6.14 dargestellt) besitzt eine cholesterinsenkende Wirkung und soll antioxidativ wirken.

Ergosterin (Ergosterol) wird zur Klasse der Mycosterine gezählt, da es vor allem in niederen Pflanzen gefunden wird. Durch Bestrahlen mit ultravioletem Licht wandelt es sich in **Ergocalciferol** (Vitamin D₂) um. Analog kann **Cholecalciferol** (Vitamin D₃) durch Bestrahlung von 7-Dehydrocholesterin, das im menschlichen Organismus vorkommt, erhalten werden. Die D-Vitamine gehören zu den fettlöslichen Vitaminen (s. ► Abschn. 3.8).

Kohlenwasserstoffe und Terpene. In Fetten können Kohlenwasserstoffe verschiedener Kettenlängen vorkommen. Da die Konzentrationen jedoch sehr niedrig sind (in Pflanzenölen 2–90 mg/100 g Öl), soll nicht näher darauf eingegangen werden, obwohl solche Verbindungen für den unangenehmen Geruch von ölsäure- und linolsäurereichen Fetten verantwortlich sind. Unter den Terpenen ist das **Squalen** am interessantesten. Es kommt in mehreren Fetten vor, besonders im Olivenöl (130–700 mg/100 g), zu dessen Reinheitsbestimmung es früher herangezogen wurde („Squalen-Zahl“).



■ Abb. 6.15 Struktur der Fettalkohole



■ Abb. 6.16 Carotinoide

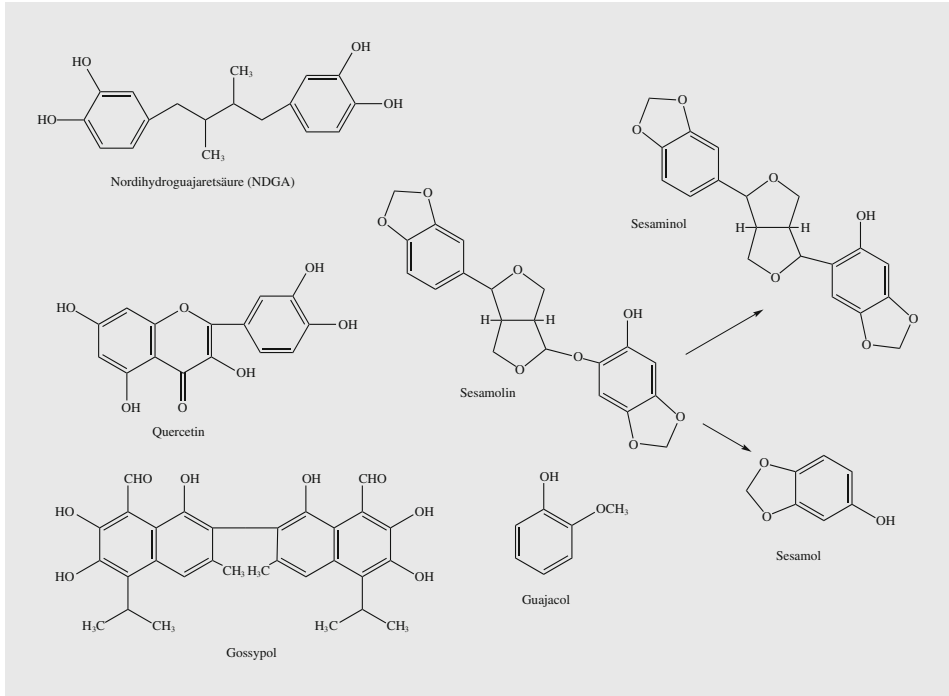
Das aus 6 Isopren-Molekülen aufgebaute acyclische Triterpen entsteht auf dem gleichen Biosyntheseweg wie Cholesterin und stellt eine Vorstufe dazu dar. Es ist in hohen Konzentrationen im Haifischleberöl enthalten.

Fettalkohole und **Glycerinether** sind von untergeordnetem Interesse, da ihre Konzentrationen gering sind. Meistens entstammen sie Pflanzenwachsen, die bei der Verarbeitung in das Fett verschleppt werden. In einigen Fischölen wurden jedoch Fettalkohole und ihre Glycerinether gefunden, z. B. ■ Abb. 6.15.

Lipochrome. Naturbelassenes Palmöl ist tief orangerot, was auf seinem Gehalt an **Carotin**en beruht. Die etwas grünliche Farbe von Oliven-, Raps- und Sojaöl entsteht durch Spuren an **Chlorophyll**, und die gelbe Farbe von Maiskeimöl wird durch seinen Gehalt an **Zeaxanthin**, dem Farbstoff des gelben Maiskorns, erklärt.

Unter den zahlreichen Farbstoffen, die im Fett gefunden wurden, sind besonders diejenigen aus der Gruppe der Carotinoide zu nennen. Einige von ihnen zeigt ■ Abb. 6.16.

Unter den Carotinoiden ist das **β-Carotin** (► Abschn. 3.8) wohl am bedeutendsten. Es stellt das **Provitamin A** dar, aus dem z. B. in der Darmschleimhaut Vitamin A gebildet wird. **Xan-**



■ Abb. 6.17 Antioxidantien

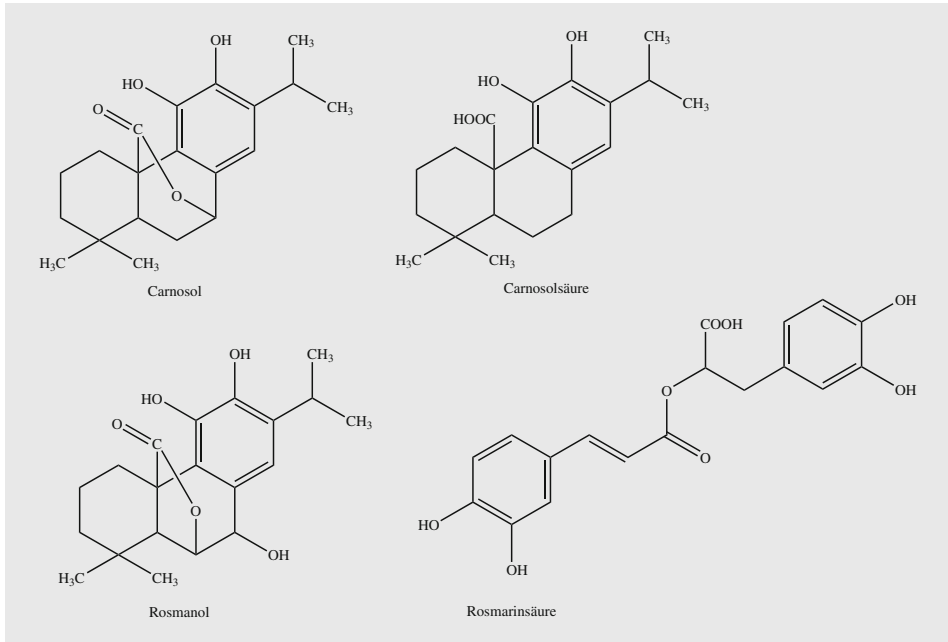
thophyll (Lutein) findet sich u. a. in Weizenkeimöl. Der gelbe Maisfarbstoff **Zeaxanthin** ist das Dihydroxy-Derivat des β -Carotins, also von ähnlicher Struktur. **Bixin** ist der gelbe Farbstoff der tropischen Annatto-Frucht, es findet u. a. als Margarinefarbstoff Verwendung.

6.4 Weitere Fettbestandteile

Außer in den genannten Verbindungen können in naturbelassenen Fetten **fettlösliche Vitamine** vorkommen. Hierzu gehören vor allem die Vitamine A, D, E und K. Wegen ihrer antioxidativen Wirkung sind besonders die verschiedenen Formen des **Vitamin E (Tocopherole)** wichtig. Tocopherole finden sich besonders in linolsäurereichen Ölen, z. B. in Getreidekeimölen. Weitere natürliche **Antioxidantien** sind **Gossypol** (Baumwollsaatöl), **Sesamol** (Sesamöl), **Guajacol** (Guajakharz), **Nordihydroguajarsäure** (Kreosot-Busch) und **Quercetin** (Douglas-Tanne), deren Formeln in ■ Abb. 6.17 dargestellt sind.

Allgemein wird angenommen, dass alle Phenole eine gewisse antioxidative Wirkung besitzen. Dieses versucht der in ■ Abb. 10.3 dargestellte Wirkungsmechanismus zu zeigen. Letztlich gilt das wahrscheinlich mehr oder weniger für alle Pflanzenphenole (s. ■ Tab. 20.2). So enthalten auch einige Gewürze phenolische Inhaltsstoffe, die ihnen antioxidative Eigenschaften verleihen (■ Abb. 6.18).

Hierzu gehören in erster Linie Rosmarin und Salbei mit dem Diterpenlacton **Carnosol** (► Abschn. 22.7), einer geruch- und geschmacklosen phenolischen Substanz. Sie wird begleitet von Carnosolsäure, Rosmanol und Rosmarinsäure. Aber auch Nelken, Zimt, Majoran, Ingwer



■ **Abb. 6.18** In Gewürzen vorkommende, antioxidativ wirksame Verbindungen

und Macis besitzen deutlich messbare antioxidative Eigenschaften, und zwar in Öl in stärkerem Maße als in Wasser.

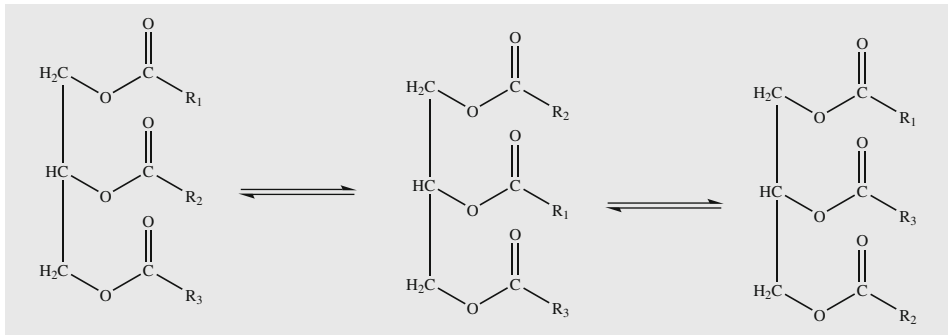
Gossypol ist toxisch und wird bei der Reinigung aus dem Öl entfernt, soweit es nicht bereits vom Samenprotein gebunden wurde. **Sesamol** reagiert mit Furfural und Salzsäure zu einem roten Farbstoff (**Baudouin-Reaktion**). Diese Reaktion wurde früher als Indikatorreaktion auf Margarine verwendet, die deshalb in romanischen Ländern durch gesetzliche Regelung unter Mitverwendung von Sesamöl hergestellt werden musste. Öl aus gerösteter Sesamsaat enthält eine Reihe von weiteren, interessanten, antioxidativ wirksamen Verbindungen, deren Struktur an Lignane erinnern. Sesamol entsteht offensichtlich aus Sesamolin. Geröstete Sesamöle sind antioxidativ besonders beständig, möglicherweise wegen starker Synergismen zum α -Tocopherol. Nach bisheriger Kenntnis scheint diese Eigenschaft den beim Rösten entstandenen Melanoidinen innezuwohnen.

Fettbegleitstoffe sind auch sog. **Glucosinolate**, strukturell Thioglucoside. Sie kommen vor allem in Cruciferen vor (Raps, Senf u. a.); ihre teilweise toxischen Spaltprodukte gelangen bei der Pressung oder Extraktion in das Öl. Sie können u. a. bei der Fetthärtung erheblich stören.

6.5 Chemische Umwandlung von Fetten

6.5.1 Umesterung

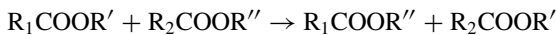
Wie bereits dargelegt, vermag die Stellung einer Fettsäure im Glycerin-Molekül dessen Schmelzpunkt zu beeinflussen. Als erster führte E. Fischer Umesterungen, die im Sinne einer Acyl-Wanderung zu sehen sind, durch Erhitzen von Glyceriden auf 300 °C durch. Da hierbei Zersetzungs-



■ Abb. 6.19 Intramolekulare Umesterung, d. h. Acyl-Austausch innerhalb des gleichen Glycerid-Moleküls

6

reaktionen nicht ausgeschlossen werden können, werden heute bei Umesterungen Katalysatoren verwendet, die eine Senkung der Reaktionstemperaturen auf etwa 100 °C zulassen. Es werden insbes. Natriummethylat und Natrium-Metall, daneben auch das Ethylat bzw. Gemische mit den entsprechenden Kalium-Verbindungen in Mengen von etwa 0,3 % eingesetzt. Die Umsetzungen sind durch folgende Gleichung zu symbolisieren:



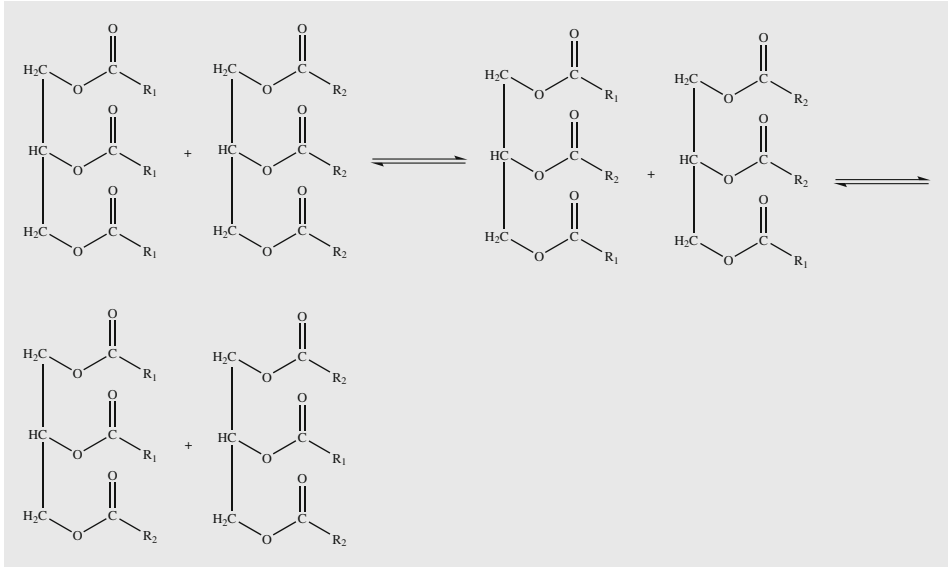
Die Gleichung drückt aus, dass die Umesterung eine Gleichgewichtsreaktion ist, wobei die Lage des Gleichgewichtes von den Konzentrationen der in homogener Phase vorliegenden Reaktionspartner bestimmt wird. Grundsätzlich sind bei der Umesterung von Fetten die in den ■ Abb. 6.19 und 6.20 angezeigten Möglichkeiten gegeben.

Es ist evident, dass *in praxi* angesichts der heterogenen Zusammensetzung natürlicher Fette meist **intermolekulare Umesterungsreaktionen** ablaufen. Darüber hinaus können die Reaktionsmöglichkeiten erheblich erweitert werden, indem Mischungen natürlicher Fette in die Umesterungsreaktion eingesetzt werden. Wesentliche Verschiebungen der Gleichgewichtslage lassen sich auch dann erreichen, wenn höher schmelzende Triglyceride auskristallisieren und damit aus der homogenen Phase entfernt werden, was zur Anreicherung niedrig schmelzender Triglyceride genutzt werden kann. Dieses als **gerichtete Umesterung** zu bezeichnende Verfahren wird entsprechend in ■ Abb. 6.21 dargestellt.

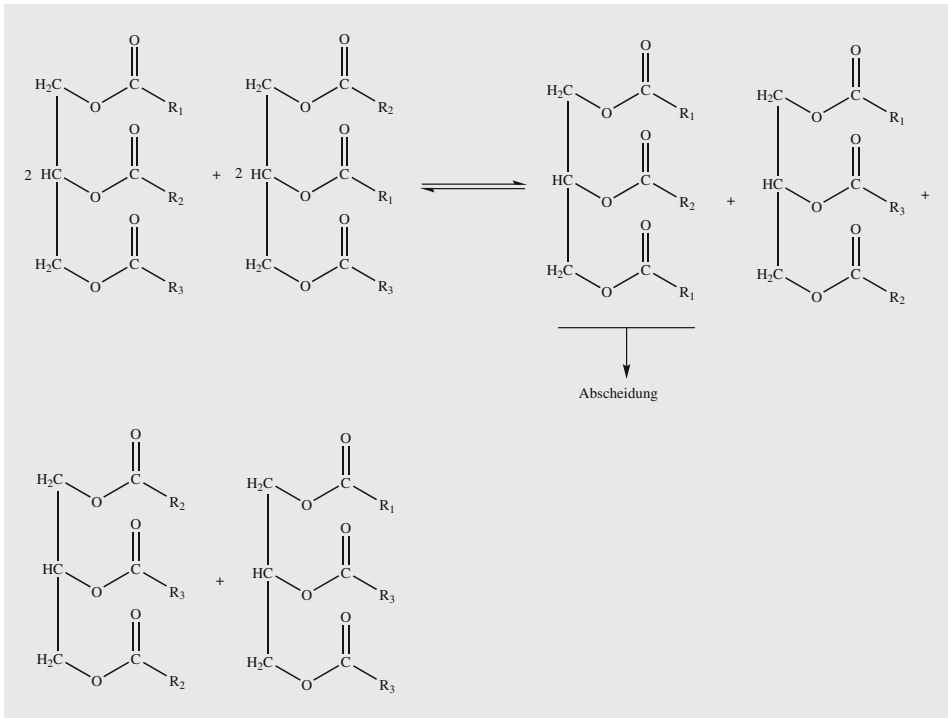
Die Fettsäure R_1COOH habe hier den höchsten Schmelzpunkt, so dass auch ihre Glyceride bei relativ hohen Temperaturen schmelzen. Wenn es nun gelingt, die Glyceride abzuscheiden, die mehr als einen Rest dieser Fettsäure gebunden enthalten, wird eine Anreicherung von Glyceriden mit den Fettsäuren R_2 und R_3 erzielt.

Die gerichtete Umesterung wird industriell sowohl an Einzelfetten als auch mit Fettgemischen durchgeführt. Während der Umesterung aus verschiedenen Pflanzenfetten (Saflor-, Soja- bzw. Sonnenblumenöl) können Fraktionen erhöhter Plastizität abgeschieden werden, die als Backfette oder in Margarine gut verwendbar sind. Nach Abscheidung hochschmelzender Fraktionen werden aus hydrierten Fetten Frittieröle mit überraschend guter oxidativer Beständigkeit erhalten.

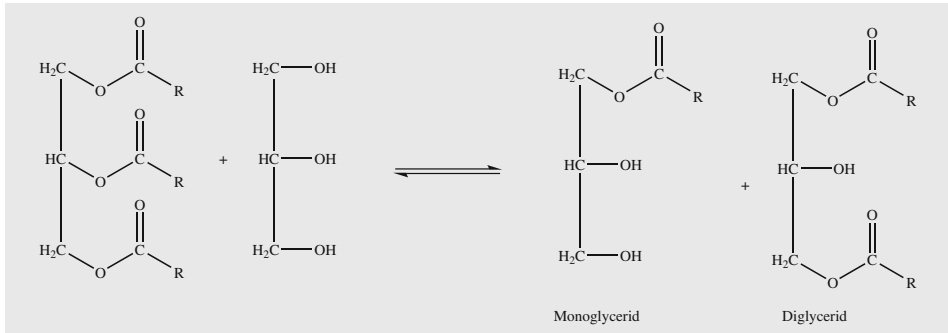
Auch die **ungerichtete Umesterung** wird sowohl an Einzelfetten als auch an Fettgemischen vorgenommen. Eines der im Ausland vorwiegend behandelten Fette ist Schweineschmalz, das vor allem beim Backen wegen seiner abnormen Triglycerid-Struktur, in der die **Palmitinsäure** vorwiegend die 2-Stellung einnimmt, ungünstige Eigenschaften entfaltet (geringe Mürbewirkung, relativ geringes Backvolumen). Durch einfaches Umestern wird der Gebrauchswert



■ Abb. 6.20 Intermolekulare Umesterung, d.h. Acyl-Austausch innerhalb verschiedener Glycerid-Moleküle



■ Abb. 6.21 „Gerichtete“ Umesterung



■ Abb. 6.22 Bildung von Mono- und Diglyceriden durch Umesterung

6

von Schmalz bedeutend erhöht. Ebenfalls durch Umesterung kann der Schmelzpunkt vieler Samenfette heraufgesetzt werden. Sie enthalten häufig in 1- und 3-Stellung gesättigte und in der 2-Stellung ungesättigte Fettsäuren. Hieraus entstehen dann durch Umesterung Fette mit erhöhtem Gehalt an gesättigten Triglyceriden.

Dagegen führt eine Umesterung bei hochschmelzenden Fetten zu Schmelzpunktniedrigungen. So wird **hydriertes Palmkernfett**, das wachsähnliche Konsistenz zeigt, durch Umesterung in ein weicheres Fett verwandelt, das in seinen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Kakaobutter zeigt und zur Herstellung von „**Kaffeeweiß**“-Produkten, Glasurmassen und Aufschlagcremes verwendet wird.

Besonders breit ist die Palette an Beispielen für die Behandlung von Fettgemischen. Hauptabnehmer ist die Margarine-Industrie, die damit Fette erhält, die bei hohen Gehalten an essenziellen Fettsäuren (20–60 % Linolsäure) eine gleichbleibende Streichfähigkeit über einen weiten Bereich (5–25 °C) gewährleisten. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist die Mitverwendung von Fetten, die mittellange Fettsäure-Ketten enthalten. Ein 20–25 % Linolsäure enthaltendes Margarinefett, das keine gehärteten Fette beinhalten soll, ist etwa so zusammengesetzt: 30–40 % Pflanzenöl + 60–70 % umgeestertes Fett aus 2/3 Palmöl + 1/3 Palmkern- oder Kokosfett.

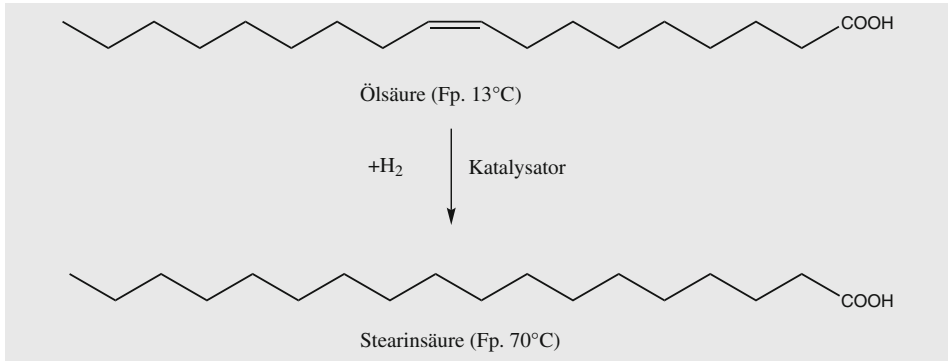
Es ist evident, dass ein Überschuss an Glycerin in einem Umesterungsansatz zur Bildung unvollständig veresterter Glyceride, den Mono- und Diglyceriden (■ Abb. 6.22) führen wird.

Mono- und Diglyceride kommen in geringen Mengen auch in natürlichen Fetten vor. Wegen ihrer emulgierenden Eigenschaften werden sie auf dem oben dargestellten Weg synthetisiert und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt (weiteres ► Abschn. 10.5).

Die Umesterung hat in der Verarbeitung von Speisefetten große Bedeutung erlangt, da sie eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Fetten gestattet, ohne ihre Bausteine (Fettsäuren und Glycerin) zu verändern. Da die restlose Entfernung der zugesetzten Katalysatoren ohne große Mühe zu bewerkstelligen ist, werden sich umgeesterte Fette bezüglich ihrer physiologischen Eigenschaften nicht von den ursprünglichen Fetten unterscheiden. Das Ziel der Umesterung ist allein eine Veränderung oder Modifizierung textueller Eigenschaften.

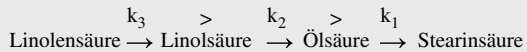
6.5.2 Fetthärtung

Wie erwähnt, sind in **Speiseölen** vorwiegend ungesättigte, in **Hartfetten** dagegen in der Überzahl gesättigte Fettsäuren gebunden. Daher ist es verständlich, dass die Umwandlung von ungesättigten in gesättigte Fettsäuren die Schmelzpunkte von Fetten heraufsetzen muss.



■ Abb. 6.23 Hydrierung von Ölsäure

■ Abb. 6.24 Reaktionsgeschwindigkeit bei der Fetthärtung



Es war W. Normann, der 1902 als erster das einige Jahre vorher von P. Sabatier erkannte Prinzip der **katalytischen Hydrierung** von Olefinen auf Fette anwandte. Als Katalysator benutzte er feinverteiltes Nickel. Damit war ein Verfahren geschaffen worden, das die Verwendung vieler Fette für die menschliche Ernährung ermöglichte (z. B. Seetieröle).

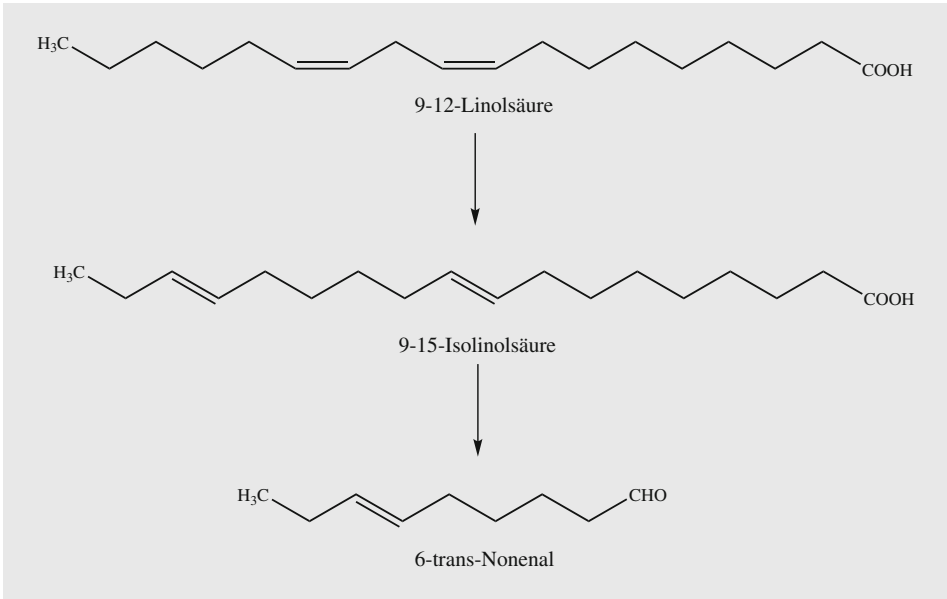
Das Verfahren der **Fetthärtung** und ihrer Begleitumstände gehört zu den am meisten bearbeiteten Gebieten lebensmittelchemischer Forschung. Ihr Ziel ist die Selektivitätserhöhung von Hydrierkatalysatoren, um möglichst nur einen Teil der Doppelbindungen umzuwandeln und andererseits ihren Erhalt an speziellen Positionen des Moleküls zu gewährleisten. Heutzutage können Hydrierprozesse an Fetten rechnerisch erfasst und die Bedingungen modelliert werden.

■ Abbildung 6.23 zeigt das Prinzip der Hydrierung bei Ölsäure.

Grundsätzlich gilt, dass Trien-Systeme schneller hydriert werden als Dien-Strukturen und diese wieder schneller reagieren als Fettsäuren mit nur einer Doppelbindung, wie in ■ Abb. 6.24 dargestellt. Verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten k_3 , k_2 normalerweise wie 2:1, so bringen neuere Katalysatoren Verhältnisse um 8:1 oder besser.

Das Schema simplifiziert die Bedingungen allerdings sehr. In Wirklichkeit werden nämlich die Verhältnisse durch **Isomerisierungen** erschwert, die offensichtlich an der Katalysator-Oberfläche ablaufen. Nebeneinander beobachtet werden dann Stellungsisomerisierungen der Doppelbindungen sowie eine teilweise Umwandlung der natürlich vorkommenden cis-Doppelbindungen in die trans-Formen. Die Stellungsisomerisierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren kann unter anderem auch zur Bildung von Konjuensäuren führen, und heute wird die Auffassung vertreten, dass die Hydrierung solcher Verbindungen zunächst an den konjugierten Doppelbindungen angreift. Dies liegt daran, dass in schwach gehärteten Produkten Anteile von Konjuensäuren gefunden wurden, die mittels Ultravioletspektroskopie leicht nachzuweisen sind.

Die Bildung von stellungsisomeren **Iso-Ölsäuren** hat früher den Einsatz der Fetthärtung für linolensäurereiche Produkte (z. B. Sojaöl) unmöglich gemacht, da ihre Umwandlung in unerwünschte Geschmacksstoffe teilweise zur Genussuntauglichkeit führte. Zum Beispiel wurde die Bildung von **Isolinolensäure** beobachtet, die sehr leicht von Luftsauerstoff oxidiert und dabei unter anderem zu **6-trans-Nonenal** gespalten wird. Dieser Aldehyd ist eine der Ursachen für den „**Härtungsgeschmack**“ (■ Abb. 6.25).



■ **Abb. 6.25** Entstehung von 6-trans-Nonenal als Ursache des Härtungsgeschmacks

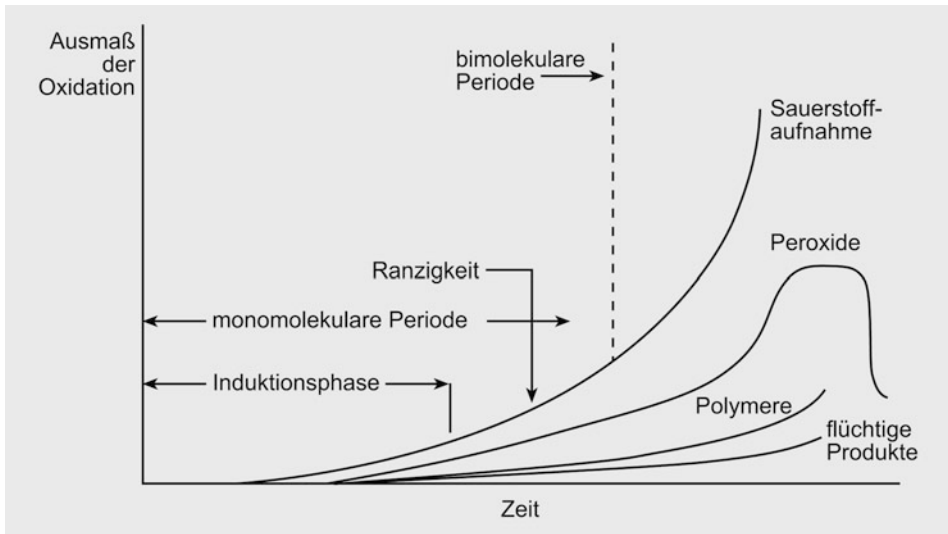
■ **Tab. 6.8** Schmelzpunkte stereoisomerer C₁₈-Monoen- und Polyen-Fettsäuren

Säure	Stellung der Doppelbindung	Konfiguration	Fp. (°C)
Ölsäure	9	cis	13
Elaidinsäure	9	trans	44
Linolsäure	9,12	all-cis	-5
Linolelaidinsäure	9,12	all-trans	28

Die durch sterische Isomerisierung bewirkte Umwandlung von cis- in **trans-Fettsäuren** ist übrigens wegen der damit verbundenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften für die Fettindustrie interessant. Bekanntlich besitzen trans-Verbindungen höhere Schmelzpunkte als die cis-Isomeren. ■ Tabelle 6.8 gibt eine Übersicht über die Schmelzpunkte stereoisomerer C₁₈-Monoen- und Polyen-Fettsäuren.

Durch Behandlung von Fetten an Nickelkatalysatoren können u. U. erhebliche trans-Fettsäure-Gehalte entstehen, die bei Sojaöl über 40 %, bei Leinöl sogar über 60 % ausmachen können. Mittels neuer Katalysatoren ist es gelungen, den Anteil an stellungs- und stereoisomeren Produkten erheblich zu senken. So kann heute mit kupferhaltigen Kontakten bzw. mit Silber oder Platin behafteten Nickel-Kontakten z. B. in Soja- und Rapsöl **Linolensäure** selektiv ohne größere Verluste an **Linolensäure** hydriert werden. Der Anteil an trans-Fettsäuren soll dabei unter 10 % liegen. Da gleichzeitig im Fett anwesende Carbonyl-Verbindungen reduziert werden, wird gelegentlich auch von einer **Hydrorafination** gesprochen.

Neueste Technologien wie die superkritische Hydrierung oder die kontinuierliche Membranhydrierung (vielleicht auch in Zukunft die enzymatische Hydrierung) liefern Fette mit (sehr) geringen Gehalten an trans-Fettsäuren (sog. low/zero trans hydrogenation).



■ Abb. 6.26 Zeitlicher Ablauf einer Fettoxidation

Gehärtete Fette werden vorwiegend als Speisefette, und zwar als Back-, Brat- und Frittierfette sowie zur Margarine-Herstellung verwendet. Sie besitzen normalerweise Schmelzpunkte zwischen 30–45 °C (z. B. gehärtetes Palmkernfett 42 °C). Eigenschaften wie Plastizität, Konsistenz usw. sind das Ergebnis ihrer Zusammensetzung aus festen und flüssigen Bestandteilen.

Auch Fettbegleitstoffe werden bei der Härtung mehr oder weniger stark umgewandelt. So büßen Vitamin A und β -Carotin an Vitamin-Wirkung ein, während Tocopherole unverändert erhalten bleiben. Auch in den Sterinen wird die Doppelbindung im Ring angegriffen, was bei Cholesterin zur Bildung von Dihydrocholesterin führt.

6.6 Wege des Fettverderbs

6.6.1 Einführung

Fette scheinen aufgrund ihrer Zusammensetzung chemisch zwar weitgehend indifferent zu sein, dennoch können sie schon bei Bedingungen, die ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch entsprechen, Zersetzungen erleiden. Dabei bilden sich häufig Produkte, die wegen ihrer geruchlichen und geschmacklichen Eigenschaften schon in außerordentlich niedrigen Konzentrationen derartige Qualitätsminderungen bewirken können, dass ganze Partien als „**ranziges Fett**“ aus dem Verkehr gezogen werden müssen. Grundsätzlich wird unterschieden:

- Angriff durch Luftsauerstoff (► Abschn. 6.6.2)
- Hydrolyse der Ester-Bindung (► Abschn. 6.6.4)
- Thermisch bedingte Veränderungen mit und ohne Einwirkung von Sauerstoff (► Abschn. 6.6.5)

Die erstgenannten Reaktionen können auch unter der Einwirkung von Enzymen ablaufen. Der zeitliche Ablauf einer **Fettoxidation** wird in ■ Abb. 6.26 dargestellt.

6.6.2 Oxidation von Fetten und Ölen

Autoxidation. Ungesättigte Fettsäuren können durch Luftsauerstoff mehr oder weniger leicht angegriffen werden, wobei in erster Reaktion **Hydroperoxide** gebildet werden, die schnell weiter reagieren. Dabei wird die Oxidationsgeschwindigkeit umso größer sein, je mehr Doppelbindungen in einem Fettsäure-Molekül enthalten sind. Zum Beispiel verhalten sich die Oxidationsgeschwindigkeiten der Methylester von Öl-, Linol- und Linolensäure wie 1:12:24. Der Angriff von Sauerstoff kann auch katalytisch gefördert werden. Katalysatoren sind Schwermetall-Ionen, insbes. die von Kupfer, Eisen, Mangan, Cobalt und Nickel.

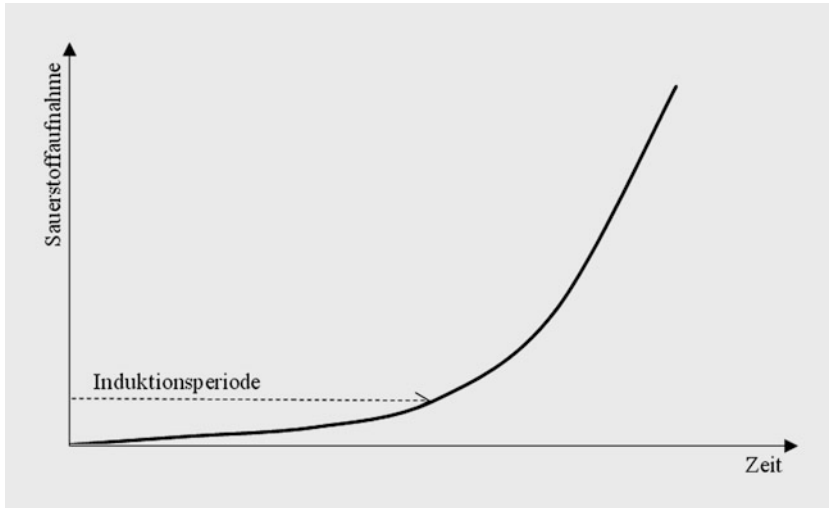
Photooxidation. Sehr stark wird die Sauerstoff-Übertragung auch durch Haemin und Cytochrome gefördert. Daneben ist die Sauerstoff-Aufnahme abhängig von einer Reihe physikalischer Faktoren, nämlich von der Temperatur und einer eventuellen Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung. Die Katalyse von Haemin und Cytochromen beruht möglicherweise auf einem Wertigkeitswechsel des zentralen Eisenatoms.

Solche durch Strahlung bzw. Licht ausgelöste Oxidationsreaktionen werden als Photooxidationen bezeichnet. Dabei regt ein Photon ein Elektron eines sensibilisierten Moleküls an, so dass dieses auf ein höheres Energie-Niveau angehoben wird.

An Porphyrin-Systemen (wie Chlorophyll, Häm, Cytochrome) wurden derartige Photo-Sensibilisierungen beobachtet, wobei Triplett-Sauerstoff (zwei ungepaarte 2p-Elektronen mit parallelem Spin) in den sehr viel reaktiveren Singulett-Sauerstoff (antiparalleler Spin) umgewandelt wurde. Dazu muss der Sauerstoff in unmittelbarer Nähe zum sensibilisierten Molekül vorhanden sein, d. h. die Molekülorbitale müssen sich überlappen, damit die Energie übertragen werden kann. Als Folge geht das sensibilisierte Molekül in den Grundzustand über und der Sauerstoff in den angeregten Zustand (Singulett-Sauerstoff).

Radikalkettenreaktion. Der Verlauf der **Autoxidation** ungesättigter Fettsäuren deutet auf das Vorliegen radikalischer Reaktionsmechanismen hin. In der Tat liegt das Sauerstoff-Molekül als paramagnetisches Diradikal vor, das seinerseits mit freien Radikalen reagiert. Um also eine Umsetzung mit Fettsäuren zu ermöglichen, muss zumindest zeitweise ein Wasserstoff-Atom homolytisch unter Hinterlassung eines ungebundenen Elektrons abgespalten werden. Das gelingt am leichtesten an allylständigen Kohlenstoff-Atomen, da dann eine Mesomerie-Stabilisierung möglich ist. Betragen die Energien für die homolytische Abspaltung eines Wasserstoff-Radikals bei gesättigten Fettsäuren 110 kcal/Mol, so sinken sie bei einfach ungesättigten Fettsäuren für Wasserstoff-Atome, die zur Doppelbindung allylständig stehen, bereits auf 77 kcal/Mol und können bei Linolensäure bis auf etwa 40 kcal/Mol erniedrigt sein. Beachtet werden muss, dass hier die Kohlenstoff-Atome 11 und 14 jeweils zu zwei Doppelbindungen allylständig sind!

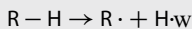
In  Abb. 6.27 ist die Sauerstoff-Aufnahme durch ungesättigte Fettsäuren schematisch wiedergegeben. Sie besagt, dass die Autoxidation in erster Phase (Induktionsperiode) nur langsam in Gang kommt, schließlich aber sogar exponentiell steigt, ein typisches Verhalten für eine Radikalkettenreaktion! Ihre Einzelschritte können so symbolisiert werden:



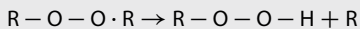
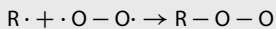
■ Abb. 6.27 Autoxidation eines Fettes (schematisch)

Radikalkettenreaktion

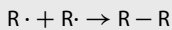
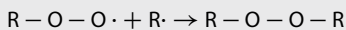
1. Initiationsreaktion (Startreaktion):



2. Propagierung (Kettenfortpflanzung):



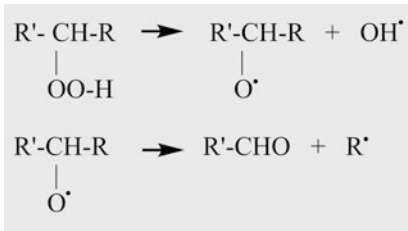
3. Terminierung (Kettenabbruch):



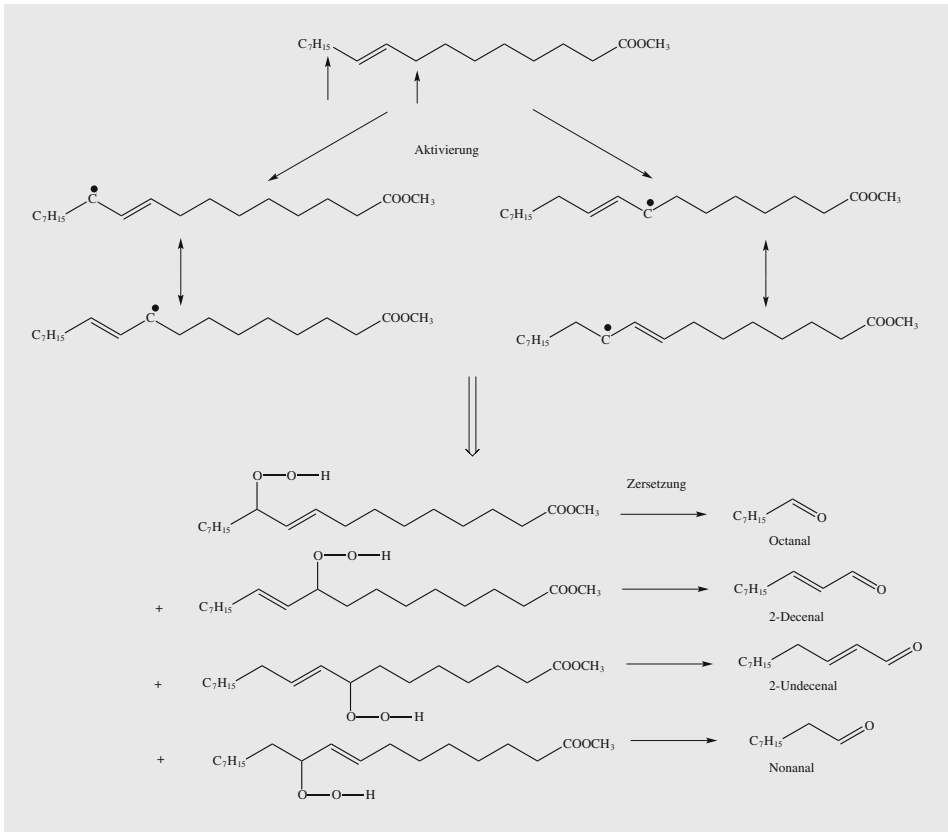
Die gebildeten Fettsäurehydroperoxide sind recht instabil. Gerade stark verdorbene Fette weisen aus eben diesem Grund nur geringe Peroxid-Gehalte auf, dafür in umso größeren Mengen ihre Spaltprodukte.

Die Zersetzung der Fettsäurehydroperoxide kann auf vielerlei Weise geschehen. Einer der wichtigsten Wege ist in ■ Abb. 6.28 dargestellt. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen Alkohole, Ketone und Epoxide.

In ■ Abb. 6.29 ist der Mechanismus der Autoxidation von Ölsäuremethylester dargestellt. Allylständige Wasserstoff-Atome befinden sich an den Kohlenstoff-Atomen 8 und 11 (durch Pfeile markiert). Da die nach Wasserstoff-Abspaltung entstehenden **Radikale** eine Resonanzstabilisierung erfahren, kann das freie Elektron in den entsprechenden Grenzstrukturen auch an den Kohlenstoff-Atomen 9 und 10 lokalisiert sein. Dementsprechend ist mit der Bindung



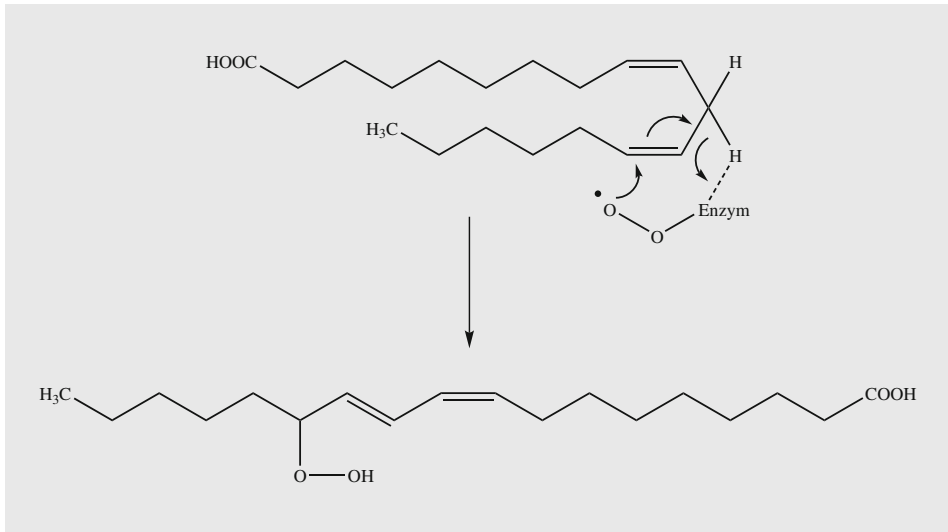
■ Abb. 6.28 Zersetzung von Hydroperoxiden



■ Abb. 6.29 Autoxidation von Ölsäuremethylester

von Hydroperoxid-Gruppierungen an den Kohlenstoff-Atomen 8 bis 11 zu rechnen. Unter den gebildeten Aldehyden ist besonders **Decenal** wegen seines fischigen Aromas und **Nonanal** wegen seiner talgigen Geschmacksnoten hervorstechend. Linol- und Linolensäure bilden weitaus mehr Reaktionsprodukte, die auch zum Teil außerordentlich stark zum Aroma beitragen. Die Geruchsschwelle des aus Linolsäure gebildeten **Non-2-enals** liegt z. B. bei 4 Teilen in 10^9 Teilen Milch.

Enzymatische Oxidation. Auch Enzyme können Sauerstoff auf Fette übertragen (enzymatische Lipidoxidation, **Lipidperoxidation**). Es handelt sich hierbei um die **Lipoxygenasen**, die im Pflanzenreich weitverbreitet vorkommen und Sauerstoff auf die essenziellen Fettsäuren (Linol-, Linolen- und Arachidonsäure) übertragen. Ihre Spezifität erstreckt sich nicht nur



■ Abb. 6.30 Enzymangriff auf Linolsäure

auf cis-cis-1-4-Pentadien-Strukturen, sondern sie setzen bei Carbonsäuren auch das Vorliegen von Doppelbindungen in ω -6, ω -9 oder ω -12 (vom CH_3 -Ende her gezählt) voraus. Diese Voraussetzungen sind bei den drei genannten Fettsäuren gegeben. Der Ablauf des Enzym-Angriffs an die ω -6-Stellung von Linolsäure ist in ■ Abb. 6.30 dargestellt. Geschwindigkeitsbestimmend ist die stereoselektive Wasserstoff-Eliminierung an ω -8, während das Enzym die Bindung von O_2 in Stellung ω -6 katalysiert. Nach Freisetzung des Substrats ist so 13-Hydroperoxyoctadecadiensäure entstanden, die zwei konjugierte Doppelbindungen enthält. Aus den gebildeten Hydroperoxiden entstehen dann ähnliche Abbauprodukte wie durch Autoxidation, die zu Aroma-Fehlentwicklungen (z. B. Off-Flavour in Erbsen) beitragen können. Autoxidative Abläufe werden aber auch im menschlichen Körper diskutiert, wo sie schließlich Krebs auslösen oder die Arterienwände mit dem Ergebnis einer Atherosklerose schädigen können.

6.6.3 Verhinderung autoxidativen Fettverderbs

Autoxidative Zersetzungen von Fetten können auf vielerlei Weise verhindert werden. Zunächst ist es wichtig, das richtige Fett für die Bereitung eines Lebensmittels auszuwählen. Bei der Auswahl sollten neben Fragen der Stabilität bzw. Optimierung der Prozessführung auch ernährungsphysiologische und kulinarische Aspekte berücksichtigt werden. Im Hinblick auf Temperaturbeständigkeit und Oxidationsanfälligkeit sind gesättigte längerkettige Fettsäuren stabiler. Die ernährungsphysiologischen wichtigen essenziellen Fettsäuren Linol- und Linolensäure sind bei längerer (über Stunden bzw. Tage dauernden) Erhitzung über ca. 180°C weniger stabil und sollten daher durch Additive stabilisiert werden. Es wird empfohlen, den Linolensäuregehalt aus sensorischen Gründen unter 3 % zu halten.

Behältnisse, die für die Erhitzung von Fetten Verwendung finden sollen, dürfen keinesfalls aus Kupfer sein. In jedem der genannten Fälle würde kurzzeitiges Erhitzen zum völligen Verderb

des Fettes führen. Nicht zuletzt wirken Tocopherole antioxidativ, weshalb sie in Nahrungsfetten erhalten werden sollen.

Soll Fett längere Zeit gelagert werden, empfehlen sich folgende Maßnahmen:

- Kühlungslagerung
- Wahl einer UV-Strahlung absorbierenden bzw. einer niedrig sauerstoffdurchlässigen Verpackung (■ Tab. 6.9)

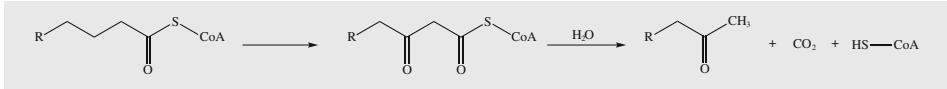
■ **Tab. 6.9** Relative Durchlässigkeit von Verpackungsmaterialien

Kunststoff	Wasserdampf	Sauerstoff
PVC (Polyvinylchlorid)	1	1
PET (Polyethylenterephthalat)	1,2	0,7
HD-PE (Polyethylen, hohe Dichte)	0,1	14
LD-PE (Polyethylen, niedrige Dichte)	0,3	47
PS (Polystyrol)	3,6	30
PP (Polypropylen)	0,2	16

- Zusatz von Antioxidantien. Hierbei handelt es sich um phenolische Verbindungen, die Fettsäure-Radikale binden können. Über Wirkungsweise und Aufbau dieser Verbindungen ► Abschn. 10.4. Ein Antioxidantien-Zusatz ist allerdings nur dann sinnvoll, wenn er **vor** Eintritt einer Autoxidation erfolgt. Antioxidantien dürfen pflanzlichen Ölen nicht zugesetzt werden, so dass hier sehr an einem Erhalt natürlich vorkommender Tocopherole Interesse besteht.
- Zusatz von Ascorbinsäure, die unter Sauerstoff-Bindung in Dehydro-Ascorbinsäure umgewandelt wird. Ein Citronensäure-Zusatz ist geeignet, eventuell im Fett spurenweise enthaltene Schwermetallionen komplex zu binden.
- In sehr empfindlichen Instantpulvern (Pulverkaffee, Milchpulver) wird das Fett vor Autoxidation geschützt, indem in der Packung Sauerstoff durch ein Inertgas (z. B. Stickstoff) verdrängt wird.
- In Mayonnaise wurde in Einzelfällen Sauerstoff durch Reaktion mit Glucose beseitigt. Zu diesem Zweck wurden der Mayonnaise außer Glucose die Enzyme Glucoseoxidase (Glucose + Sauerstoff ergibt Gluconsäure) und Katalase (zur Spaltung von Hydroperoxiden) zugefügt.

6.6.4 Hydrolytische Fettspaltung

Ein weiterer Weg zu ranzigem Fett verläuft über eine **hydrolytische Spaltung** der Esterbindung. Hierzu ist in jedem Fall Wasser als Reaktionspartner notwendig. Nun sind Fette durchaus nicht so wasserunlöslich, wie es manchmal scheinen mag. So löst Palmöl bei 80 °C etwa 0,3 % Wasser. Da die hydrolytische Spaltung hier autokatalytisch verlaufen soll, bedeuten größere Wassermengen im Fett eine ständige Zunahme der Mengen an freier Fettsäure, wobei die Fettsäuren mittlerer Kettenlänge geruchlich und geschmacklich schon in niedrigeren Konzentrationen unangenehm hervortreten. So werden bereits 1 µg **Caprylsäure** bzw. 10 µg **Caprinsäure** pro g Fett durch Hervortreten eines seifigen Geschmacks als Verdorbenheit empfunden.



■ Abb. 6.31 Mechanismus der „Parfümranzigkeit“ von Fetten

Enzymatische hydrolytische Fettspaltungen treten bei Pflanzenfetten immer dann auf, wenn ihnen noch Fruchtfleischanteile anhaften. Bei tierischen Fetten sind z. B. Darmabputzfette betroffen. Fette können jedoch auch durch Mikroorganismen angegriffen werden. So gibt es Mikroben, die schon bei Wassergehalten in Ölen von 0,3 % lebensfähig sind. Besonders gefährdet sind wegen ihres Gehaltes an geruchsintensiven „mittelkettigen“ Fettsäuren auch hier Fette und Fettzubereitungen aus Palmkernfett und Kokosfett (u. a. auch Margarine!) sowie Butter.

In diesem Zusammenhang müssen die **Methylketone** erwähnt werden, die von einigen Mikroorganismen (z. B. *Aspergillus*-, *Rhizopus*- und *Neurospora*-Arten) vor allem bei Befall von Palmkern-, Kokos- und MilCHFett gebildet werden. Diese Methylketone (z. B. Methylheptyl- und Methylundecylketon) sind geruchlich außerordentlich intensiv und prägen manches uns bekannte Aroma, z. B. das des **Roquefortkäses** („Parfümranzigkeit“). Chemisch ist die Methylketon-Bildung als Modifikation einer β -Oxidation anzusehen, bei der anstelle einer Abspaltung der Acetyl-Coenzym-A-Reste Decarboxylierung eintritt (■ Abb. 6.31).

Übrigens liefert eine Reihe dieser Mikroorganismen charakteristische Pigmente wie die bekannten schwarzen Flecken auf Butter, Margarine und Kühlfleisch bzw. rote, gelbe oder blaugrüne Verfärbungen an Schimmelkäse.

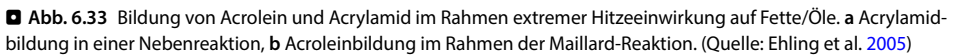
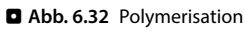
6.6.5 Thermisch bedingte Veränderungen bei Fetten bzw. Ölen

Durch starken und längeren Wärmeeintrag in Fette bzw. Öle (z. B. beim Frittieren) können ebenfalls Veränderungen an den Strukturen stattfinden. Dies kann mit, aber auch ohne die Einwirkung von Sauerstoff ablaufen. Durch Hydrolyse entstehen freie Fettsäuren und durch Polymerisation dimere, oligomere sowie **polymere Fettmoleküle**. Es können auch cyclische oder aromatische Verbindungen entstehen (■ Abb. 6.32).

trans-Fettsäuren entstehen beim Erhitzen von Fetten bzw. Ölen in relevanten Mengen erst bei mehr als 200 °C. Unter üblichen Frittierbedingungen (< 180 °C) bilden sich nur sehr geringe Mengen (< 1 % trans-Fettsäuren). In diesem Temperaturbereich entstehen auch MCPD- und Glycidylester (► Abschn. 11.5.5).

Tierexperimente zeigen, dass der Verzehr erhitzter Fette bzw. Öle (bis 190 °C) kein gesundheitliches Risiko bedeutet. Erst wenn extrem lange und/oder hoch erhitzt wird, treten Zeichen von gesundheitlichen Schädigungen auf.

Beim Einwirken extremer Hitze (> 400 °C; wie sie bei unsachgemäßem Grillen, d. h. beim Tropfen von Fett auf glühende Kohlen auftreten kann) können sich cancerogene Stoffe wie **polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe** (PAK, ► Abschn. 11.5.1) oder andere Fettzersetzungsprodukte wie z. B. **Acrolein** (als Zersetzungsprodukt von Glycerin, ■ Abb. 6.33) – über Nebenreaktionswege z. B. auch Acrylamid – bilden.



Literatur

Verwendete Literatur

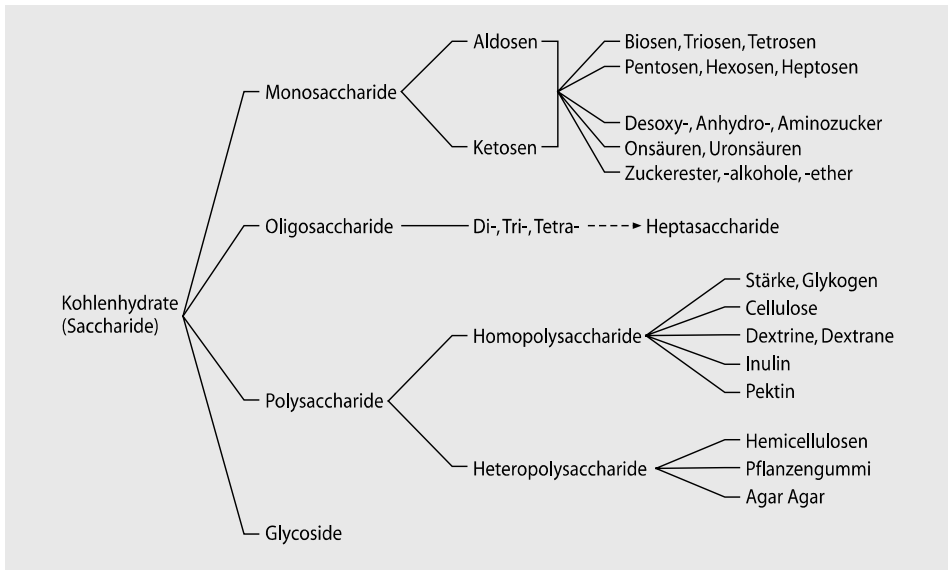
- Colombani PC, Albash Shawish K, Richter EK, Scheeder MRL (2007) trans-Fettsäuren in Schweizer Lebensmitteln – Kurzfassung der Trans Swiss Pilot Studie
- Ehling S, Hengel M, Shibamoto T (2005) Formation of acrylamide from lipids. In: Friedman M, Mottram D (eds.) Chemistry and safety of acrylamide in foods, Springer Verlag, S. 223–233
- Lian Y, Gao Y, Lin Q, Lo F, Wu W, Lu Q, Liu Y (2014) A review of the research progress on the bioactive ingredients and physiological activities of rice bran oil. Eur Food Res Technol 238: 169–176
- Lercker G et al. (2003) Analysis of oxidation products of cis- and trans-octadecenoate methyl esters by capillary gas chromatography-ion-trap mass spectrometry I. Epoxide and dimeric compounds. J Chromatogr. A 985: 333–342

Weiterführende Literatur

- Matissek R et al. (2014) Lebensmittelanalytik, 5. Aufl., Springer, Berlin

Kohlenhydrate

Reinhard Matissek



■ Abb. 7.1 Einteilung der Kohlenhydrate. (Quelle: Matissek et al. 2014)

Die Gruppe der Kohlenhydrate ($\triangleq$ Saccharide) umfasst niedermolekulare sowie mittelmolekulare bis hochmolekulare, polymere Verbindungen. Kohlenhydrate werden deshalb unterteilt in Mono-, Di-, Oligo- und Polysaccharide (sowie Glycoside) (Einteilung ■ Abb. 7.1).

Brennwert von Kohlenhydraten

Der physiologische Brennwert von Kohlenhydraten beträgt allgemein:

1 g Kohlenhydrate $\triangleq$ 4,1 kcal $\triangleq$ 17,2 kJ.

Was sind Kohlenhydrate?

Chemisch betrachtet sind **Kohlenhydrate** mehrwertige Alkohole mit einer reaktiven Carboxylfunktion.

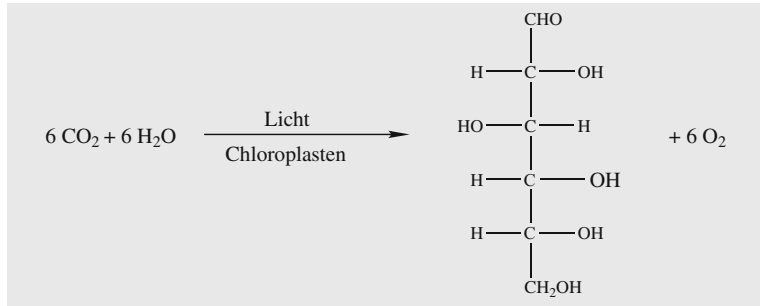
7.1 Einführung

Die Bezeichnung **Kohlenhydrate** (engl. **carbohydrates**) wurde aus der Summenformel $C_n H_{2n} O_n$ abgeleitet, in der jeweils auf ein Atom Kohlenstoff ein Molekül Wasser kommt. Obwohl inzwischen auch Kohlenhydrate bekannt sind, die abweichende Summenformeln besitzen (z. B. Glucosamin, Glucuronsäure), wurde an der Gruppenbezeichnung festgehalten.

Kohlenhydrate werden gemäß ihrer Strukturen unterteilt in:

- Monosaccharide
- Di- und Oligosaccharide
- Polysaccharide

■ **Abb. 7.2** Schematische Reaktionsgleichung der Photosynthese



Die Kohlenhydrate sind unter den Naturstoffen wohl mengenmäßig die bedeutendsten. Sie stehen auch in der Ernährung an erster Stelle. Kohlenhydrate sind außerdem wichtige Reservestoffe im Pflanzen- und Tierreich (**Stärke** bzw. **Glykogen**). Daneben stellen sie die wichtigsten Stützsubstanzen der Pflanzen dar (**Cellulose**, **Pentosane**, **Pektine**). Nicht zuletzt finden sie sich ubiquitär in einer Reihe wichtiger Naturstoffe eingebaut (**Nucleinsäuren**, **Enzyme**, **Glycoside**). Mit ihrer Synthese ist der Begriff der Kohlendioxid-Assimilation (**Photosynthese**) eng verbunden, bei der formell aus CO_2 und Wasser unter Ausnutzung des Sonnenlichts Glucose und Sauerstoff gebildet werden (■ Abb. 7.2).

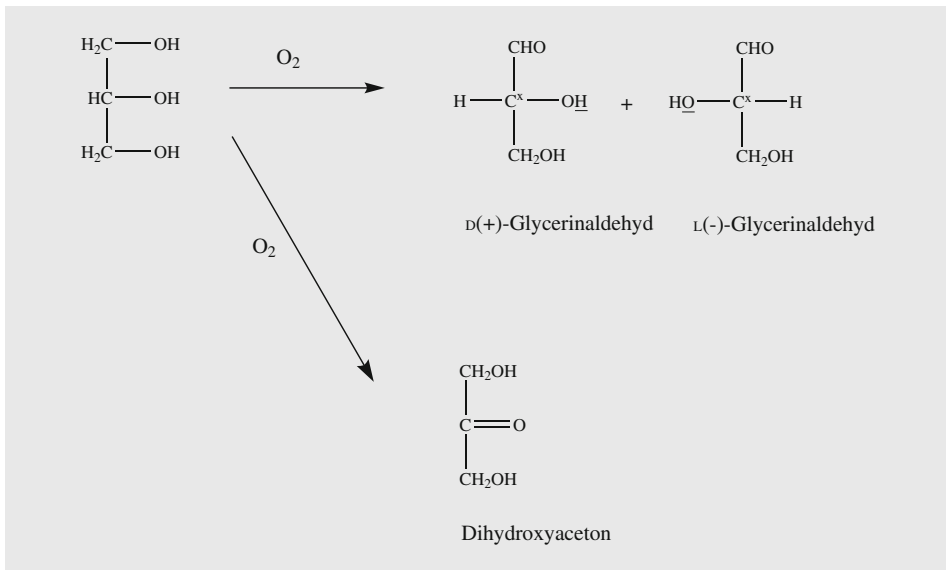
Dabei wird Wasser mit Hilfe von Sonnenlicht und Chlorophyll einer Photolyse unterworfen, wodurch NADPH gebildet wird (Primärreaktion). In einer Sekundärreaktion wird dann CO_2 gebunden. Unsere Kulturpflanzen können dabei nach unterschiedlichen Mechanismen reagieren: So wird CO_2 bei den sog. **C₃-Pflanzen** (z. B. Zuckerrübe) in einer lichtunabhängigen Reaktion an einen C₅-Zucker (Ribulosediphosphat) addiert ($\rightarrow \text{C}_6$), der dann in zwei C₃-Einheiten zerfällt, von denen eine allerdings durch **Lichtrespiration** teilweise wieder verlorengehen kann. **C₄-Pflanzen** (z. B. Zuckerrohr, Mais) fixieren CO_2 zu C₄-Verbindungen ($\rightarrow$ Malat bzw. Asparaginat). Weitere Details siehe Lehrbücher der Botanik oder der Pflanzenphysiologie.

Da das aufgenommene CO_2 durch Höhenstrahlung zu etwa 1 % als $^{13}\text{CO}_2$ vorliegt, kann die Herkunft eines Lebensmittels oder einzelner natürlicher Verbindungen generell dadurch bestimmt werden, dass sie zu CO_2 verbrannt und dieses in einem Isotopen-Massenspektrometer auf die Anteile $^{12}\text{CO}_2$ (m/z 44) und $^{13}\text{CO}_2$ (m/z 45) untersucht wird. So kann z. B. zwischen Rüben- und Rohrzucker differenziert werden und eventuell auch synthetische Verbindungen, die letztlich aus fossilen oder mineralischen Verbindungen hergestellt wurden, erkannt werden.

7.2 Aufbau von Monosacchariden

Bei einer milden Oxidation von **Glycerol** (**Glycerin**) können sowohl eine primäre als auch eine sekundäre Hydroxyl-Gruppe dehydriert werden. Im ersten Fall entsteht **Glycerinaldehyd**, im zweiten **Dihydroxyaceton** (■ Abb. 7.3).

Formell kann Glycerinaldehyd als der einfachste **Aldehydzucker** (**Aldotriose**, Anzahl der C-Atome = 3) aufgefasst werden. Er besitzt bereits ein **asymmetrisches C-Atom** in der Formel (■ Abb. 7.3) gekennzeichnet durch C', und ist damit optisch aktiv, wobei die D(+)-Form das linear polarisierte Licht genauso weit nach rechts (D abgeleitet von *dextro* = rechts) dreht wie die L(−)-Form (L abgeleitet von *laevo* = links) nach links. Beide sind **optische Antipoden** oder sind einander enantiomer, d. h. sie haben gleiche chemische und physikalische Eigenschaften und unterscheiden sich lediglich durch den Drehsinn des polarisierten Lichts.



■ Abb. 7.3 Reaktion von Glycerin zu Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton

Wird nun zwischen das oberste, asymmetrische C-Atom und die Aldehyd-Gruppe des Glycerinaldehyds eine CHOH-Gruppe eingefügt, so entstehen je nach Ausrichtung der neuen Hydroxyl-Gruppe zwei **Aldotetrosen**, nämlich **Threose** und **Erythrose**. Im Sinne der nach Emil Fischer benannten **Fischer-Projektion** werden die OH-Gruppen an der neu hinzugekommenen Gruppe einmal nach rechts und zum anderen nach links geschrieben.

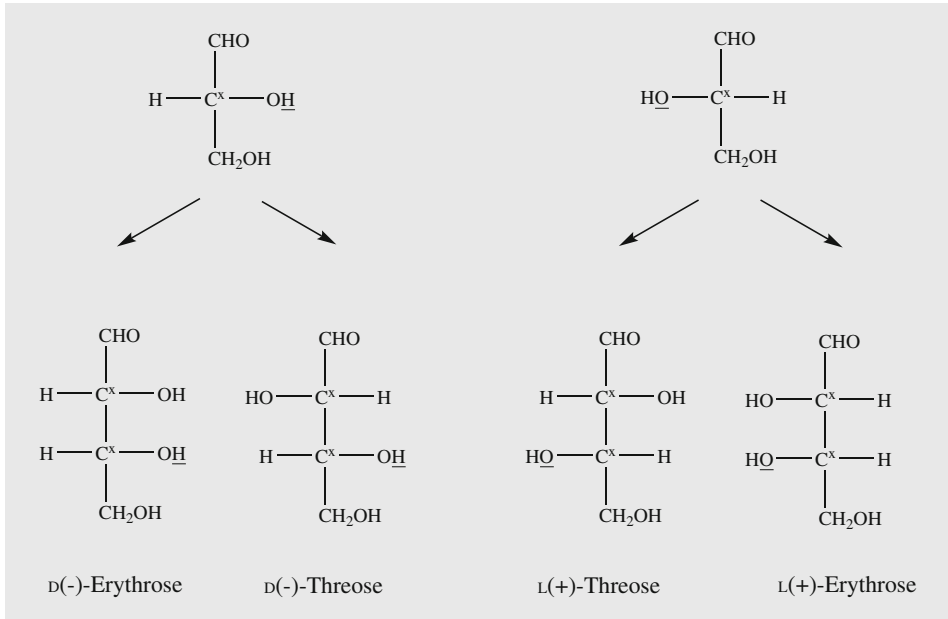
Threose und Erythrose verfügen über zwei asymmetrische Kohlenstoff-Atome, von denen jedes seinen Beitrag zum Gesamtdrehsinn der Verbindung liefert. Der somit resultierende Gesamtdrehsinn wird durch die Vorzeichen (+) = „rechts“ bzw. (–) = „links“ ausgedrückt. Die Buchstaben D und L drücken dagegen die Zuordnung zur jeweiligen Reihe aus, d. h. also, ob ein Zucker vom D-Glycerinaldehyd oder von der entsprechenden L-Form abgeleitet ist (**absolute Konfiguration**).

Die Zuordnung eines beliebigen Monosaccharids kann immer an der Stellung der von der Carbonyl-Gruppe am weitesten entfernten, an einem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom gebundenen Hydroxyl-Gruppe erkannt werden.

Auch bei Erythrose sind die D(–)- und die L(+)-Form optische Antipoden, ebenso wie die beiden Threosen ein Enantiomerenpaar darstellen, d. h. jeweils beide unterscheiden sich nur im Drehsinn, nicht aber im Betrag der Drehung (■ Abb. 7.4).

Bei weiteren CHOH-Gruppen sind nach den Regeln der Varianzrechnung $2^3 = 8$ stereoisomere **Aldopentosen** und $2^4 = 16$ stereoisomere **Aldohexosen** zu erwarten. Nun hat es sich gezeigt, dass alle wichtigen in der Natur vorkommenden **Monosaccharide** der **D-Reihe** angehören, weshalb wir uns auf diese Vertreter beschränken wollen. Ihr Aufbau ist in ■ Abb. 7.5 schematisch wiedergegeben. Die optischen Antipoden können daraus leicht durch Umdrehen aller Angaben, d. h. sowohl der Vorzeichen für den tatsächlichen Drehsinn als auch der Stellung der Hydroxyl-Gruppen, abgeleitet werden.

Der bei weitem wichtigste Zucker ist die **D-Glucose**. Sie ist die am häufigsten vorkommende organisch-chemische Verbindung auf der Welt, die vor allem vielfältig gebunden vorkommt.



■ Abb. 7.4 Erythrose und Threose

So ist sie der Baustein von **Stärke**, **Cellulose** und **Glykogen**. Außerdem kommt sie gebunden in **Saccharose** (Rohrzucker bzw. Rübenzucker) vor. In freier Form wird sie in den meisten Früchten gefunden. Im menschlichen Körper ist sie die zentrale Komponente des Kohlenhydratstoffwechsels. L-Glucose konnte dagegen in der Natur nur spurenweise nachgewiesen werden. D-Galactose kommt hauptsächlich im Milchzucker (**Lactose**) gebunden vor. D-Xylose ist frei vorkommend in einigen Früchten sowie polymer als Xylan in Stroh, Kleie und angiospermen Bäumen. D-Arabinose und D-Mannose kommen in gewissen Glycosiden vor.

L-Arabinose ist ein Baustein von Pflanzengummi, Hemicellulosen und Bakterienpolysacchariden. D-Ribose kommt in den Ribonucleinsäuren und einigen Coenzymen vor.

Glycerinaldehyd wird als einfachste Aldose und Dihydroxyaceton als einfachste **Ketose**, nämlich als **Ketotriose** bezeichnet. Beim Zufügen einer CHOH-Gruppe zwischen die Carboxyl-Funktion und dem unteren Kohlenstoff-Atom wird ein Enantiomerenpaar, nämlich D(-)- und L(+)-Erythrulose (■ Abb. 7.6) erhalten.

Es sei erläuternd hinzugefügt, dass Aldosen häufig die Endung **-ose**, Ketosen dagegen **-ulose** tragen. Der schematische Aufbau der beiden möglichen **Pentulosen** und der vier **Hexulosen** aus der D-Reihe ist in ■ Abb. 7.5 dargestellt.

D-Fructose, die wegen ihrer Eigenschaft, die Ebene der polarisierten Strahlung stark nach links zu drehen, früher auch als Laevulose bezeichnet wurde, kommt in vielen Früchten frei und in Polyfructosanen (z. B. Inulin) gebunden vor.

D-Xylulose wird in Sorghumwurzeln (einer afrikanischen Hirseart) gefunden, D-Erythrulose wurde als Zwischenglied des Photosynthese-Cyclus nachgewiesen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Monosaccharide in den ■ Abb. 7.5 und 7.7 in der „offenen“ Form dargestellt. Diese Darstellung ist günstig zum Verständnis ihrer Hydroxylgruppen-Anordnungen, ferner werden die funktionellen Gruppen besser sichtbar, die jede für

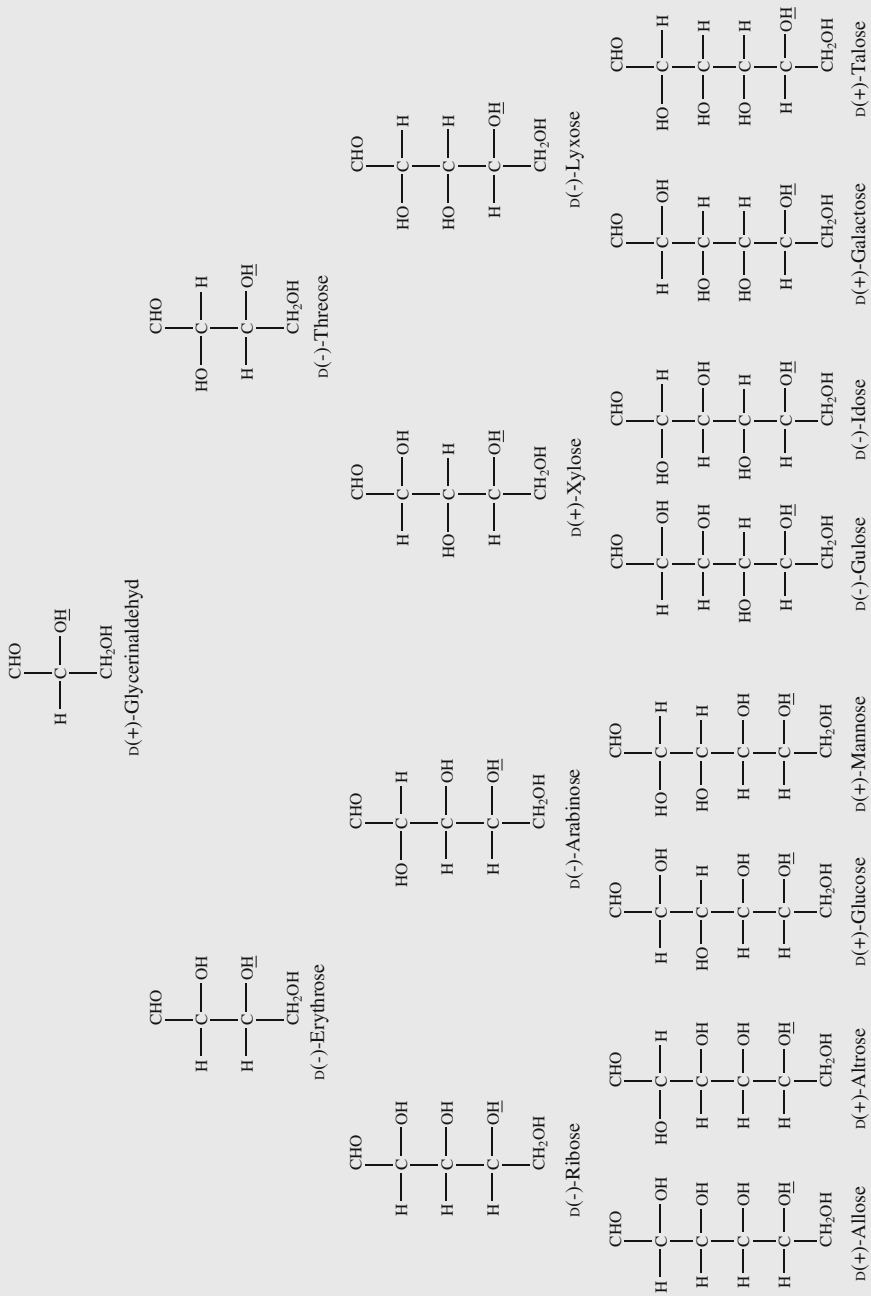
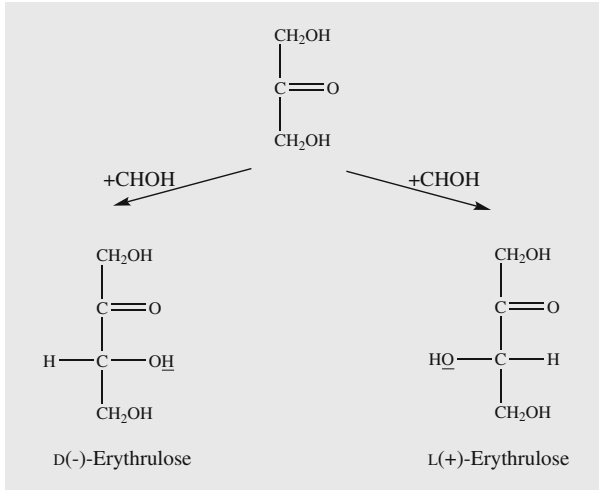


Abb. 7.5 Stammbaum der Aldosen mit D-Konfiguration



■ Abb. 7.6 Erythrulose

sich reagieren können. In Wirklichkeit gelingt es dagegen kaum, Zucker in der offenen Form zu isolieren. Stattdessen wird beobachtet, dass frisch hergestellte Zuckerlösungen zunächst in linear polarisierter Strahlung keinen konstanten Drehwert besitzen, sondern eine **Mutarotation** durchlaufen.

Was sich hinter dieser Erscheinung verbirgt, kann recht gut an Glucose verfolgt werden. Bei Kristallisation einer Charge aus wässrig-alkoholischer Lösung bzw. einer anderen aus Pyridin entstehen zwei verschiedene Produkte:

$$\alpha\text{-D-Glucose, Fp. } 146^\circ\text{C, } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +113^\circ$$

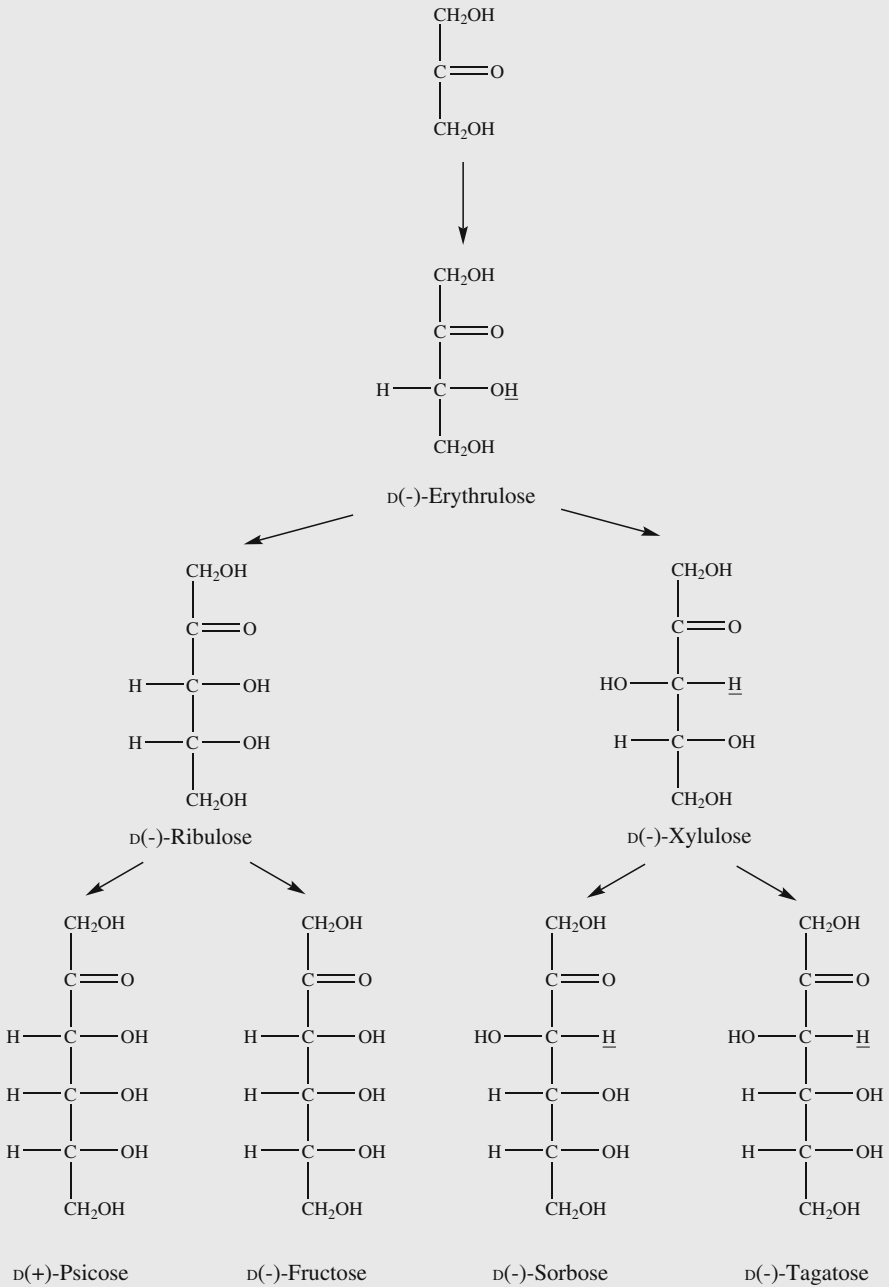
$$\beta\text{-D-Glucose, Fp. } 146^\circ\text{C, } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19^\circ$$

Beide zeigen in wässriger Lösung nach einiger Zeit jedoch den gleichen Drehwert (**optische Drehung**), nämlich $+52^\circ$. Diese Mutarotation verläuft in neutralem oder schwach saurem Milieu langsam und erstreckt sich meist über Stunden. Dagegen tritt sie in alkalischer Lösung augenblicklich ein, was für Berechnungen der Konzentration von Zuckerlösungen über den Drehwinkel genutzt wird.

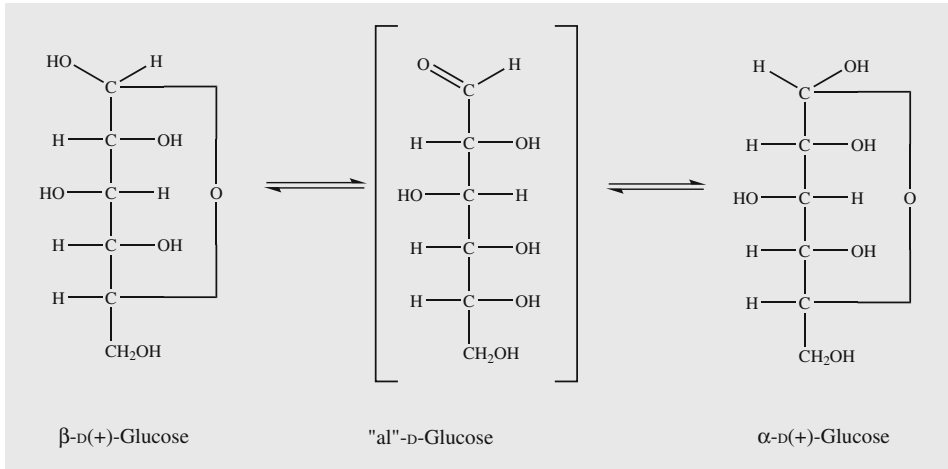
Die Mutarotation ist ein Hinweis dafür, dass Zucker ein weiteres, asymmetrisches Kohlenstoff-Atom enthalten, deren Substituenten wechselnde Einstellung besitzen müssen. Diese Anordnung ist dann möglich, wenn die Zucker in Ringform vorliegen, was in der Tat durch verschiedene Methoden, z. B. Röntgenstrukturanalyse oder Kernresonanzspektroskopie, nachweisbar ist. In dieser nach ihrem Entdecker Tollens benannten Ringform wird die glycosidische OH-Gruppe in der „ α “-Form nach rechts, in der „ β “-Form nach links (■ Abb. 7.8) geschrieben.

Bei der Mutarotation wird der Ring kurzzeitig aufgespalten, schließt sich dann aber wieder, wobei die Einstellung der OH-Gruppe am C-1-Atom zumindest zum Teil statistisch erfolgt. Dass dies aber nur teilweise zutrifft, ergibt sich aus dem Gleichgewichtsgemisch nach Einstellung des endgültigen Drehwertes. In ihm sind:

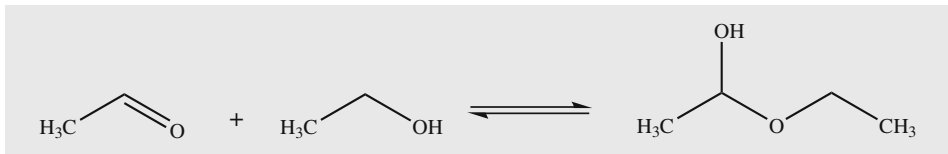
- 38 % α -D-Glucose
- 62 % β -D-Glucose



■ Abb. 7.7 Stammbaum der Ketosen mit D-Konfiguration



■ **Abb. 7.8** Anomere Formen von D-Glucopyranose im Mutarotations-Gleichgewicht



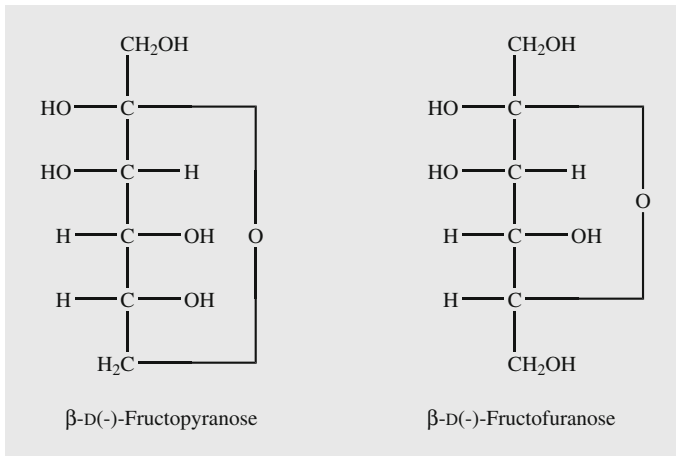
■ **Abb. 7.9** Bildung des Acetaldehydethylhalbacetals

jeweils in der dargestellten Ringstruktur, enthalten. Mit Sicherheit ist für dieses sich immer wieder einstellende Verhältnis die Stabilität der gebildeten Strukturen maßgeblich. Zwei Zucker, die sich nur durch die Anordnung der OH-Gruppe am C-1-Atom, der **glycosidischen OH-Gruppe**, unterscheiden, werden als **Anomere** (z. B. „das α -Anomere der Glucose“) bezeichnet.

Welche Eigenschaften hat der Ring im Zuckermolekül? Sowohl die Carbonyl-Gruppe als auch die Hydroxyl-Gruppen im Kohlenhydrat-Molekül können die für sie charakteristischen Reaktionen eingehen. Dabei ist es selbstverständlich, dass auch beide miteinander unter Entstehung eines **Halbacetals** reagieren können, wenn sterische Verhältnisse dies zulassen. Diese Umsetzung verläuft in völliger Übereinstimmung z. B. mit der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Ethanol (■ **Abb. 7.9**).

Acetale

Acetale (oder auch Vollacetale genannt) zeichnen sich durch zwei Alkoxy- oder Aryloxygruppen ($-\text{OR}$) aus, die an dasselbe C-Atom gebunden sind. Acetale sind geminal angeordnete Diether: $\text{R}'_2\text{C}(\text{OR})_2$; R' kann ein H-Atom sein.



■ Abb. 7.10 Verschiedene Ringformen der D-Fructose

Halbacetale

Halbacetale (oder Hemiacetale) entstehen als Zwischenprodukte bei der Bildung von Acetalen. Halbacetale zeichnen sich durch eine Alkoxy- oder Aryloxygruppe ($-\text{OR}$) und eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$) aus, die an dasselbe C-Atom gebunden sind: $\text{R}'_2\text{C}(\text{OR})(\text{OH})$. Halbacetale sind nur dann stabil, wenn ein Ringschluss zur Stabilisierung in relativ entspannten Ringsystemen führt. Viele Monosaccharide bilden stabile, cyclische Halbacetale.

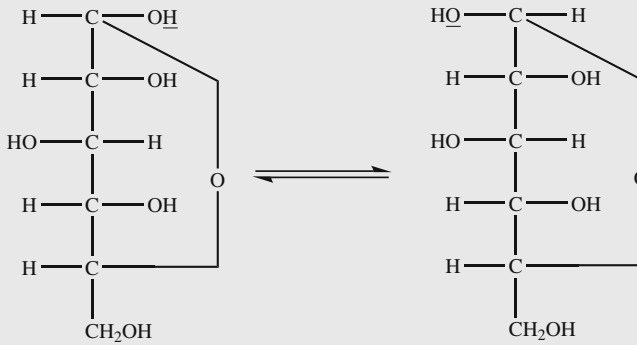
In dem Beispiel in ■ Abb. 7.8 hat die Aldehyd-Gruppe der Glucose intramolekular mit der Hydroxyl-Gruppe am C-5-Atom reagiert. Dabei ist zum einen die glycosidische OH-Gruppe entstanden (hier unterstrichen), die sich sowohl nach rechts (α) als auch nach links (β) orientieren konnte. Zum anderen hat sich als Sauerstoffbrücke zum Alkohol-Rest ein sechsgliedriger **Halbacetal-Ring** ausgebildet. Solche Sechsringsysteme werden in Anlehnung an das entsprechende heterocyclische Grundgerüst (Pyran) als **Pyranosen** bezeichnet. Auch Fünfring-Systeme sind möglich, sogenannte **Furanosen**. Sie können in gleicher Weise durch Reaktion der Aldehyd-Funktion mit der OH-Gruppe am drittnächsten Kohlenstoff-Atom gebildet werden (■ Abb. 7.10).

Halbacetal-Ringe sind ziemlich labil und öffnen sich kurzzeitig schon beim Auflösen der kristallinen Verbindung. Andererseits sind sie als stabilisierendes Element aus dem Kohlenhydrat-Molekül nicht wegzudenken. Unter ihnen ist der Halbacetal-Ring der Pyranosen am stabilsten, während 5- und 7-gliedrige Ringe wegen der möglichen Ringspannung etwas instabiler sind. Auch Keto Zucker besitzen Ringstrukturen (**Halbketal-Ring**), wobei sowohl **Pyranose**- als auch **Furanose**-Ringe vorkommen. So liegt Fructose in kristalliner Form ausschließlich als β -D-Fructopyranose, gebunden hingegen oft als β -D-Fructofuranose vor (z. B. im Rohrzucker). Beim Lösen von Fructose in Wasser wandelt sie ihren Halbketalring z. T. in die Furanoseform um.

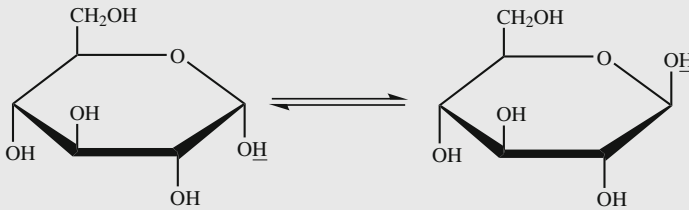
So wertvoll die Fischer-Projektion auf der einen Seite ist, so vermag sie dennoch nicht die Raumstruktur der Zucker darzustellen. Haworth hat vorgeschlagen, die Zucker als ebene Sechsringe zu zeichnen (■ Abb. 7.11).

Allerdings ist ein Pyranose-Ringsystem wegen der in ihm enthaltenen, tetraedrischen Kohlenstoff-Atome keineswegs eben. Die vorgeschlagene Ringstruktur kann daher nur eine perspektivische Darstellung sein, die dann entsteht, wenn schräg auf das auf dem Papier lie-

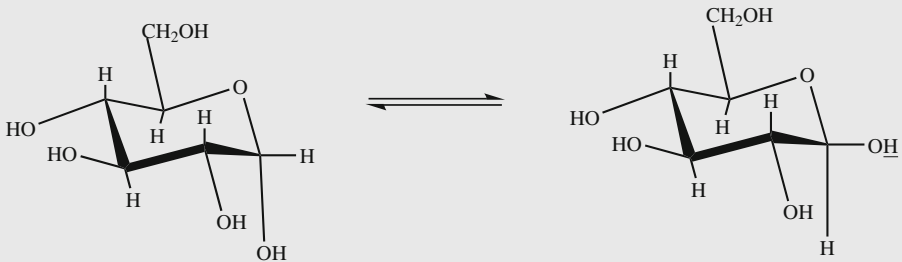
Fischer-Tollens-Projektion:



Haworth-Struktur:

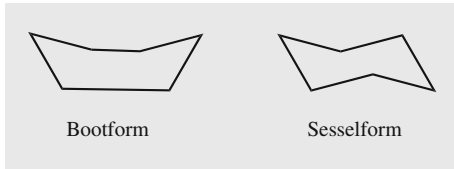


Sesselform-Schreibweise:

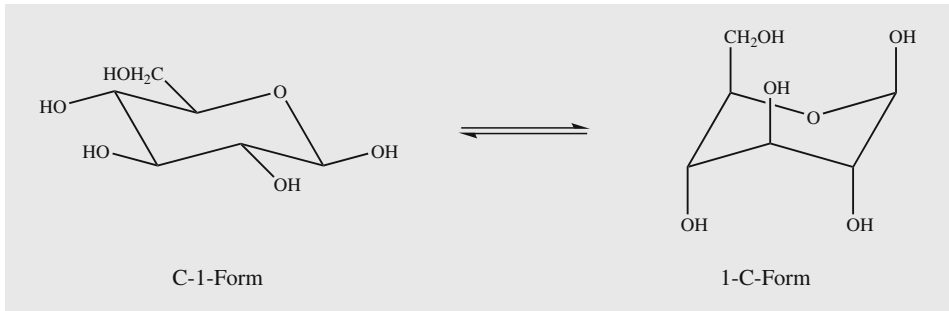


■ **Abb. 7.11** Die im Mutarotations-Gleichgewicht vorliegende α - und β -Form der D-Glucose in ihren verschiedenen Schreibweisen

gende Molekülmodell geschaut wird, wobei der Ring-Sauerstoff nach hinten, die endständige CH_2OH -Gruppe nach oben zeigt. In dieser Darstellung sind die Hydroxyl-Gruppen und Wasserstoff-Atome durch senkrechte Bindestriche mit den C-Atomen verbunden, wobei eine in Fischer-Projektion rechts stehende Gruppe nach unten, eine links stehende nach oben angeordnet ist. Schließlich sind die Teile des Moleküls, die über der Papierebene stehen, durch verstärkte Bindestriche gekennzeichnet. Diese **Haworth-Struktur** hat sich sehr bewährt und wird seit vielen Jahren zur Darstellung von Kohlenhydratstrukturen verwendet. In neuerer Zeit setzt sich



■ Abb. 7.12 Verschiedene Formen des Cyclohexan

■ Abb. 7.13 Sesselform von β -D-Glucose

allerdings zunehmend die von Reeves (1950) vorgeschlagene Sesselform-Schreibweise durch, die vor allem die Wiedergabe der Konformation des Moleküls, d. h. der räumlichen Anordnung der Substituenten, gestattet. Wie vom Cyclohexan bekannt, kann dieses Sechsringsystem als **Bootform** oder **Sesselform** vorliegen (■ Abb. 7.12).

Analog dazu liegen Pyranosen in der energetisch begünstigten Sesselform vor, wobei die räumlich relativ großen OH-Gruppen in der Äquatorebene des Moleküls (**äquatorial**) oder nach oben und unten (**axial**) angeordnet sein können. Wie bei den Haworth-Formeln steht auch hier der untere Teil des Moleküls über der Papierebene.

Während nun äquatorial angeordnete OH-Gruppen genügend Ausdehnungsmöglichkeiten zur Seite besitzen, muss bei axialen OH-Gruppen mit sterischen Effekten gerechnet werden, die die Stabilität des Moleküls herabsetzen. Aus diesem Grund wird ein Kohlenhydrat-Molekül immer die Struktur bevorzugen, in der möglichst viele, große Substituenten äquatorial stehen. Diese Auswahlmöglichkeit steht dem Molekül offen, indem es in eine andere Sesselform umklappen kann, wobei sich dann alle axialen Substituenten in äquatorialer Lage befinden und umgekehrt.

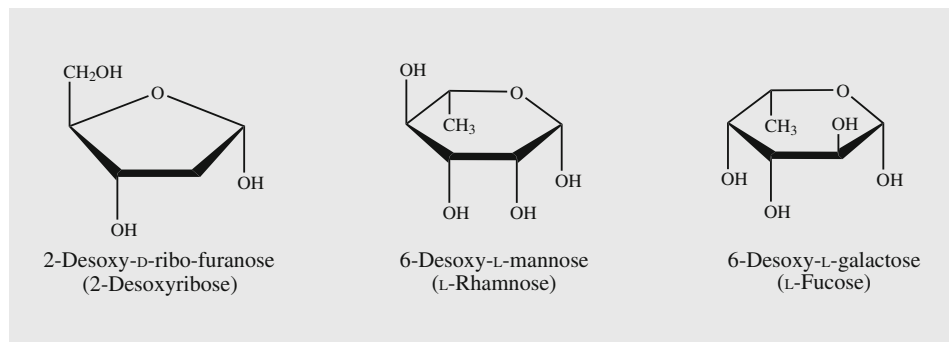
Unterschieden werden dementsprechend die C-1- von der 1-C-Form. In der ersten befindet sich das C-1-Atom unten und das C-4-Atom oben, in der zweiten Form steht das C-1-Atom nach oben. ■ Abbildung 7.13 zeigt dies am Beispiel der β -D-Glucose.

Um die bisher behandelten Darstellungsformen ineinander transformieren zu können (■ Abb. 7.11), gelten folgende Regeln:

Transformation der Darstellungsformen

In der **Fischer-Projektion** oder der **Haworth-Schreibweise** trans-ständig dargestellte Substituenten sind in der **Sesselform** beide entweder axial oder beide äquatorial angeordnet. Trifft die axiale Anordnung zu, so steht der eine Substituent unter, der andere über dem Molekül.

Von zwei Substituenten in cis-Stellung ist immer einer axial, der andere äquatorial angeordnet.



■ Abb. 7.14 Aufbau ausgewählter Desoxyzucker

In ■ Abb. 7.11 ist in allen Schreibweisen zu erkennen, dass in α -D-Glucose die Hydroxyl-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen 1 und 2 cis-ständig, im β -Anomeren dagegen trans zueinander stehen. Folglich zeigen die Sesselform-Strukturen (beide in der C-1-Form!), dass im α -Anomeren die glycosidische Hydroxyl-Gruppe axial angeordnet ist. Die sich daraus ergebende geringere Molekülstabilität findet ihren Ausdruck im Mutarotationsgleichgewicht! Hingegen dürfte, zumindest aus der Sicht der Konformation, β -D-Glucose der stabilste Zucker überhaupt sein, weil hier alle OH-Gruppen äquatorial stehen.

Zum Abschluss dieser Betrachtungen sei auf einige **Desoxyzucker** verwiesen, in denen eine Hydroxyl-Gruppe durch ein Wasserstoff-Atom ersetzt ist. Die lebensmittelchemisch wichtigsten sind in ■ Abb. 7.14 dargestellt.

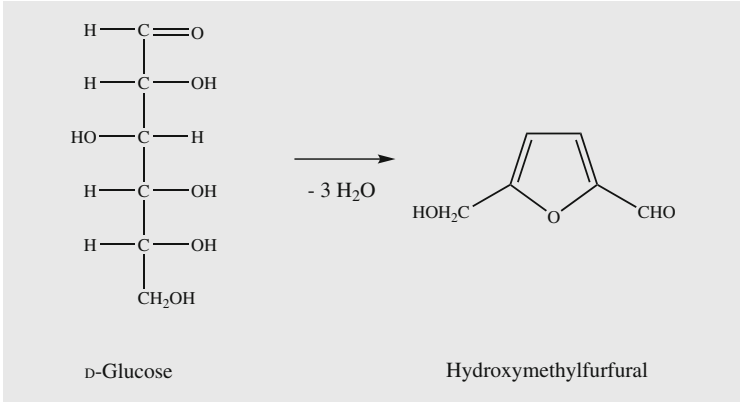
Während **Desoxyribose** in den **Desoxyribonucleinsäuren** (DNS, engl. **Desoxyribonucleic acid**, **DNA**) vorkommt, findet sich **Rhamnose** in mehreren Glycosiden sowie ebenso wie **Fucose** in natürlichen Pflanzenschleimen. Wegen weiterer, hier nicht relevanter Desoxyzucker sei auf Lehrbücher der Organischen Chemie verwiesen.

7.3 Reaktionen von Monosacchariden

7.3.1 Verhalten in saurer Lösung

Mit wenigen, hier unwesentlichen Ausnahmen (Idose, Seduheptulose) sind Monosaccharide in verdünnten Säuren stabil, solange die Lösung nicht erhitzt wird. Werden dagegen schwach saure Monosaccharid-Lösungen erwärmt oder gar mit konzentrierten Säuren behandelt, so werden drei Moleküle Wasser abgespalten, wobei es zur Bildung von Furan-Körpern kommt. Dabei entsteht aus Pentosen **Furfural**, aus Hexosen **Hydroxymethylfurfural** (HMF) (■ Abb. 7.15).

Für die Lebensmittelchemie ist insbesondere die Bildung von HMF wichtig. HMF wird immer dann beobachtet, wenn Lebensmittel erhitzt werden (z. B. bei der Pasteurisierung von Fruchtsäften, der Herstellung von Kunstthong und Bier sowie bei Back-, Röst- und Karamellisierungsprozessen als Maillard-Reaktionsprodukt). Daher ist der Nachweis von HMF ein wichtiges Indiz, das die Erhitzung eines kohlenhydrathaltigen Lebensmittels anzeigt. Frisch hergestellte Lebensmittel enthalten nur Spuren von HMF. Neben den technologisch relevanten Aspekten gibt es auch noch nicht abschließend geklärte Fragen zur gesundheitlichen Wirkung von HMF. Aus diesem Grund sind HMF-Gehalte von Lebensmitteln von



■ **Abb. 7.15** Reaktion von Glucose zu Hydroxymethylfurfural (HMF)

■ **Tab. 7.1** HMF-Gehalte verschiedener Lebensmittelgruppen (mg/kg bzw. mg/l)

	Anzahl	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median
Trockenfrüchte	36	2	831	133	65
Fruchtaufstriche	95	5	1982	309	177
Pflaumenge tränke	30	387	1317	967	1046
Getreideerzeugnisse	170	< 2	770	56	15
Süßwaren	71	< 2	964	138	82
Kakao/Kakaopulver	22	289	1046	637	534
Getränkepulver mit Kaffee	21	115	584	311	290
Kaffee, trinkfertig	14	11	28	19	18
Tee, entcoffeiniert	7	53	155	84	85
Tee, trinkfertig	38	2	9	4	3
Babynahrung	11	< 2	8	3	2
Honig	200	< 2	109	11	7
Andere	18	< 2	103	13	2
Gesamt	733	< 2	1982	145	17

Quelle: Taschan (2009)

großem Interesse (■ Tab. 7.1). Daneben ist diese Reaktion wichtig für den Nachweis von Monosacchariden, weil sich Furan-Derivate, wie die oben dargestellten, mit einer Reihe von Phenolen (Naphthoresorcin, Resorcin, Orcin, α -Naphthol) zu farbigen Verbindungen kondensieren lassen.

Toxikologie von HMF

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) kommt in einer Stellungnahme aus dem Jahre 2011 zu dem Schluss, dass bei der Aufnahme von HMF keine oder nur geringe Risiken bestehen. Danach ist die **akute Toxizität** von HMF als sehr gering einzustufen. In Studien zur Kanzerogenität wurden bei einer Aufnahmemenge von 80–100 mg/kg Körpergewicht am Tag keine Veränderungen festgestellt. Verschiedene Verzehrsstudien geben eine geschätzte Aufnahmemenge an HMF von 4–30 mg/kg pro Tag an, wobei diese stark von den jeweiligen Ernährungsgewohnheiten abhängt. Demnach liegt bei der gegebenen Exposition ein noch ausreichend großer Sicherheitsabstand vor. Es ist bekannt, dass nicht HMF selbst, sondern sein Metabolit SMF (5-Sulfooxymethylfurfural) ein mutagenes Potential besitzt. Ob dieser Metabolit im menschlichen Körper gebildet werden kann, ist bisher nicht belegt.

Das BfR stuft die **Kanzerogenität** daher als nicht erkennbar oder gering ein. Dieses Ergebnis wird jedoch dadurch eingeschränkt, dass die Zahl der Studien bisher limitiert ist, sodass die Daten für die Festlegung eines ADI-Wertes noch zu unsicher sind. Zudem liegen noch keine Untersuchungen zu reproduktionstoxischen Effekten vor.

7.3.2 Verhalten in alkalischer Lösung

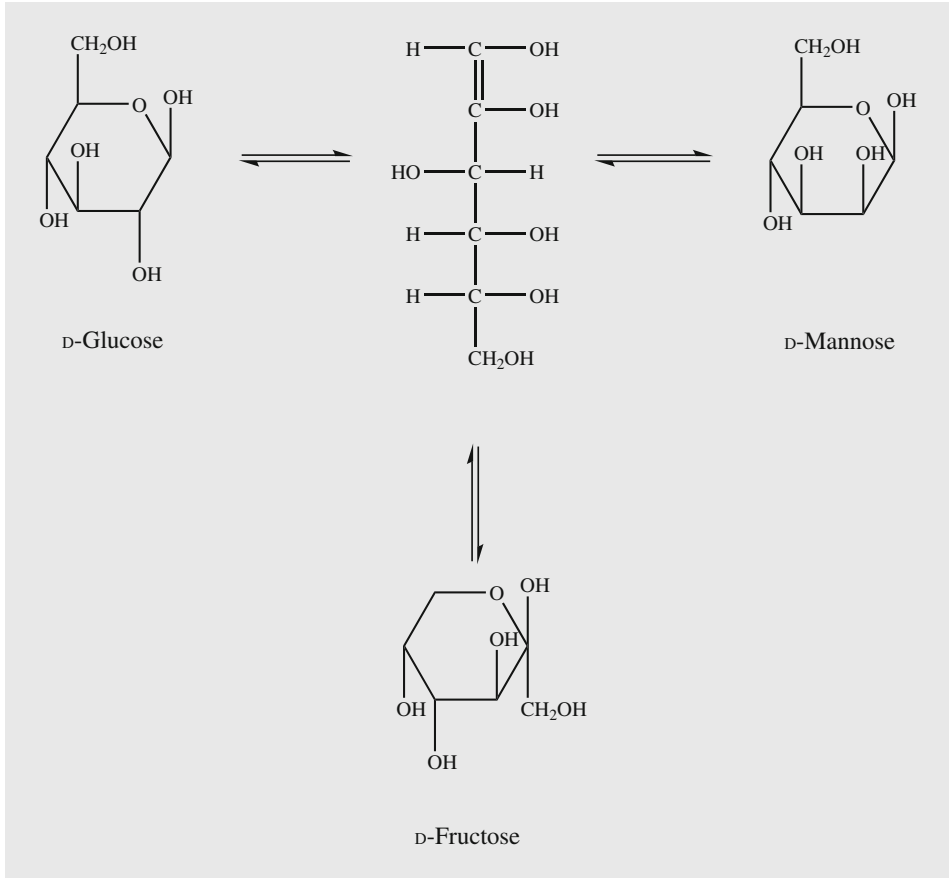
Obwohl **Halbacetale** gegen Alkalien weitgehend beständig sind, verändern sich alkalische Monosaccharid-Lösungen. Zunächst zeigen solche Lösungen eine mehr oder weniger starke Reduktionsfähigkeit, was genutzt wird, wenn Kohlenhydrate nachgewiesen oder auch quantitativ bestimmt werden sollen (z. B. mit **Fehlingscher Lösung**, s. hierzu Bücher der Lebensmittelanalytik). Da hierfür die Carbonyl-Funktion verantwortlich ist und auch eine sehr schnelle Mutarotation schon bei Einwirkung geringer Alkalimengen beobachtet wird, liegt der Schluss nahe, dass die Halbacetal-Ringe in diesem Medium relativ leicht zu öffnen sind. Hierfür spricht auch der Befund, dass nach längerer Behandlung von Glucose oder Mannose bzw. Fructose in verdünntem Alkali schließlich alle drei Zucker nebeneinander vorkommen (**Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung**, ■ Abb. 7.16). Die hierbei beobachteten **Epimerisierungen** verlaufen dabei über die allen drei Zuckern gemeinsame Endiol-Form.

Epimerisierung

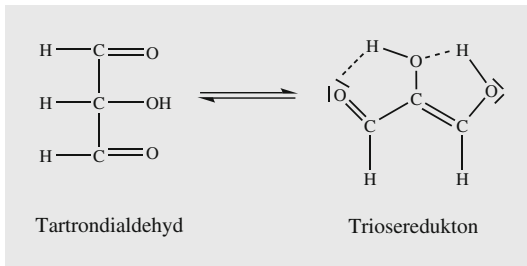
Epimere Zucker unterscheiden sich nur durch die Stellung der OH-Gruppe am zweiten Kohlenstoff-Atom. Beispiel für eine **Epimerisierung** ist die Überführung von D-Mannose in D-Glucose.

Durch Spaltung entsteht **Trioseredukton**, das vom Tartrondialdehyd abgeleitet ist, jedoch fast vollständig in der tautomeren Endiol-Form vorliegt. Siehe auch ■ Abb. 7.17.

Endiole wirken besonders stark reduzierend. Sie spielen offenbar auch eine Rolle bei der **Osazon-Bildung** und der der **Maillard-Reaktion** vorgeschalteten **Amadori-Umlagerung** (► Abschn. 7.5). Letztere läuft allerdings in neutralem Milieu ab. Weitere Spaltprodukte, die auch bei fast allen anderen Zuckerabbaureaktionen beobachtet werden, sind Diacetyl, Ace-

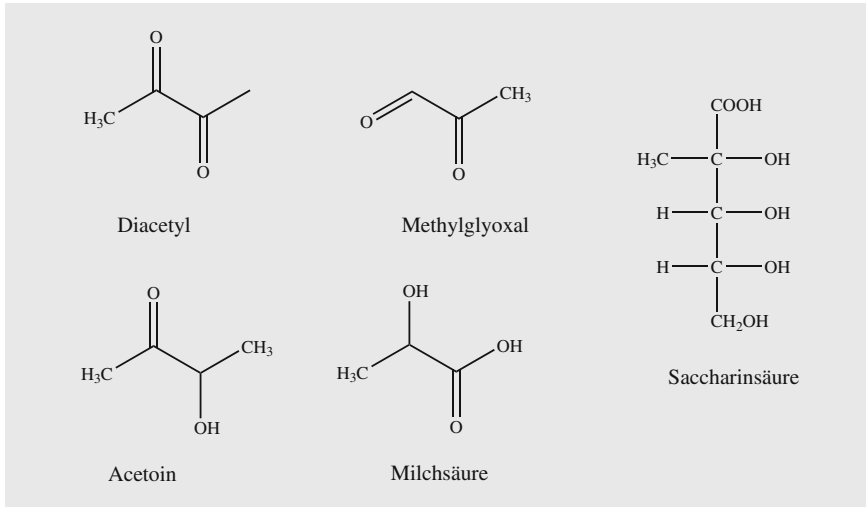


■ Abb. 7.16 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung

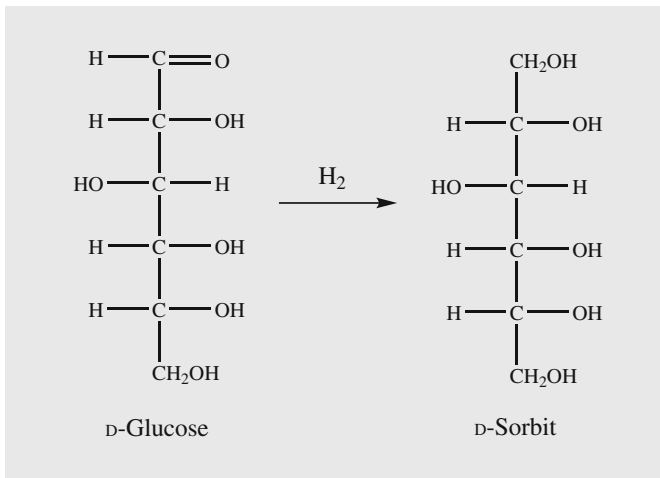


■ Abb. 7.17 Trioseredukton

toin, Methylglyoxal, Formaldehyd und eventuell Milchsäure (■ Abb. 7.18). In starkem Alkali entstehen schließlich aus Glucose und Fructose nach Umlagerung am Kohlenstoff-Skelett die Saccharinsäuren und ihre Isomere.



■ **Abb. 7.18** Wichtige Zuckerabbau-Produkte



■ **Abb. 7.19** Reduktion von Glucose zu Sorbit

7.3.3 Reduktion von Monosacchariden

Analog zu Aldehyden und Ketonen können auch die Monosaccharide durch Reduktion (z. B. durch katalytische Hydrierung) in die entsprechenden **Zuckeralkohole** umgewandelt werden. Dabei entstehen aus Glucose → Sorbit, aus Mannose → Mannit und aus Galactose → Dulcitol (Galactitol). In ■ **Abb. 7.19** ist die Reduktion von Glucose dargestellt.

Alle drei Zuckeralkohole kommen in der Natur vor. Der wichtigste ist **Sorbit**, der nicht nur in Vogelbeeren sondern auch in Äpfeln, Birnen, Kirschen und Pflaumen, nicht aber in Weintrauben gefunden wird. Daher ist sein Vorkommen in Traubenmosten ein Hinweis auf einen Verschnitt mit anderen Obstsaften.

Aufgrund seines süßen Geschmacks – Sorbit ist etwa halb so süß wie Saccharose – wird er als Süßungsmittel (Sionon[®], Karion F[®]) verwendet. Außerdem wird sein Einsatz anstelle von

Saccharose im Sinne einer Kariesprophylaxe empfohlen. Allerdings wirkt Sorbit laxierend. Sorbit wird im Körper schnell verdaut, so dass er für kalorienverminderte Speisen nicht in Frage kommt (Brennwert 2,4kcal/g bzw. 10kJ/g). Technologisch wird seine Eigenschaft genutzt, Wasser zu binden, indem er einigen Lebensmitteln (z. B. Marzipan) als Feuchthaltemittel zugesetzt wird.

Xylit hat die gleichen Eigenschaften wie Sorbit, ist jedoch doppelt so süß, so dass er in der Süßkraft etwa dem Rohrzucker gleicht. Xylit kommt in geringen Mengen in Früchten vor. Industriell wird Xylit durch katalytische Hydrierung von D-Xylose, die durch Aufschluss aus Xylanen (Holz, Stroh) gewonnen wird, hergestellt.

7.3.4 Oxidation von Monosacchariden

Sowohl die Aldehyd-Gruppe (bei Aldosen) als auch die Hydroxyl-Gruppe sind oxidativ angreifbar. In jedem Fall entstehen letztlich Säuren, die wegen ihrer Bedeutung hier eingehender besprochen werden sollen.

Grundsätzlich können durch Oxidation von **Aldosen** folgende Säuretypen abgeleitet werden:

- Vorsichtige Oxidation der Aldehyd-Gruppe ergibt eine Säurefunktion. Der Name der entstehenden Verbindung leitet sich von dem der Ausgangsverbindung ab, an den die Endung **-on-Säure** angehängt wird (z. B. Glucose → **Gluconsäure**).
- Eine Oxidation der primären Alkohol-Gruppe am endständigen Kohlenwasserstoff-Atom gibt nach geeigneter Blockierung der Carbonyl-Gruppe die sog. **-uron-Säuren** (z. B. Glucose → **Glucuronsäure**).
- Bei Nicht-Blockieren der Carbonyl-Funktion entstehen Hydroxydicarbonsäuren bei der Oxidation der primären Hydroxyl-Gruppe, die die Endung **-ar-Säure** tragen (z. B. Glucose → **Glucarsäure**).

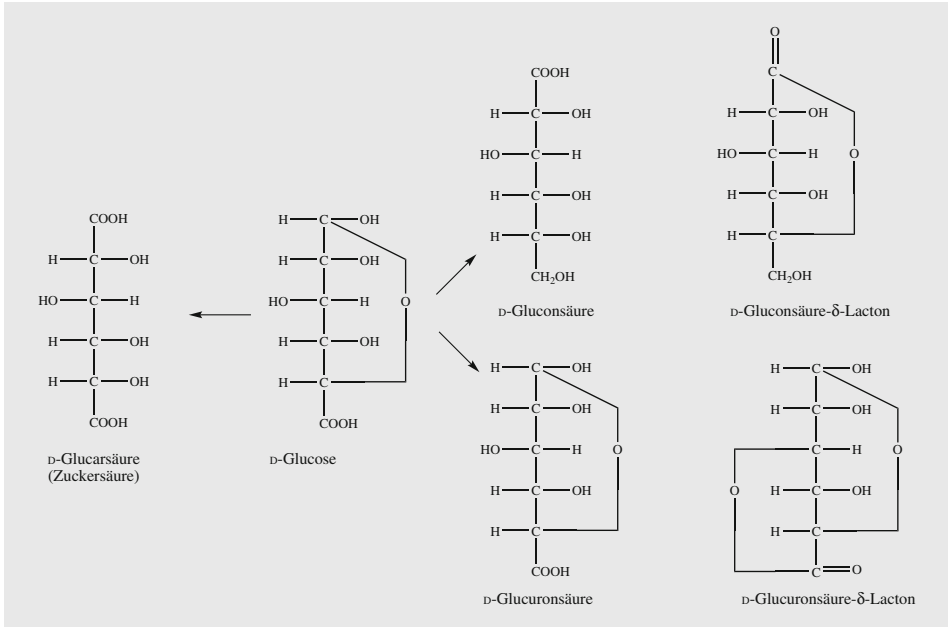
Die Reaktionswege zeigt schematisch ■ Abb. 7.20.

Die entstandenen Hydroxysäuren bilden häufig **Lactone**, die in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit als innere Ester aufzufassen sind. Ein Beispiel liefert die Gluconsäure, die beide sterisch möglichen Lactone bilden kann. **Glucono- δ -lacton** wird als Zusatzstoff bei der Rohwurstherstellung verwendet, weil es die Schnittfestigkeit der Würste erhöht. Technisch wird die Gluconsäure durch mikrobielle Oxidation (*Aspergillus niger*) aus D-Glucose hergestellt.

Unter den Uronsäuren ist die **D-Glucuronsäure** die bedeutendste. Unter anderem wird sie in der Leber gebildet, wo sie vorwiegend phenolische Verbindungen glycosidisch bindet. Die gebildeten Glycoside werden auf dem Harnwege ausgeschieden, so dass Glucuronsäure eine zentrale Stellung bei der Entgiftung des Körpers besitzt. Daneben kommt Glucuronsäure im Bindegewebe (Hyaluronsäure), in der Knorpelsubstanz (Chondroitinschwefelsäure) und im Heparin, einem Blutgerinnungs-Hemmer, vor. Schließlich werden Uronsäuren als Bestandteile verschiedener Pflanzenschleime (Alginat, Tragant u. a.) sowie im Pektin gefunden.

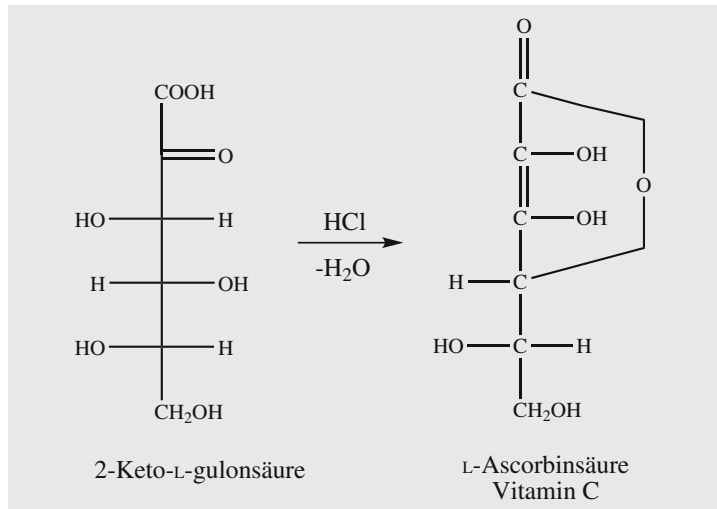
Ketosen durchlaufen bei der Oxidation eine Spaltung zwischen den Kohlenstoff-Atomen 1 und 2, während die Keto-Gruppe zur Carboxyl-Gruppe oxidiert wird.

Unter den **Ketozuckersäuren** ist die 2-Keto-L-gulonsäure als synthetischer Vorläufer der **L-Ascorbinsäure**, des Vitamin C, am bedeutendsten. Sie wird u. a. durch katalytische Oxidation aus L-Sorbose gewonnen, die ihrerseits durch mikrobielle Dehydrierung von D-Sorbit entsteht. Nach Ansäuern wird 2-Keto-L-gulonsäure in Ascorbinsäure umgewandelt, die demnach das Endiol ihres γ -Lactons ist (■ Abb. 7.21). Wegen ihrer Endiol-Struktur wirkt Ascorbinsäure stark reduzierend.



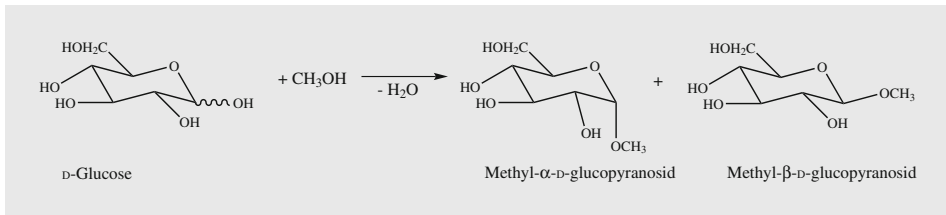
■ Abb. 7.20 Durch Oxidation von D-Glucose gebildete Verbindungen

■ Abb. 7.21 Reduktion zu L-Ascorbinsäure



7.4 Glycoside

Wie in ► Abschn. 7.2 erläutert, entsteht durch Halbacetalring-Bildung aus der Carbonyl-Funktion des Monosaccharids eine sehr reaktive Hydroxyl-Funktion, die sog. **glycosidische OH-Gruppe**. Diese ist u. a. befähigt, im Sinne einer Acetal-Bildung mit Alkoholen und Phenolen zu Glycosiden zu reagieren (■ Abb. 7.22). Auf dem Wege einer Synthese bildet sich dabei immer ein Gemisch der α - und β -Glycoside. Die an den Zucker-Rest gebundene Gruppe ist das sogenannte **Aglykon**.



■ Abb. 7.22 Reaktion von D-Glucose zu Methyl- β -D-glucopyranosid

In der Natur kommt eine Vielzahl von Glycosiden vor. Dabei sind es häufig wasserunlösliche Aglykone, die durch Bindung an den Zucker-Rest in eine wasserlösliche Form überführt werden und so in die pflanzlichen Zellvakuolen gelangen. Beispiele hierfür sind die pflanzlichen Anthocyane, Flavonole und Flavone, die stets glycosidisch gebunden auftreten. Aber auch cyclische und acyclische Aromastoffe unserer Gemüse und Gewürze sind meistens glycosidisch an einen Zucker-Rest gebunden. Beispiele natürlich vorkommender Glycoside zeigt ■ Abb. 7.23.

Auch mit Mercapto-Gruppen und Aminen kann die glycosidische Hydroxyl-Gruppe reagieren, wobei unter Wasserabspaltung S- bzw. N-Glycoside entstehen. Unter ihnen sind besonders N-Glycoside wichtig, zu denen die Ribonucleinsäuren, Desoxyribonucleinsäuren und auch Adenosintriphosphat (ATP) gehören. N-Glycoside werden bei der Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit Amino-Gruppen enthaltenden Verbindungen unter Abspaltung eines Mols Wasser erhalten (■ Abb. 7.24).

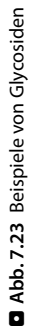
Als Kohlenhydrat-Komponente natürlicher Glycoside wird am häufigsten Glucose gefunden, während Mannose, Galactose, Ribose und Glucuronsäure deutlich zurücktreten. Auch Desoxyzucker (Rhamnose, Fucose, Desoxyribose) kommen oft in natürlichen Glycosiden vor. Glycoside wirken nicht reduzierend, da die glycosidische OH-Gruppe blockiert ist. Sie sind ähnlich den Vollacetalen gegen Alkalien weitgehend stabil. Dagegen können Glycoside durch Mineralsäuren in ihre Ausgangsverbindungen gespalten werden.

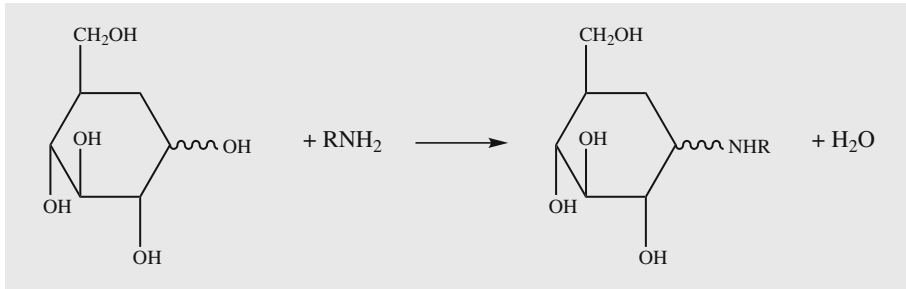
In der Natur existieren Enzymsysteme, die solche Glycoside sehr schonend in Aglykon und Zucker spalten können. Sie sind häufig in Bezug auf den Kohlenhydrat-Rest außerordentlich spezifisch, greifen also nur Glycoside an, die sich von einem bestimmten Zucker ableiten (z. B. Glucosidasen bei Glucose). Außerordentlich spezifisch reagieren sie auch auf die Stellung des Aglykons. Das gilt vor allem für α -Glycosidasen, die außer dem passenden Zucker-Rest auch die α -glycosidische Verknüpfung voraussetzen. Ein Beispiel ist die **Maltase**, die eigentlich nur das Disaccharid Maltose spaltet. Es gibt allerdings auch Bakterien- und Hefemaltasen, die daneben auch andere α -Glucoside spalten können.

Unter den **β -Glucosidasen**, die also die in der Natur weitverbreiteten β -Glucoside spalten können, ist das **Emulsin** am bekanntesten. Seine Spezifität ist in Bezug auf die β -Verknüpfung scharf ausgeprägt, dagegen wird die gluco-Konfiguration im Zucker-Rest nur bei den Kohlenstoff-Atomen 1 bis 4 vorausgesetzt.

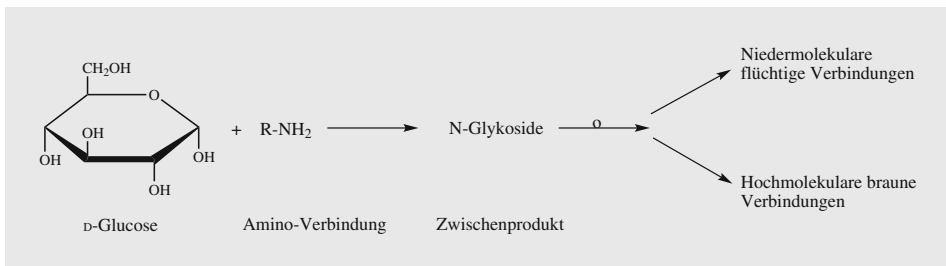
7.5 Maillard-Reaktion

Im Jahre 1912 berichtete L.C. Maillard über eine Reaktion, die er beim Erhitzen eines Gemisches von D-Glucose und Glycin beobachtet hatte und in deren Verlauf unter CO₂-Abspaltung ein brauner Niederschlag erhalten worden war. Derartige Braunfärbungen entstehen häufig, wenn Lebensmittel erhitzt werden (beim Braten von Fleisch, Backen von Brot, Rösten von Kaffee,





■ Abb. 7.24 Bildung von N-Glycosiden



■ Abb. 7.25 Prinzip der Maillard-Reaktion

Kakao etc.). Diese Farbentwicklung ist auf die **Maillard-Reaktion** zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren zurückzuführen (■ Abb. 7.25). Gleichzeitig werden charakteristische Aromastoffe freigesetzt, so dass der Maillard-Reaktion eine zentrale Bedeutung für die Aroma- und Farbentwicklung von erhitzten Lebensmitteln zukommt.

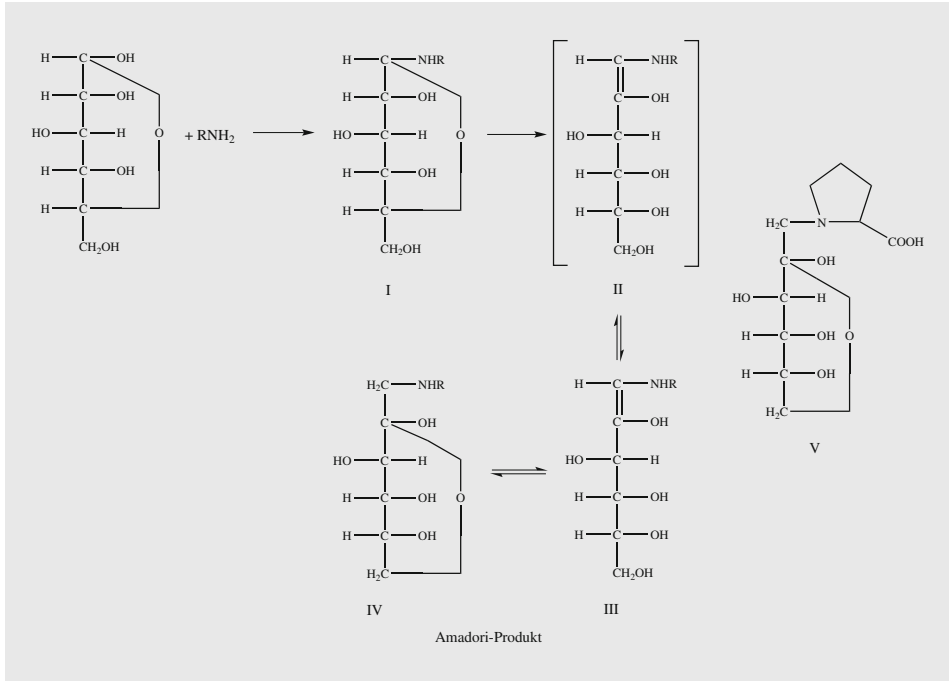
Die Reaktion wird eingeleitet durch eine N-Glycosid-Bildung (I). Während N-Glycoside in saurem Milieu schnell hydrolytisch gespalten werden, erleiden sie hier unter Protonenkatalyse eine Amadori-Umlagerung in ein säurestabiles Isomeres (■ Abb. 7.26). Dabei wird eine Endiol-Form (II) durchlaufen, die sich durch Verschiebung eines Wasserstoff-Atoms in die 1-Stellung stabilisiert. Dabei ist letztlich aus dem Aldose-Derivat der Abkömmling einer Ketose (III) entstanden, die dann einen Halbketal-Ring bilden kann.

Solche **Amadori-Produkte** kommen in einigen Lebensmitteln vor, so z. B. das **Fructose-Prolin** (V) in fermentiertem Tabak, das in der Glutzone der Zigarette zu zahlreichen flüchtigen Verbindungen, u. a. Aromastoffen, abgebaut wird.

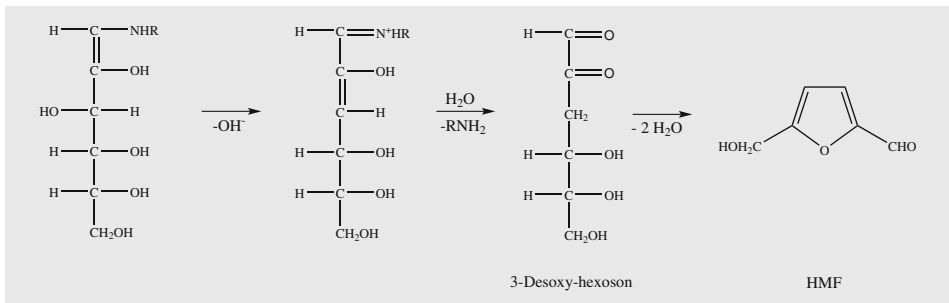
Andere Fructose-Aminosäuren wurden nach thermischer Behandlung von gefriergetrockneten Gemüseerzeugnissen nachgewiesen, wo sie Vorstufen für Fehlaromabildungen darstellten. Hier wurden sie als Leitsubstanzen beurteilt, die beginnende Schädigungen der Produkte anzeigen.

Während der **Amadori-Umlagerung** selbst entstehen schon mehr oder weniger große Mengen eines braunen, höhermolekularen Stoffgemisches. Während nämlich das Amadori-Produkt (Typ III bzw. IV) relativ stabil ist, durchläuft ihre Endiol-Form (II), in die sie in alkalischem Milieu leicht übergeführt werden kann, sehr leicht Eliminierungsreaktionen. Dabei werden bevorzugt allylständige Gruppen abgespalten, was dann zur Eliminierung eines Moleküls Wasser oder des Aminrestes führt.

Im ersten Fall entsteht als fassbares Zwischenprodukt das **3-Desoxyhexoson**, das durch weitere Abspaltung von zwei Molen Wasser schnell zu **Hydroxymethylfurfural (HMF)** abgebaut wird (■ Abb. 7.27, vgl. auch ► Abschn. 7.3.1 und 11.5.7).



■ Abb. 7.26 Amadori-Umlagerung

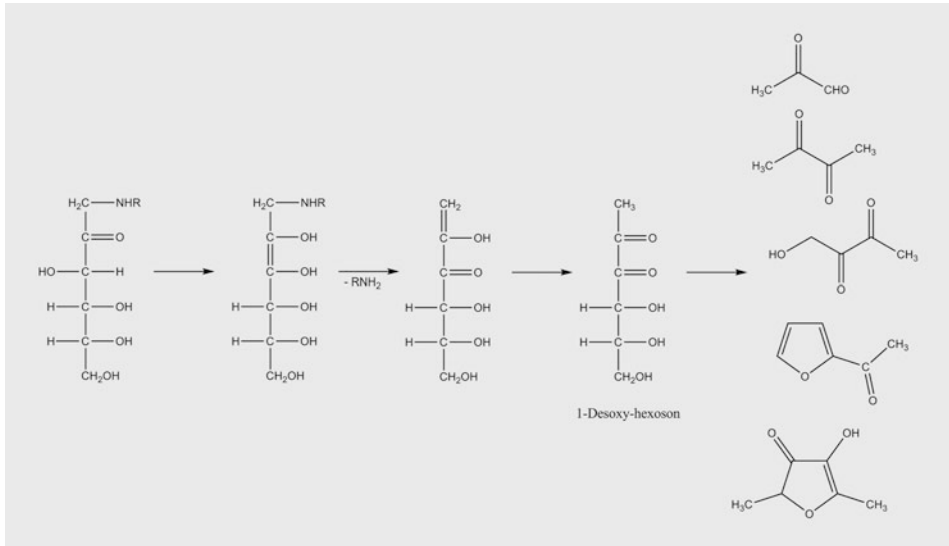


■ Abb. 7.27 Bildung von Hydroxymethylfurfural (HMF)

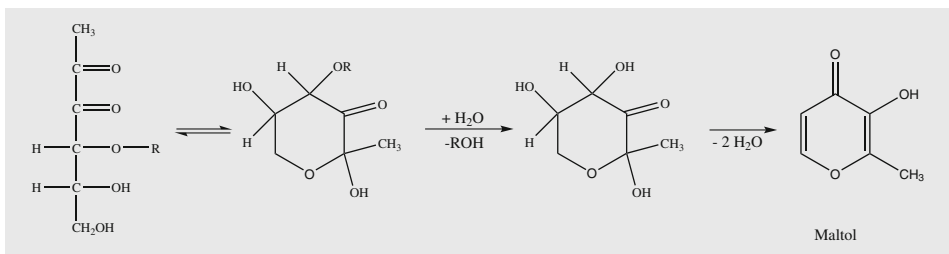
Bildet sich dagegen zuerst ein 2,3-Endiol, wird die Abspaltung des allylständigen Amin-Res-tes begünstigt, so dass schließlich das **1-Desoxyhexoson** entsteht, dessen Spaltung Diketone, Furanone oder auch Furane ergibt (■ Abb. 7.28).

Ist die 4-Stellung besetzt, wie bei Maltose, ist nur ein Ringschluss zwischen den C-2- und C-6-Atomen möglich, woraus die Bildung von **Maltol** begünstigt wird. ■ Abbildung 7.29 zeigt die Entstehung von Maltol.

Die genannten Verbindungen können auch bei der **Zucker-Karamellisierung**, allerdings unter sehr viel härteren Bedingungen, entstehen, während die Maillard-Reaktion, wenn auch langsam – z. B. schon bei Zimmertemperatur – ablaufen kann. Dadurch wird klar, dass die Einführung eines Amin-Res-tes in ein Zuckermolekül dessen Stabilität u. U. so weit herabsetzen kann, dass es unter Abspaltung von Wasser abgebaut wird. Die entstandenen Verbindungen



■ Abb. 7.28 Reaktion über 1-Desoxyhexoson

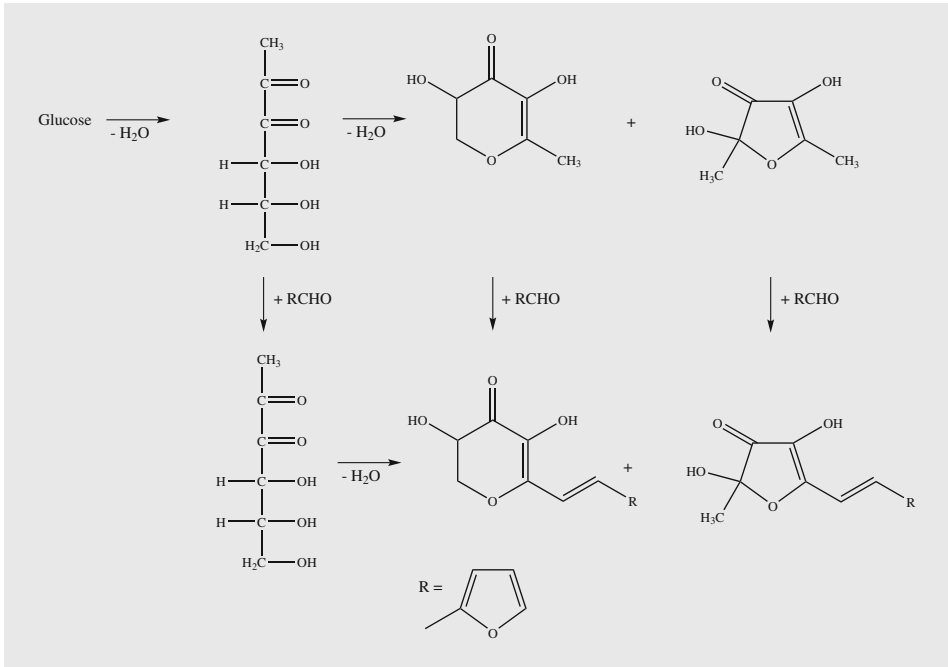


■ Abb. 7.29 Reaktion zu Maltol

sind fast alle außerordentlich reaktiv und können sich spontan mit Amin-Komponenten weiter umsetzen. Dabei entstehen dann braune Substanzgemische höherer Molekülmassen, wie wir sie auf der Oberfläche eines Steaks oder in der Brotkruste beobachten, ihre Strukturen sind bislang nicht bekannt. Sie können aber auch Aminosäuren zersetzen (sog. **Strecker-Abbau**), wobei diese decarboxyliert werden und das Kohlendioxid freisetzen, das Maillard bei seinem Versuch beobachtet hat. Als „Nebenprodukte“ derartiger Kondensationsreaktionen untereinander entstehen aber dann Hunderte von niedermolekularen Verbindungen, die meist heterocyclische Strukturen besitzen und in ihrer Gesamtheit zu bekannten Röst-, Back- oder Brataromen beitragen (► Abschn. 14.3).

Die **Maillard-Reaktion** ist für die Lebensmittelchemie deshalb essenziell, weil hier Kohlenhydrate und Proteine, wichtige Inhaltsstoffe der Lebensmittel, miteinander reagieren. Bei Umsetzung von Aminogruppen mit reduzierenden Kohlenhydraten kommt es dann zur Maillard-Reaktion mit ihren Charakteristika:

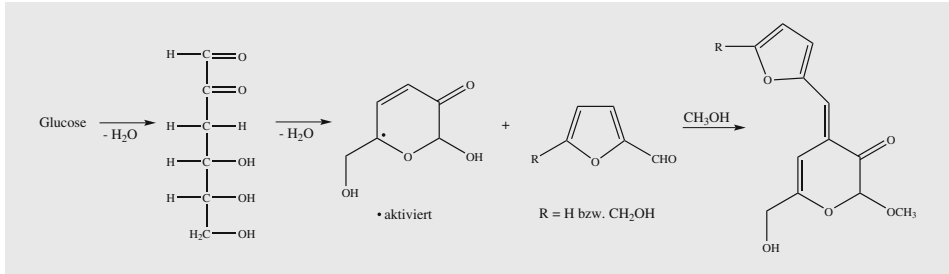
- Abbau von Kohlenhydraten u. a. unter Freisetzung flüchtiger Verbindungen mit mehr oder weniger charakteristischen Aromennoten (**thermische Aromen**)
- Blockierung von Proteinen zu unverdaulichen Verbindungen, sowie Abbau von freien α -Dicarbonylverbindungen (**Strecker-Abbau**)



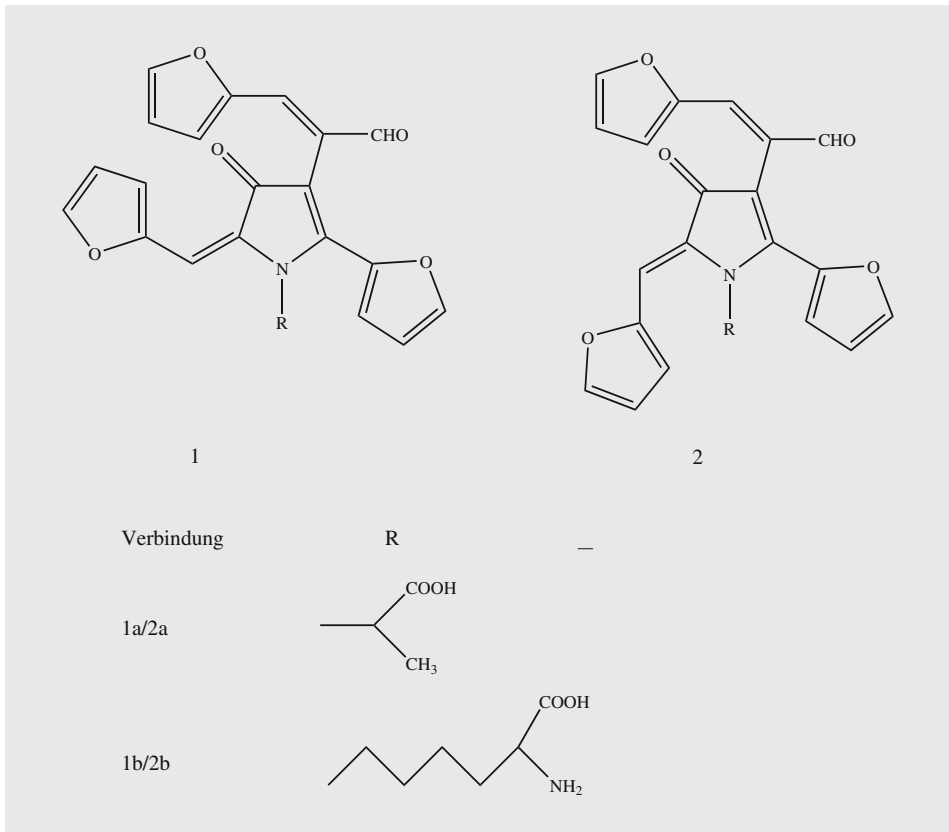
■ **Abb. 7.30** Kondensationsreaktionen C-H-acider Verbindungen bei der Entstehung gelbfärbter Kondensationsprodukte (Teil I)

- Weiterreaktion von Zuckerabbauprodukten miteinander oder mit anderen reaktiven Verbindungen unter Entstehung farbiger **Melanoidine**. Ihre Strukturen waren bisher unbekannt. Der Grund mag darin liegen, dass sie bei Molmassen von >10 kDa (z. B. im **Zuckerulör**) dennoch keine polymerhomologen Aufbau besitzen, sondern durch vielfältige Kondensationen reaktiver Verbindungen aller Art entstanden sind. Aus Modellreaktionen kann geschlossen werden, dass die reaktiven Systeme bei der Melanoidinbildung offenbar C-H-acide Verbindungen mit einschließen, die dann mit geeigneten Reaktionspartnern Kondensationsreaktionen eingehen (■ Abb. 7.30 und ■ Abb. 7.31). Häufige Reaktionspartner scheinen Furanaldehyde zu sein. So wurden bei der Reaktion von Furfural mit Alanin bzw. Lysin die in ■ Abb. 7.32 wiedergegebenen, rotfarbenen cis/trans-isomeren Verbindungen 1 und 2 identifiziert. Wie nachgewiesen werden konnte, werden entsprechende Körper auch bei Reaktion mit anderen Aminosäuren, z. B. Lysin, gebildet. Solche Verbindungen entstehen auch bei Reaktion von Furfural mit Casein, wobei die beiden Chromophore über die ϵ -Aminogruppe des Lysins gebunden sind, die das N-Atom des Pyrrolinonrestes liefert. Diese Befunde geben erste Einblicke in die komplexe Chemie der Melanoidinbildung im Rahmen der Maillard-Reaktion. Melanoidine wirken antioxidativ und bakterizid. So schützt z. B. die braune Brotkruste weitgehend vor Schimmelbefall. Melanoidine enthalten wahrscheinlich Stickstoff-Radikale.
- Umsetzung von Aminoverbindungen mit reduzierenden Zuckern zu unerwünschten Stoffen, wie z. B. **Acrylamid** (► Abschn. 11.5.3).

Wie seit einigen Jahren bekannt ist, spielt die Maillard-Reaktion auch *in vivo* eine gewisse Rolle. So wird den Blutgefäßen von Diabetikern eine geringere Elastizität nachgesagt, vermutlich,

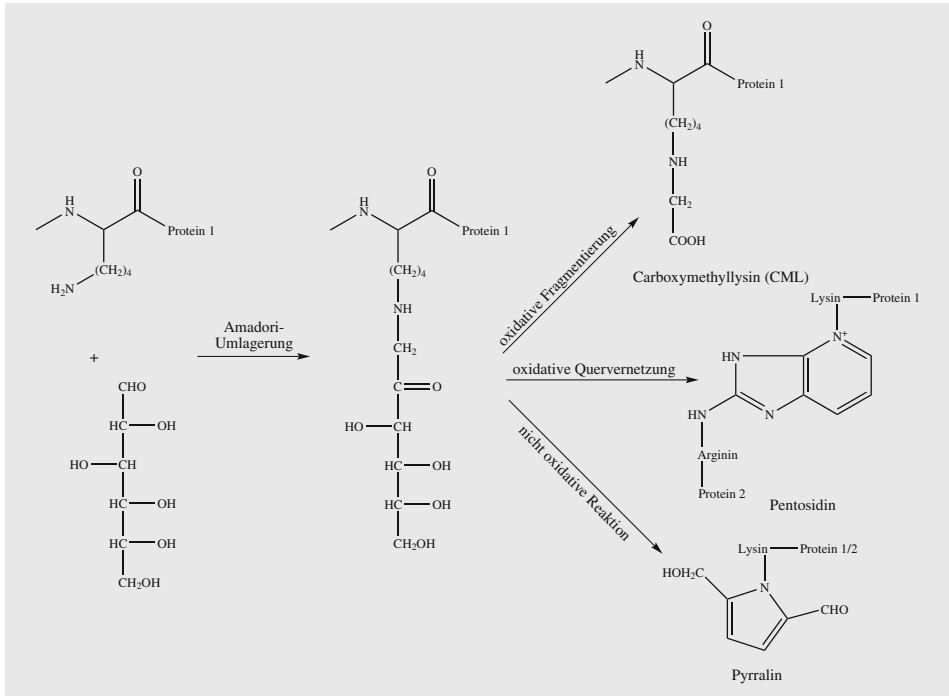


■ **Abb. 7.31** Kondensationsreaktionen C-H-acider Verbindungen bei der Entstehung gelbgefärbter Kondensationsprodukte (Teil II)



■ **Abb. 7.32** Rotfarbene Verbindungen aus der Reaktion von Alanin bzw. Lysin mit Furfural

weil die höheren Zucker-Konzentrationen Reaktionen mit Proteinen begünstigen. Diese folgen dann den Gesetzmäßigkeiten der Maillard-Reaktion, die hier zu Vernetzungen der Proteine führen können. In ■ **Abb. 7.33** sind einige Typen von Umsetzungen dargestellt. So kann ein aus Glucose und Protein gebildetes Amadori-Produkt soweit abgebaut werden, dass es nun einen Hydroxymethylpyrrollyl-Rest (Pyrralin) enthält. In ähnlicher Weise konnte die Entstehung von **Carboxymethyllysin** (CML) und Pentosidin bei Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit Casein unter *in vivo*-Bedingungen nachgewiesen werden. Die genannten Verbindungen



■ Abb. 7.33 Entstehung von „Advanced Glycosylation Endproducts“

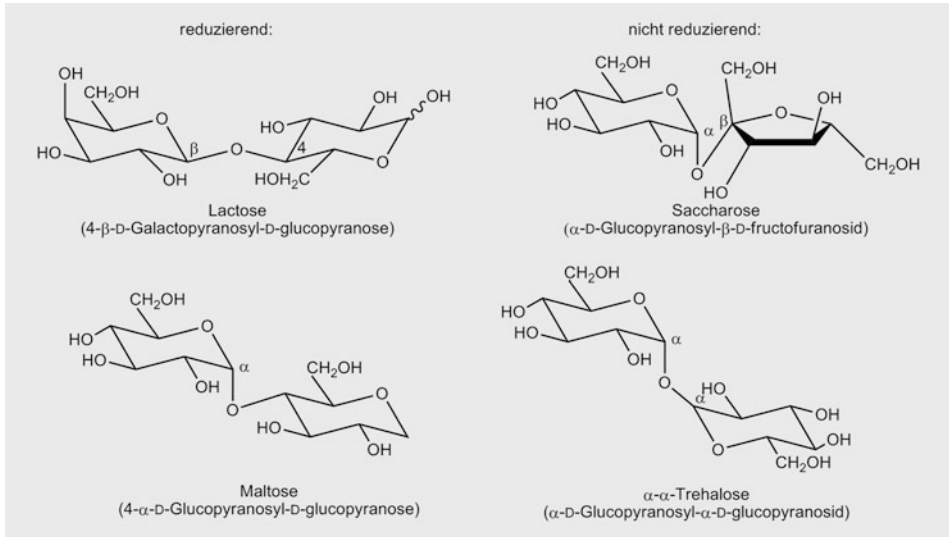
können dann weiter kondensieren bzw. zu Vernetzungen führen. Sie werden unter dem Begriff **Advanced Glycosylation Endproducts (AGE)** zusammengefasst.

7.6 Oligosaccharide

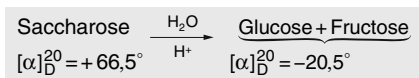
Ebenso wie Alkohole und Phenole können auch Kohlenhydrate mit der glycosidischen Hydroxyl-Gruppe eines Zucker-Restes unter Glycosid-Bildung reagieren. In der Tat finden wir die Produkte dieser Reaktion, bei der sich somit mehrere Kohlenhydrat-Reste miteinander verbinden, überall in der Natur. Je nach Anzahl der verknüpften Reste wird dabei von Di-, Tri-, Tetra- usw. Sacchariden, allgemein von **Oligosacchariden** gesprochen. Obwohl es theoretisch viele Möglichkeiten der Verknüpfung gibt, sind nur wenige verwirklicht:

- Kondensation zweier glycosidischer Hydroxyl-Gruppen. Dabei entstehen nichtreduzierende Disaccharide des sog. **Trehalose-Typs**. In diese Klasse gehört auch die Saccharose.
- Angriff der glycosidischen Hydroxyl-Gruppe am C-4-Atom eines anderen Kohlenhydrat-Moleküls. Es entstehen reduzierende Oligosaccharide, z. B. das Disaccharid **Maltose**.
- Verknüpfung zweier Hexose-Moleküle in den Stellungen 1 → 6. Ebenso wie bei der Maltose ist hier die glycosidische OH-Gruppe des zweiten Moleküls noch nicht blockiert, so dass auch diese Verbindungen (z. B. **Isomaltose**) reduzierend wirken.

Bezüglich ihres Aufbaus und ihrer enzymatischen Spaltbarkeit ist auch wichtig, ob die Verknüpfung über eine α - oder eine β -ständige glycosidische Hydroxyl-Gruppe eingetreten ist. Dies ist in den Formeln der ■ Abb. 7.34 extra vermerkt!



■ Abb. 7.34 Beispiele reduzierender und nichtreduzierender Disaccharide



■ Abb. 7.35 Inversion von Saccharose

Trehalose ist α-D-Glucopyranosyl-(1 → 1)-α-D-glucopyranosid. Da hier die glycosidischen Hydroxyl-Gruppen beider Ausgangsmoleküle eine Kondensationsreaktion eingegangen sind, wirkt dieses Disaccharid nicht reduzierend. Trehalose kommt im **Roggen-Mutterkorn**, in jungen Pilzen und im Seetang vor. Sie hat keine Süßkraft.

Saccharose (α-D-Glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-fructofuranosid) wird landläufig als **Rohrzucker** bzw. **Rübenzucker** bezeichnet und ist das bedeutendste Süßungsmittel in unserer Nahrung. Sie wird aus Zuckerrüben, Zuckerrohr und Ahornsafte (Kanada) gewonnen. Daneben findet sich Saccharose im gesamten Pflanzenreich sowohl in den Früchten wie auch in Blättern und Wurzeln. Dementsprechend kommt sie auch in Fruchtsäften und Honig vor. Ihre Spaltung (**Invertierung**) führt zu einem Gemisch aus gleichen Teilen Glucose und Fructose (**Invertzucker**). Der Name Invertierung stammt von dem Befund, dass sich der zunächst schwach positive Drehwert der Saccharose im Verlaufe der Spaltung durch den stark negative Drehwert der Fructose nach „links“ umkehrt (■ Abb. 7.35).

Derartige Invertierungen können sehr leicht in schwach sauren Saccharose-Lösungen ablaufen, z. B. bei der Konfitüren-Herstellung.

Sucrose

Saccharose wird im angelsächsischen – aber auch zunehmend im deutschen – Sprachgebrauch als **Sucrose** bezeichnet.

Maltose (α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-α-D-glucopyranose) gehört zu den reduzierenden Disacchariden, da die glycosidische Hydroxyl-Gruppe des zweiten Glucose-Restes noch frei ist. Sie

kommt überall dort vor, wo ein biologischer Stärkeabbau stattfindet, also in keimender Gerste und im Magen/Darm-Trakt. Sie entsteht aber auch bei der technischen Stärkeverzuckerung, ganz gleich, ob enzymatisch oder durch Säureeinwirkung. Die mäßig süße Maltose ist vergärbare, wobei ein Teil mittels der in Hefen enthaltenen Maltase zunächst zu Glucose hydrolysiert wird.

Lactose (β -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-glucopyranose) gehört ebenfalls zu den reduzierenden Disacchariden. Sie kommt in der Milch sämtlicher Säugetiere in Mengen bis zu 5 % vor und wird deshalb als **Milchzucker** bezeichnet. Lactose wird durch Maltase nicht gespalten, sondern durch das Enzym Lactase. Daher wird sie auch durch normale Hefen nicht vergoren, sondern nur durch solche, die Lactase enthalten (z. B. Kefir-Kulturen). Lactose wird aus Molke gewonnen.

Gentiobiose (β -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranose) ist die Zuckerkomponente einiger Glycoside, wie die des **Amygdalins** der Bittermandel oder, in veresterter Form, des Saffranfarbstoffes Crocin. Auch Gentiobiose gehört zu den reduzierenden Disacchariden.

Neben den genannten Verbindungen gibt es eine ganze Reihe weiterer wichtiger Di- und Trisaccharide, z. B. die beim Vergären konzentrierter Rohrzucker-Lösungen auftretende **Kestose** (Glucosylfructosylfructosid) oder die in Rübenzuckermelasse vorkommende **Raffinose** (Galactosylglucosylfructosid).

7.7 Polysaccharide

7.7.1 Aufbau von Stärke

Hochmolekulare Kohlenhydrate sind als Reserve- und Stützsubstanzen in der Natur weit verbreitet. Sie sind nach dem gleichen Bauprinzip wie Oligosaccharide zusammengesetzt, erreichen jedoch Molekulargewichte bis über eine Million Dalton. Die wichtigsten Polysaccharide sind nur aus ein- und demselben Grundbaustein zusammengesetzt (**Homoglycane**), daneben sind aber auch einige **Heteroglycane** bekannt, die sich aus mehreren Grundbausteinen aufbauen.

Wichtigster Grundbaustein natürlicher Polysaccharide ist Glucose. Aus ihr bauen sich Stärke, Cellulose und Glykogen auf. Weitere Homoglycane sind Chitin, Pektine und Polyfructosane, die aus N-Acetylglucosamin, Galacturonsäure oder aus Fructose-Einheiten zusammengesetzt sind. Zu den Heteroglycanen gehören Xylane, Alginsäure, eine Reihe natürlich vorkommender Galactomannane sowie einige Pflanzengummi.

Stärke ist der häufigste Reservestoff der Pflanzen. Ihr bedeutendstes Vorkommen sind die Gramineen (Gräser), aber auch in Wurzelknollen sind beträchtliche Mengen enthalten. Stärkekörner haben ein charakteristisches Aussehen, so dass ihre Herkunft durch Mikroskopie ermittelt werden kann. Stärke baut sich aus α -D-Glucose-Einheiten auf, die in 1 $\rightarrow$ 4- bzw. 1 $\rightarrow$ 6-Stellung miteinander verknüpft sind. Je nachdem, ob ausschließlich eine 1 $\rightarrow$ 4-Verknüpfung vorliegt oder durch eine zusätzliche 1 $\rightarrow$ 6-Bindung eine Verzweigung bewirkt wird, kann zwischen zwei Bestandteilen der Stärke, nämlich zwischen **Amylose** und **Amylopektin** unterschieden werden.

Beide kommen in praktisch jeder Stärke vor. Allerdings ist es durch Züchtung gelungen, fast reine Amylopektinstärken zu erzeugen, die wegen ihres wachsartigen Aussehens auch als „**wachsige Stärken**“ bezeichnet werden. Über Amylose-Gehalte einiger Stärkesorten informiert

■ Tab. 7.2.

Amylose ist aus etwa 200 bis 1000 α -D-Glucose-Einheiten zusammengesetzt, besitzt also Molekulargewichte zwischen 50 und 200 kDa (■ Abb. 7.36). Sie ist in Form einer Helix gewickelt, die je Windung 6–7 Glucose-Einheiten besitzt. In die dabei entstehende „Röhre“ können sich Iod-Moleküle einlagern, wobei eine intensiv blaue Farbe beobachtet wird (**Iod-Stärke-Re-**

■ Tab. 7.2 Amylose-Gehalt von Stärkesorten

Stärkeart	% Amylose	Stärkeart	% Amylose
Hafer	26	„Wachsiger Mais“	0,8
Weizen	25	Maishybride „Amylomaize“	50
Mais	24	Runzlige Gartenerbse, var. „Steadfast“	80
Gerste	22	Tapioka	17
Kartoffel	22		

Quelle: Schormüller (1965–1970)

aktion), wenn das Molekül mehr als 50 Glucose-Einheiten enthält. Amylose ist in heißem Wasser löslich, wobei leicht ein Gel gebildet wird (► Abschn. 10.6). Aus solchen Gelen kann sie allerdings relativ leicht wieder auskristallisieren (**Retrogradation**) und gibt so z. B. Anlass für das sog. **Altbackenwerden** von Brot.

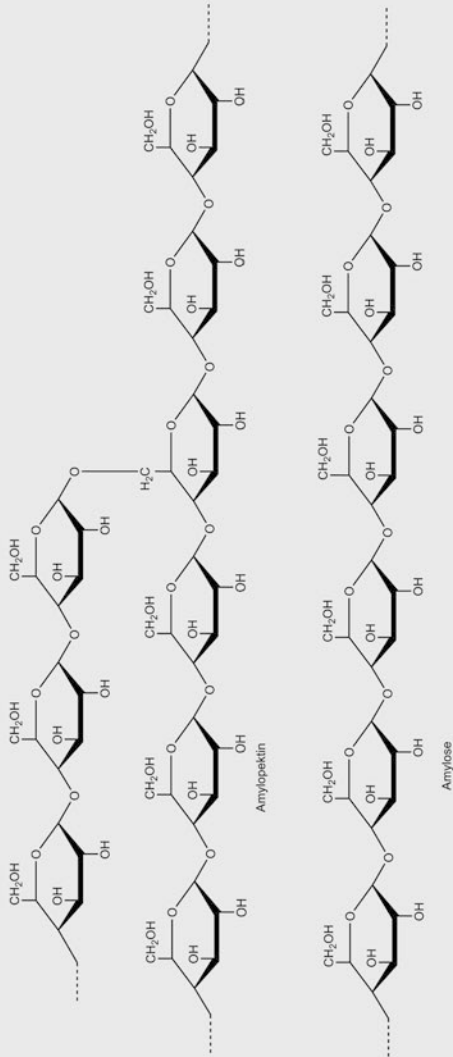
Amylopektin entsteht ebenso wie Amylose durch 1 → 4-Verknüpfung von α -D-Glucose, besitzt daneben aber im Mittel an jedem 25. Glucose-Molekül durch 1 → 6-Verknüpfung eine seitliche Verzweigung. Auch Amylopektin ist, zumindest teilweise, spiralgewickelt, gibt aber mit Iod wegen der kurzen, verzweigungsfreien Anteile nur eine schwach rote Färbung. Das Molekulargewicht des Amylopektins liegt mit 200–1000 kDa beachtlich höher als das der Amylose. Oberhalb 60 °C quillt es in Wasser, löst sich jedoch nicht auf. Amylopektin retrogradiert sehr viel langsamer als Amylose. Beide können technisch aus Stärke fraktioniert gewonnen werden (Schoch- bzw. Hiemstra-Verfahren).

7.7.2 Modifizierte Stärken

Entsprechend den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Stärke gibt es eine Reihe chemisch bzw. physikalisch modifizierter Produkte, in denen die eine oder andere Eigenschaft verstärkt ausgebildet oder verändert wurde.

Quellstärke wird z. B. durch Walzentrocknung vorgequollener Stärke hergestellt. Das Produkt zeichnet sich durch erhöhte Quellfähigkeit in kaltem Wasser aus und wird vorzugsweise bei Instant-Produkten eingesetzt.

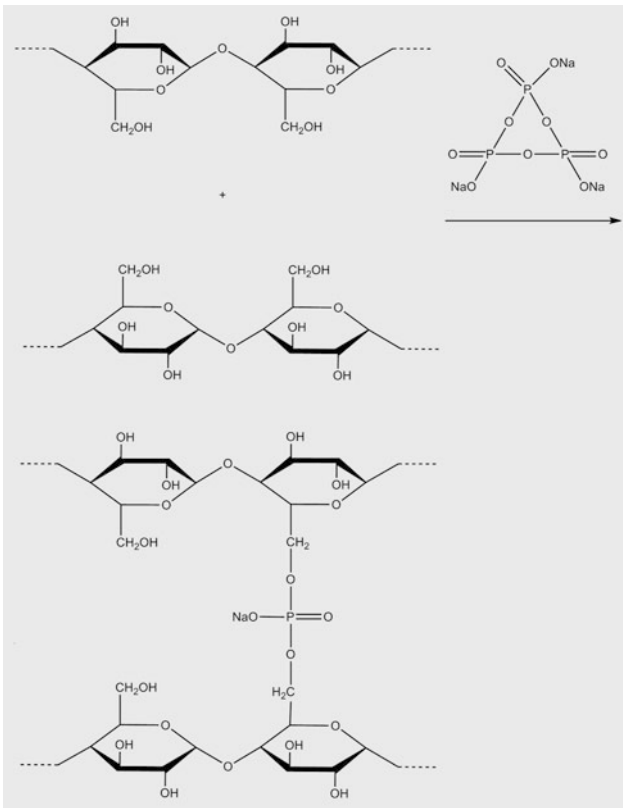
Durch Behandlung nativer Stärke unterhalb des Verkleisterungspunktes mit Mineralsäuren wird eine partielle Hydrolyse, vorzugsweise an den 1 → 6-Verzweigungen erreicht. Daraus ergeben sich eine herabgesetzte Viskosität und zunehmende Neigung zu Gelbildungen. Nach Abkühlen ihrer Lösungen entstehen harte, undurchsichtige Gele. Solche **dünnkochenden Stärken** können auch durch Oxidation mit Natriumhypochlorit erhalten werden. Dabei wird ein kleiner Teil der Hydroxyl-Gruppen am C6-Atom zur Säurefunktion oxidiert, so dass dann im Stärke-Molekül etwa jede 25. bis 30. Glucose-Einheit durch Glucuronsäure ersetzt ist. Daneben findet eine partielle Hydrolyse statt, so dass derartige Stärken niedrigere Molekulargewichte besitzen. Die freigesetzten Aldehyd-Gruppen werden dabei meist unmittelbar in Carboxyl-Gruppen verwandelt. Derartige Stärken bilden im Gegensatz zu **säuremodifizierten Stärken** keine Puddinge mehr und besitzen deutlich niedrigere Retrogradations-Neigung. Eine Oxidation mit Natriumperiodat ist verboten, weil dadurch Stärke zu **Dialdehydstärke** gespalten wird, wie in ■ Abb. 7.37 dargestellt.



■ Abb. 7.36 Amylopektin und Amylose, die Bestandteile von Stärke (dargestellt in der Haworth-Projektion)



■ Abb. 7.37 Bildung von Dialdehydstärke durch Oxidation mit Natriumperodat



■ Abb. 7.38 Bildung phosphorylierter Stärke

Solche modifizierten Stärken, die früher häufig diskutiert wurden, entsprechen heute nicht mehr den an sie gestellten Anforderungen. So können sie wie native Stärken Viskositäts-Erniedrigungen nach Erhitzen erleiden (z. B. Hitzesterilisierung in der Konservenindustrie). Auch fehlt ihnen die hydrolytische Stabilität in saurem Milieu (z. B. in Tomatensuppen oder in Füllungen auf Fruchtbasis), woraus ebenso Viskositätsabnahmen resultieren. Schließlich muss vorausgesetzt werden, dass die Verdickung stabil gegen Scherkräfte ist (z. B. bei der Zubereitung von Mayonnaisen und Salatsoßen).

Diese Nachteile besitzen **vernetzte Stärken** nicht. Sie werden z. B. durch Behandlung nativer Stärke mit Phosphoroxychlorid bzw. mit Trimetaphosphat hergestellt, wobei Produkte mit Phosphor-Gehalten bis 1 % (phosphorylierte Stärke, z. B. Neukom-Stärke) erhalten werden (■ Abb. 7.38). In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass auch natürliche Stärken Phosphorsäure gebunden enthalten, z. B. Kartoffelstärke etwa 0,001 %. Stärken dieses Typs zeigen verzögerte Quellung und weitgehende Konstanz der Viskosität auch bei längerem Erhitzen.

■ Tab. 7.3 Modifizierte Stärken und deren Einsatz

Produkt	Erwünschter Effekt	Verwendung
Quellstärken	Kaltwasserlöslichkeit	„Instant“-Pudding, -Cremes und -Soßenpulver
Säuremodifiz. Stärken	Herabgesetzte Viskosität	Gummibonbons auf Stärkebasis, Soßen
Oxidierter Stärken	Erniedrigung von Viskosität u. Retrogradationsneigung	Dickungs- und Bindemittel für Lebensmittel
Phosphatmodifiz. Stärken	Viskositätsverlust u. Hydrolysestabilität beim Erhitzen; Erhöhung der mechanischen Stabilität	Dickungs- und Bindemittel für saure Speisen, sterilisierte und stark geschlagene Produkte, eingeschränkt auch für Tiefkühlkost
Stärkeester und -ether aus wachziger Maisstärke	Kältestabilität	Tiefkühlkost

Darüber hinaus sind die Widerstandsfähigkeit der gequollenen Körner gegen Scherkräfte sowie die Hydrolysestabilität deutlich erhöht.

Vernetzte Stärken sind für gefrierfähige Pasten (z. B. in Tiefkühlerzeugnissen) nicht geeignet, da auch bei ihnen die Neigung zur Retrogradation nicht völlig ausgeschaltet ist. Hierfür werden stattdessen **wachsige Maisstärken** eingesetzt, die fast ausschließlich aus Amylopektin bestehen. Bedingt durch die stark verzweigte Molekülstruktur können diese keine Gele ausbilden, wenngleich sie dennoch stark verdickend wirken. Aufgrund stark eingeschränkter Möglichkeiten zu Molekülassoziationen besitzen andererseits mit solchen Stärken angedickte Speisen hohe Kältestabilität und retrogradieren nicht. Dieser Effekt kann durch Umsetzung wachziger Stärken mit geringen Mengen Essigsäureanhydrid (→ **Stärkeacetat**) bzw. Propylenoxid (→ **Hydroxypropylstärke**) angehoben werden, wobei die so eingeführten unpolaren Gruppen die Möglichkeiten zu Assoziationen noch weiter einschränken dürften. Derartige Produkte werden heute besonders für Tiefkühlkost eingesetzt, für die sie gefrier- und taube-ständige, durchsichtige Pasten liefern. Die Produkte und ihre Eigenschaften sind in ■ Tab. 7.3 zusammengefasst.

Beim Rösten angesäuerter, verkleisterter Stärken, entstehen **Röstdextrine**. Sie besitzen ebenfalls bessere Kaltwasserlöslichkeit und ergeben Lösungen niedriger Viskosität. Ihre Lösungen verleihen einem Brot die glänzende Kruste. Schließlich können in Mikroorganismen (z. B. *Aerobacillus macerans*) enthaltene Enzyme aus stärkehaltigen Substraten **Cyclodextrine** erzeugen, in denen 6 bis 8 Glucose-Moleküle durch 1 → 4-Verknüpfung zu einem Ringsystem angeordnet sind (Schardinger-Dextrine).

7.7.3 Resistente Stärke

Unter **resistenter Stärke** wird im Dünndarm unverdauliche Stärke verstanden. Während schnell verdauliche Stärke von Pankreasamylase innerhalb von 20 min gespalten wird, kann dies bei resistenter Stärke über 2 h dauern. Sie wandert dann in den Dickdarm, wo sie mehr oder weniger vollständig durch die Mikrobiota fermentiert wird. Dabei bilden sich neben Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid auch Essig-, Propion- und Buttersäure, wodurch es im Dickdarm

nicht nur zu einer Absenkung des pH, sondern, dadurch ausgelöst, auch zu einer Erhöhung des Wassergehaltes im Fäzes kommt.

Es wird vermutet, dass hiervon auch ein gewisser Schutz gegen Dickdarmkrebs ausgehen kann.

Resistente Stärke kommt in Lebensmitteln nur in geringen Mengen vor, z. B. in roher Kartoffel (10 %), frisch gekochter Spaghetti (5 %), Perlgrauen und Linsen nach Kochen und Abkühlen (je 9 %).

Es gibt 3 Typen resistenter Stärke:

- **Typ I** ist eine physikalisch nicht zugängliche Stärke, die sich noch in intakten Pflanzenzellen (**Amyloplasten**) nach Zerkleinern z. B. von Leguminosen, befindet.
- **Typ II** ist eine native, **granuläre Stärke**, die in nicht gekochten, stärkehaltigen Lebensmitteln (z. B. grüne Banane) vorkommt und deren hohe Dichte sowie die partielle Kristallinität einen enzymatischen Abbau inhibieren.
- **Typ III** entsteht durch **Retrogradation** (Rekristallisation) aus verkleisterter Stärke. Sie wird in gekochten, stärkehaltigen Lebensmitteln nach Abkühlen, also z. B. in Kartoffeln, Erbsen und Bohnen, gefunden. Ihre Bedeutung in der Nahrung liegt in einer Anreicherung des nicht verdaulichen, aber fermentierbaren Teils der Nahrung, wodurch gleichzeitig ihre energetische Dichte herabgesetzt wird.

7.7.4 Enzymatische Stärke-Spaltung

Stärke kann durch intensive Einwirkung von Mineralsäure vollständig zu Glucose abgebaut werden. Schonender ist diese Hydrolyse durch Enzyme, sog. **Amylasen**, zu erreichen. In Anlehnung an ihre spezifische Wirksamkeit wird zwischen α -Amylase oder dextrinogener Amylase und β -Amylase (saccharogene Amylase) unterschieden. Wirkt α -Amylase auf ein Stärkegel ein, so wird schon bald eine Verflüssigung wahrgenommen, wobei gleichzeitig die Iod-Stärke-Reaktion abnimmt. Reduzierender Zucker wird dagegen nur in geringem Ausmaß nachzuweisen sein.

Wie wir heute wissen, spalten **α -Amylasen**, die pflanzlich in Malz, im tierischen Organismus in Speichel und Pankreas vorkommen, Stärkemoleküle in Oligosaccharide mit jeweils 6 bis 7 Glucose-Einheiten. Wahrscheinlich trifft die Annahme zu, dass dabei im ganzen Molekül in der Spiralstruktur benachbarte Bindungen gelöst werden. Daher sind α -Amylasen auch als Endo-Enzyme aufzufassen. Hierbei werden sowohl Amylose als auch Amylopektin in kleinere Bestandteile aufgelöst, da α -Amylasen die Verzweigungsstellen überspringen. Erst bei längerer Einwirkung entsteht Maltose, wobei die überwiegende α -Stellung der reduzierenden Hydroxyl-Gruppe für die Namensgebung des Enzyms mitbestimmend war.

Im Gegensatz dazu setzen die meist im Pflanzenreich vorkommenden **β -Amylasen** β -Maltose-Einheiten frei (nur die reduzierende Hydroxyl-Gruppe steht in β -Stellung!), wobei der Angriff vom nicht reduzierenden Ende des Stärkemoleküls her erfolgt. Während auf diese Weise Amylose-Moleküle restlos abgebaut werden, kann dieses Enzym Verzweigungsstellen oder auch Orte mit einem Phosphat-Rest im Molekül nicht überspringen. Daher bleiben nach Einwirkung von β -Amylase auf Amylopektin **Grenzextrine** übrig, die beträchtliche Molekulargewichte besitzen können. Vor allem aus Bakterien gewonnene β -Amylasen sind überraschend temperaturbeständig und können noch bei über 90 °C eingesetzt werden.

Glucoamylasen aus Bakterien- bzw. Pilzkulturen können sowohl die α -1 $\rightarrow$ 4- als auch die α -1 $\rightarrow$ 6-Bindungen in Amylopektin spalten, wobei die 1 $\rightarrow$ 6-Verzweigungen allerdings sehr viel langsamer angegriffen werden. Dagegen greift **Isoamylase (Pullulanase)** solche 1 $\rightarrow$ 6-Verzweigungen vorzugsweise an.

7.7.5 Glykogen

Glykogen (engl. **glycogen**) ist das Reservekohlenhydrat im Bereich der Tierwelt und wird vorwiegend in der Leber, daneben aber auch im Muskel abgelagert. Entsprechend seinem hohen Molekulargewicht, das Werte bis 16 Millionen Dalton erreichen kann, ist die Löslichkeit in Wasser außerordentlich gering. Stattdessen bildet es in kaltem Wasser eine opaleszierende, kolloidale Lösung, die mit Iodlösung eine violettrote Färbung ergibt. Sein Aufbau erinnert an Amylopektin, allerdings ist der Verzweigungsgrad noch wesentlich höher (etwa an jedem 10. Glucose-Rest). Glykogen kann grundsätzlich auch durch Amylasen abgebaut werden. Im Körper erfolgt der Abbau allerdings durch spezielle Phosphorylasen, die vom nichtreduzierenden Ende her angreifen und nach Übertragung von anorganischem Phosphat anschließend ein Glucose-1-phosphat-Molekül abspalten.

7.7.6 Cellulose

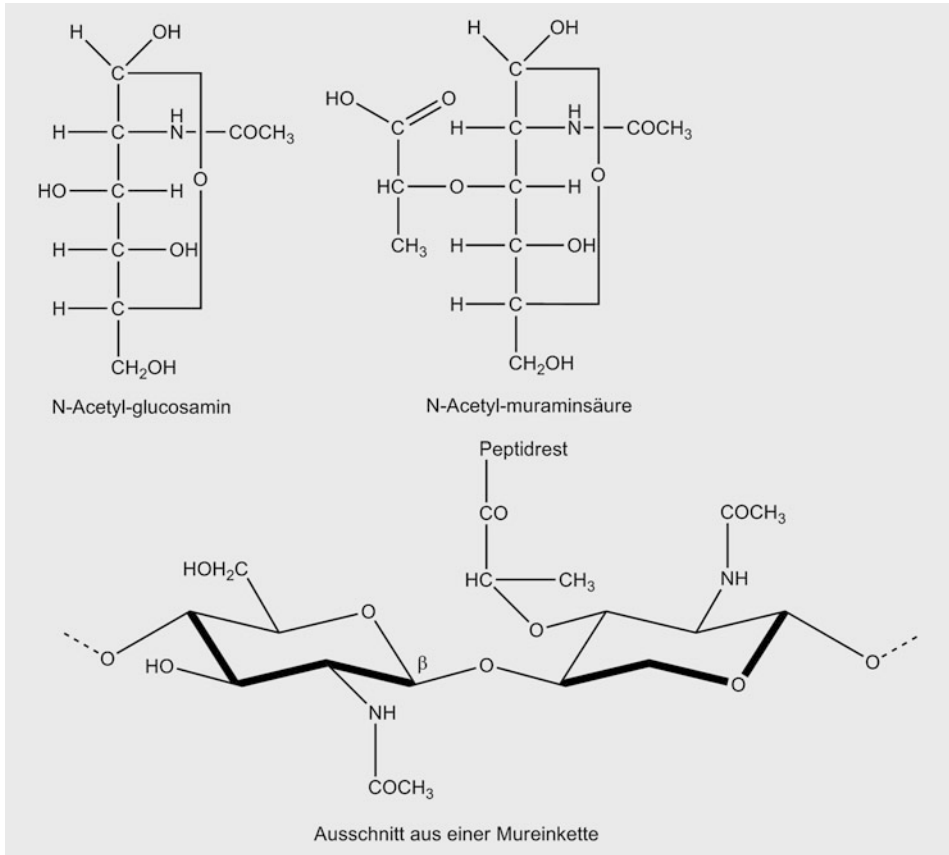
Cellulose ist die wichtigste Stützsubstanz in der Natur und wird in jedem pflanzlichen Gewebe gefunden. In reiner Form kommt sie in Baumwolle vor, meist ist sie aber vergesellschaftet mit **Hemicellulosen** (Xylane, Pektin u. a.) oder z. B. im Holz mit Lignin. Ihre Bedeutung für Lebensmittel liegt in ihrer Unlöslichkeit und Unverdaulichkeit. Sie ist der Hauptbestandteil der **Rohfaser** und zählt zusammen mit den Hemicellulosen zu den **Ballaststoffen** unserer Nahrung, die in besonderem Maße die Darmperistaltik anregen und die Transitzeit unserer Nahrung durch den Magen/Darm-Trakt beeinflussen. Besonders hohe Cellulose-Gehalte finden sich in den Schalenanteilen der Getreide sowie im Gemüse.

Cellulose ist ausschließlich aus 1→4-verknüpften β -Glucose-Einheiten zusammengesetzt. Ihr Molekulargewicht kann zwei Millionen Dalton erreichen, dies bedeutet, dass bis zu 14.000 Glucose-Moleküle miteinander verbunden sind. Äußerlich sind Cellulose-Moleküle von kettenförmiger Gestalt, was durch eine vielfache Faltung der Fadenmoleküle erreicht wird. In natürlichen Systemen sind Cellulose-Moleküle meist netzartig ineinander verflochten, wobei Lignin oder andere Begleitsubstanzen für die Festigkeit sorgen.

Cellulose kann durch Hydrolyse in salzsaurer Lösung zu Glucose abgebaut werden. Durch gezielte Hydrolyse ist auch die Spaltung zu **mikrokristalliner Cellulose (MCC)** möglich, in der 40 bis 50 Glucose-Reste gebunden sind. Dieses Produkt ist ein resorbierbarer, unverdaulicher Ballaststoff z. B. für kalorienreduzierte Lebensmittel (Salatsoßen, Desserts, etc.) oder kann als Trennmittel oder als Trägerstoff verwendet werden. Bei kleineren Partikelgrößen besteht der Verdacht auf gewisse Resorbierbarkeit (**Persorption**), d. h. Wanderung fester Teilchen durch die Darmwand.

Auch von Cellulose sind eine Reihe von Verdickungsmitteln abgeleitet worden, so z. B. die Methylcellulose (Tylose), Hydroxypropyl-Cellulose oder die Na-Carboxymethyl-Cellulose.

Auf die Löslichkeit von Cellulose in ammoniakalischem Kupfersulfat (**Schweizers Reagenz**) oder in einem Gemisch aus Schwefelkohlenstoff und Natronlauge in Form des Xanthogenates sei hingewiesen. Über Einzelheiten dieser Reaktion, die zur Herstellung von Kunstseide und von Zellglasfolien dient, siehe Lehrbücher der Organischen Chemie. Celluloseacetat wird in Zigarettensfiltern eingesetzt.



■ Abb. 7.39 Aufbau wichtiger Aminosucker

7.7.7 Chitin

Ein weiteres Gerüst-Saccharid ist das **Chitin**. Dieser **Aminosucker** ist der wesentliche Bestandteil des Insektenpanzers, kommt aber auch in Pilzen als Gerüstsubstanz vor. Chemisch ist es aus **N-Acetylglucosamin** aufgebaut (■ Abb. 7.39).

7.7.8 Murein

Ein weiterer Aminosucker ist das **Murein**. Es ist das Grundgerüst der Zellwandsubstanz grampositiver Bakterien und stellt eine Polysaccharidkette aus **N-Acetylglucosamin** und **N-Acetylmuraminsäure** dar. Muraminsäure ist der 3-O-Milchsäureether des Glucosamins. Die freie Carboxylgruppe der Milchsäure kann über eine Peptidbindung Aminosäure- und Peptidreste an die Polysaccharidkette binden. N-Acetylglucosamin und N-Acetylmuraminsäure sind im Murein alternierend angeordnet und über 1 → 4-glycosidische Bindungen miteinander verbunden (■ Abb. 7.39). Diese Bindung wird von **Lysozym** angegriffen (► Abschn. 5.6.3.2).

■ Tab. 7.4 Vorkommen und Bindungstyp von Polyfructosanen

Bindungstyp	Polyfructosan	Vorkommen
1 → 2	Inulin	Chicorée (15–20 %)
		Topinambur (16–20 %)
		Knoblauch (9–16 %)
		Rosskartoffel
	Asparogessin	Spargel
2 → 6	Phlein	Thimotee-Gras
	Secalin	Roggen
	Pyrosin	Weizen
1 → 2, Verzweigung 6 → 2	Graminin	Roggen
2 → 6, Verzweigung 1 → 2	Fructosan	Weizenmehl

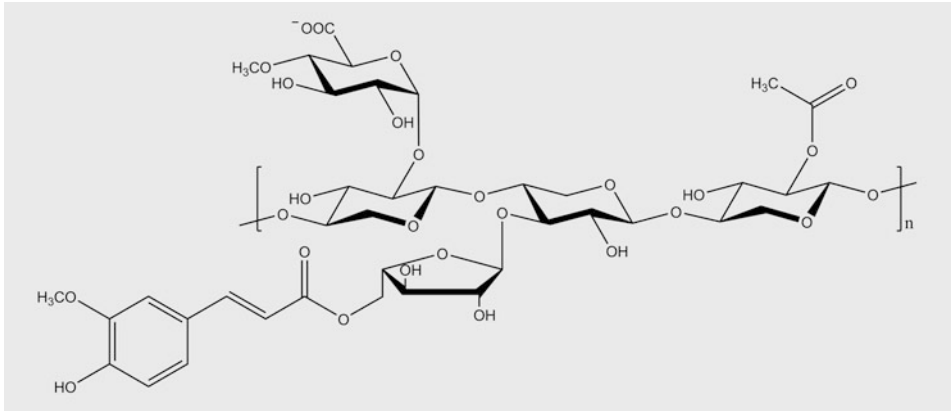
7.7.9 Polyfructosane

Im Gegensatz zu Cellulose kommen Polymere der Fructose nur relativ selten vor z. B. in *Gramineen*, daneben aber vor allem in Chicorée und Topinambur. Bezüglich ihrer Bindung wird unterschieden zwischen dem **Inulin** (1 → 2-Bindung) und **Phlein** (2 → 6-Bindung). Die kettenförmig aufgebauten Moleküle besitzen bis zu 60 Fructosereste, am Kopf der Kette findet sich meistens ein Glucoserest. Sie kommen vergesellschaftet mit Oligofructose vor, die 2–10 Fructosemoleküle enthält. Über Vorkommen und Bindungstyp von **Polyfructosanen** informiert ■ Tab. 7.4.

Inulin wird in letzter Zeit zunehmend in Milchprodukten als **Präbiotikum** (► Kap. 1) eingesetzt. Darunter werden nicht-verdauliche Lebensmittelbestandteile verstanden, die das Wachstum einiger Bakterienarten im Darm positiv beeinflussen. Inulin wird von den körpereigenen Enzymsystemen nicht gespalten. So wandert es weitgehend unverdaut durch den Dünndarm. Im Dickdarm kann es dagegen von **Bifidusbakterien** gespalten werden, die über β -Fructosidasen verfügen. Es wird dann schnell zu Acetat, Propionat und etwas Butyrat abgebaut. Daneben wird vermutet, dass die Bifiduskeime bakterizide Substanzen entwickeln, die sich gegen gewisse pathogene Keime richten: *Bacteroides fragilis*, *Campylobacter*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella*, *Shigella sonnei* und *Vibrio cholerae*. Die dadurch erzielte Ausgewogenheit der Darmbiota kann dann zu einem besseren gesundheitlichen Gesamtbild des Konsumenten beitragen. Inulin wird durch Heißwasserextraktion aus Chicorée gewonnen. Das weiße Pulver kann in Lebensmitteln zur Beeinflussung von Viskosität, Feuchtigkeitsgehalt und Emulgierbarkeit eingesetzt werden. In Mengen über 20 % dem Wasser zugemischt entstehen cremartige Produkte, die Fett simulieren sollen.

In Roggen- und Weizenmehl-Fructosanen wurden dagegen Verzweigungen beobachtet, die durch glycosidische Bindung eines Fructose-Restes am C-6 der Hauptkette beim Inulin-Typ (Graminin des Roggens) bzw. vom C-1 der Hauptkette beim Phlein-Typ (Fructosan des Weizenmehls) entstanden sind.

Durch Säurehydrolyse kann aus Polyfructosanen relativ leicht Fructose gewonnen werden.



■ Abb. 7.40 Aufbau einer möglichen Xylaneinheit

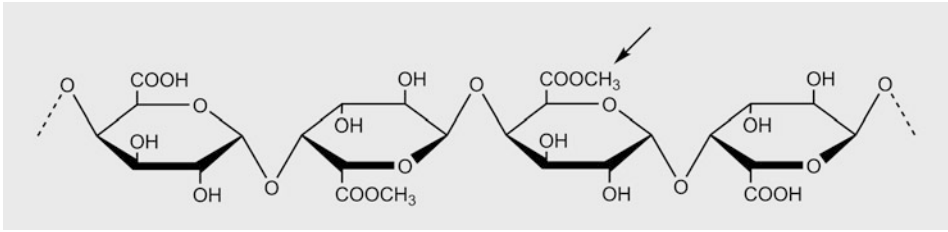
7.7.10 Hemicellulosen

Hemicellulosen sind polymere Kohlenhydrate, die vorwiegend aus Galactose, Mannose und Uronsäuren aufgebaut sind. Sie sind alkalilöslich. Sie treten häufig zusammen mit Cellulose auf, mit der sie die Ballaststoffe unserer Nahrung ausmachen. Sie sind in der Natur weit verbreitet; ihr Bauprinzip erinnert an das der Cellulose, zeigt jedoch deutliche Abweichungen. Unter anderem liegen ihre Molekulargewichte deutlich unter dem der Cellulose.

Eines der bekanntesten Beispiele für Hemicellulosen sind **Pentosane** (Xylane), die neben Cellulose in Holz und Stroh vorkommen (in Harthölzern bis zu 30 %). Sie bestehen hauptsächlich aus Xyloseketten mit in 1→2 bzw. 1→3-Stellung gebundener L-Arabinose. Sie sind wasserlöslich. Aus den Randschichten der Getreidekörner gelangen sie bei entsprechender Ausmahlung ins Mehl. Durch ihre Löslichkeit in verdünnter Natronlauge bzw. in Wasser sind sie von Cellulose einfach zu trennen. Das erneute Interesse an Xylanen liegt in deren möglichen Verwendung von **Xylit** als Süßungsmittel. Xylit kann aus Xylanen durch hydrolytische Spaltung und katalytische Reduktion der entstandenen Xylose hergestellt werden. Xylane sind Xylopyranose-Ketten, die (anders als Cellulose) Verzweigungen aufweisen. ■ Abbildung 7.40 zeigt den molekularen Aufbau einer möglichen Xylaneinheit.

Auch **Lichenin** kann zu den Hemicellulosen gezählt werden. Es ist das Reservekohlenhydrat des „Isländisch Moos“ und wurde auch im Haferkorn gefunden. Im Aufbau gleicht es der Cellulose. Es besteht aus 1→4 gebundenen β -Glucose-Resten, von denen etwa jeder zehnte über eine 3→1-Verzweigung einen Glucose-Rest gebunden enthält. Seinem Aufbau entsprechend ist Lichenin unverdaulich, obgleich es sich als Folge seines niedrigen Molekulargewichtes in Wasser löst.

Zu den Hemicellulosen gehören auch **Mannane**, die ähnlich der Cellulose gebaut sind, jedoch anstelle von Glucose Mannose und wenig Galactose enthalten. Zum Teil dienen sie als Gerüstsubstanzen (Steinnuss, Dattelpalme), zum Teil auch als Reservekohlenhydrate (z. B. das im Konjakmehl vorkommende Konjakmannan), die dann allerdings wegen ihrer Verdaulichkeit nicht zu den Hemicellulosen zu rechnen sind. Die im Kaffee enthaltenen **Galactomannane** sind dagegen eindeutig Hemicellulosen.



■ **Abb. 7.41** Rückgrat von Pektinen (Ausschnitt); teilweise mit Methanol verestert

■ **Tab. 7.5** Pektingehalte in Obst/Früchten/Gemüse

Früchte/Obst/Gemüse	Pektingehalt* (%)
Äpfel	1,0–1,5
Apfeltrester	15
Orangen/Apfelsinen	0,5–3,5
Citrussschalen	30
Aprikosen	1
Kirschen	0,4
Quitten	0,5
Möhren	1,4

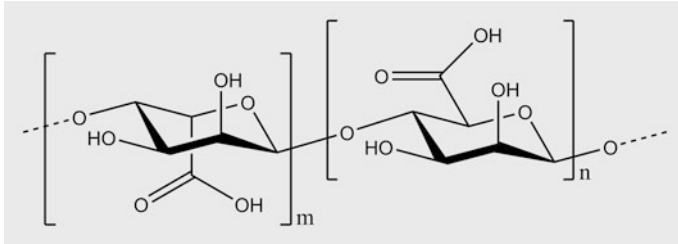
* bezogen auf Frischgewicht

7.7.11 Pektine

Wird der Begriff der Hemicellulosen etwas erweitert, so sind auch eine Reihe von Polysacchariden mit ähnlichen Aufgaben aus dem Pflanzenreich zu nennen. **Pektine** kommen in Pflanzen ubiquitär vor, wo sie in Stielen und Früchten am Zellwandaufbau beteiligt sind. Stammkörper dieser Substanzgruppe ist **α -D-Galacturonsäure**, die durch Verknüpfung in 1 $\rightarrow$ 4-Stellung ein lineares Kettenmolekül ergibt (Poly- α -(1 $\rightarrow$ 4)-Galacturonsäure, Molekulargewicht 60–150 kDa). Ein Teil der Carboxyl-Gruppen ist mit Methanol verestert; andere, unveresterte Gruppen bilden mit zweiwertigen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) schwerlösliche Salze. Durch Esterasen kann das Methanol aus dem Molekül abgespalten werden (► Abschn. 11.5.9). ■ Abbildung 7.41 zeigt einen Ausschnitt aus dem Rückgrat von Pektinen.

Pektine sind zum Teil wasserlöslich. In Zuckerlösungen höherer Konzentrationen bilden sie Gele, wovon bei der Konfitürenbereitung Gebrauch gemacht wird. Ihre Eigenschaften können aber in Abhängigkeit von Veresterungsgrad und Molekulargewicht stark variieren, so dass Pektin-Präparate, die für die Lebensmittelherstellung vorwiegend aus Citrus-, Apfel- und Rüben-Trestern gewonnen werden, chemisch standardisiert werden können. Bei Obst- und Fruchtsäften gibt es Bemühungen, die durch Pektine hervorgerufenen Trübungen durch partielle, enzymatische Hydrolyse mittels Pektinesterasen stabil zu halten.

■ Tabelle 7.5 gibt eine kurze Übersicht über die Gehalte von Pektinen in pflanzlichen Lebensmitteln.



■ Abb. 7.42 Aufbau einer möglichen Alginsäure-einheit

7.7.12 Alginat/Alginsäure

Ähnlich dem Pektin gebaut ist **Alginsäure**. Sie kommt bis zu 40 % in Braunalgen vor, woraus sie auch gewonnen und in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes in den Handel gebracht wird. Alginsäure ist ebenfalls kettenförmig gebaut und setzt sich aus **β -D-Mannuronsäure** und zum geringen Teil aus **α -L-Guluronsäure** zusammen (s. ■ Abb. 7.42). Ihre Molekulargewichte liegen zwischen 10 kDa und 250 kDa. Im Gegensatz zu Pektinen (► Abschn. 7.7.11) ist Alginsäure unverestert. In Anwesenheit von Calcium-Ionen bildet sie feste Gele, weshalb sie bevorzugt als sehr wirksame Verdickungsmittel, Stabilisatoren und Gelbildner z. B. in Backwaren, Salatsoßen und Speiseeis eingesetzt werden.

Die Salze der Alginsäure werden als **Alginate** bezeichnet.

7.7.13 Xanthan

Xanthan ist ein **Heteroglycan** bakterieller Herkunft. Es wird biotechnologisch durch Einwirkung von *Xanthomonas campestris* auf Zuckerlösungen gewonnen und stellt ein weißes Pulver dar, das als Stabilisator von Mayonnaisen und Dressings verwendet wird. Es ist nicht verdaulich, kann aber durch die Dickdarmbiota teilweise gespalten werden.

7.7.14 Pflanzengummis

Es gibt eine Reihe weiterer Polysaccharide, die sich zur Bildung von **Hydrokolloiden** eignen und dementsprechend als Verdickungsmittel eingesetzt werden können. Da sie wie Pektine und Alginate unverdaulich sind, werden sie gerne in den kalorienverminderten Lebensmitteln verwendet. Bezüglich ihrer Eigenschaften kann gesagt werden, dass unverzweigte Kettenmoleküle bevorzugt zur Bildung von Gelen neigen, während Verbindungen mit Verzweigungen das Wasser weniger ausgeprägt einschließen können. Dennoch können auch sie die Viskosität einer Lösung erheblich erhöhen, wenn die Anordnung apolarer und polarer Reste eine solche Wasserbindung begünstigt.

Diese Verdickungsmittel, die nach ihrer Herkunft auch als **Pflanzengummi** bezeichnet werden, werden chemisch in drei Gruppen eingeteilt:

- saure Pflanzengummi mit Uronsäure-Resten
- saure Pflanzengummi mit Schwefelsäure-Resten
- neutrale Pflanzengummi

Da ihre Struktur teilweise recht kompliziert ist, soll eine tabellarische Zusammenstellung genügen (■ Tab. 7.6).

■ Tab. 7.6 Pflanzengummi – Aufbau und Herkunft

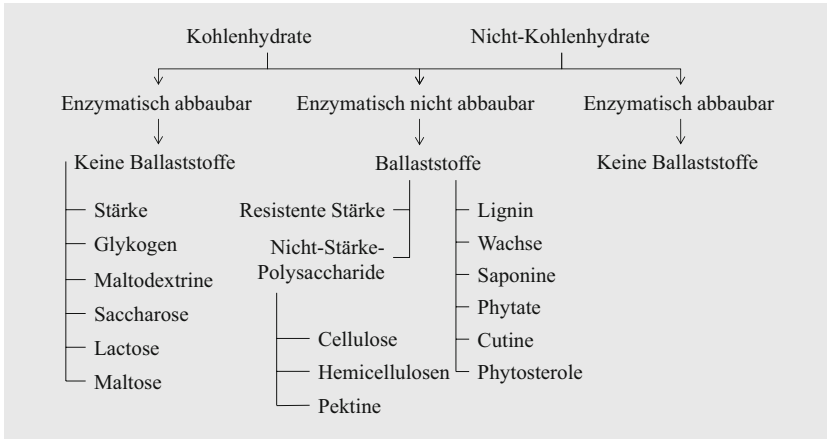
Name	Herkunft	Aufbau
<i>I. Saure Pflanzengummi mit Uronsäure-Resten</i>		
Gummi arabicum	Akazien-Arten	Verzweigter Aufbau aus L-Arabinose, L-Rhamnose, D-Galactose und D-Glucuronsäure
Traganth (Tragacanth)	Astragalus-Arten	Aus 2 Polysacchariden zusammengesetztes Gemisch, aufgebaut aus 1) Galactose, Arabinose, 2) Xylose, Fructose, Galacturonsäure
Gum Ghatti	<i>Anogeissus latifolia</i>	1 → 6-verknüpfte D-Galactopyranose-Kette mit L-Arabinose, D-Mannose, D-Xylose und D-Glucuronsäure in Seitenketten
<i>II. Saure Pflanzengummi mit Schwefelsäure-Resten</i>		
Agar	Algen	Unverzweigtes Molekül aus Agarobiose: 1-verknüpfte 3,6-Anhydro-L-Galactose mit 1 → 3-gebundener Galactose. Jeder 10. Baustein trägt eine –SO ₃ H-Gruppe
Carrageenan	Rotalgen, Irisch Moos	3 Fraktionen: Galactose, 3,6-Anhydrogalactose, Galactose-4-sulfat, Galactose-2,6-disulfat
<i>III. Neutrale Pflanzengummi</i>		
Guarmehl	<i>Cyanopsis tetragonolobus</i> (Leguminose)	D-Mannopyranosekette mit D-Galactose in der Seitenkette
Carubin (Johannisbrotkernmehl)	<i>Ceratonia siliqua</i>	Ähnlich wie Guarmehl

Der chemische Nachweis solcher Verdickungsmittel erfolgt durch Identifizierung ihrer Bausteine nach hydrolytischer Spaltung.

7.7.15 Ballaststoffe, Nahrungsfaser, Rohfaser

Ballaststoffe sind chemisch gesehen Kohlenhydratpolymere mit drei oder mehr Monomereinheiten und kommen vorwiegend in pflanzlicher Nahrung wie Getreide, Hülsenfrüchten, Obst und Gemüse vor. Sie werden unterteilt in wasserlösliche (z. B. Pektin) und wasserunlösliche (z. B. Cellulose) Ballaststoffe. Da dem Menschen bestimmte Enzyme zur Spaltung dieser Verbindungen fehlen, kann die Energie nicht oder nur geringfügig nutzbar gemacht werden. Somit erhöhen Ballaststoffe das Nahrungsvolumen, ohne jedoch den Brennwert zu steigern (► Abschn. 1.2.5).

Unter **Rohfaser** wurden ursprünglich jene unlöslichen Reste faseriger Struktur verstanden, die bei der lebensmittel- bzw. agrikulturchemischen Analyse nach Säureeinwirkung auf Lebensmittel übrig blieben. Mit zunehmender Kenntnis der physiologischen Wirkungen der den „Rohfasern“ zugrunde liegenden Strukturen hat sich ihre Definition gewandelt. Der Ballaststoffgehalt übersteigt in jedem Fall den Rohfasergehalt (Faktor 2–6), der nahezu vollständig aus Cellulose besteht. Heute wird daher allgemein üblich der Begriff **Ballaststoffe** (engl. **dietary fibre**) oder neuerdings **Nahrungsfasern** verwendet und darunter ein Gemisch verschiedener, pflanzlicher Faserstoffe wie Polysaccharide (Cellulose, Hemicellulosen, Pektine) und Lignine



■ Abb. 7.43 Ballaststoffe als enzymatisch nicht abbaubare Stoffe – Übersicht

(Polymere aus Phenylpropan), aber auch Lipide (Wachse, Cutin), die durch Verdauungsenzyme des Menschen nicht angegriffen werden, verstanden (■ Abb. 7.43).

Es sind dies, neben den bereits genannten, andere Verdickungsmittel, Pflanzengummis (■ Tab. 7.6), Algenpolysaccharide und resistente Stärken, die alle den Dickdarm unverdaut erreichen. Ihre physiologischen Wirkungen hängen von ihren physikalischen Eigenschaften ab: Sind sie im Verdauungssaft unlöslich (**unlösliche Ballaststoffe**, z. B. Cellulose), so erhöhen sie das Stuhlgewicht und setzen die Darmpassagezeit herab. Dagegen können **lösliche Ballaststoffe** (z. B. Pektine) Kationenaustausch und Gelfiltration bewirken, wobei sie auch den Fett- und Kohlenhydratmetabolismus beeinflussen. Die hier vorgenommene Einteilung (nicht allgemein gültig) kann dies verdeutlichen:

- Löslich, viskos, fermentierbar zu H_2 , CH_4 , CO_2 : Pektine, Pflanzengummis
- Unlöslich, nicht viskos, nicht fermentierbar: Cellulose
- Gemisch: Hafer- und Weizenkleie
- Löslich, wenig viskos, fermentierbar: Polyfructosane

Eine Unterteilung in wasserlösliche und wasserunlösliche Ballaststoffe sowie Angaben zum Vorkommen bzw. zur Gewinnung sind ■ Tab. 7.7 zu entnehmen. Der Ballaststoffgehalt ausgewählter Lebensmittel ist in ■ Tab. 7.8 zusammengestellt.

Im Dünndarm wird durch Ballaststoffe die peristaltische Durchmischung, der Enzymkontakt und die Micellbildung des Speisebreis herabgesetzt, gleichzeitig können gallensaure Salze gebunden und dadurch der Fettstoffwechsel beeinflusst werden. Im Dickdarm werden lösliche Ballaststoffe bakteriell verstoffwechselt, wobei sie ihre Viskosität verlieren (z. B. Guar). Wie unlösliche Ballaststoffe steigern sie gleichzeitig die Darmpassage-Geschwindigkeit, wobei sie zusätzliches Wasser binden und für einen weichen Fäzes sorgen. Eine Relation zwischen Ballaststoffaufnahme, Stuhlgewicht und Transitzeit besteht indes nicht.

Wie durch Tierversuche belegt wurde, setzen Verdickungsmittel wie Pektin und Guarmehl die Glucoseabsorption umso mehr herab, je viskoser der Darminhalt ist. In gleicher Weise sinkt der Insulinbedarf. Lösliche Ballaststoffe (nicht aber unlösliche Ballaststoffe) erniedrigen gleichzeitig den Cholesterinspiegel im Plasma. Ballaststoffe wie z. B. aus Weizen- und Haferkleie wirken Verstopfungen entgegen. Darüber hinaus setzen unlösliche

■ **Tab. 7.7** Ballaststoffe in Lebensmitteln – Einteilung, Vorkommen, Gewinnung

Ballaststoffe	Vorkommen/Gewinnung
Wasserunlösliche Ballaststoffe	
<i>β-Glucane</i>	
– Cellulose	Getreide, Obst, Gemüse (alle Pflanzen)
– Chitin	Pilze, Exoskelett von Insekten und Krustentieren
<i>Hemicellulosen</i>	Getreide, Kleie, Holz, Hülsenfrüchte
– Hexosane	Weizen, Gerste
– Pentosane	Roggen, Hafer
Lignin	Obstkerne, Gemüse (Fäden bei grünen Bohnen), Getreide
Xanthan	Gewinnung mit <i>Xanthomonas</i> -Bakterien aus zuckerhaltigen Substraten
Wasserlösliche Ballaststoffe	
<i>Fructane</i>	Ersetzen oder ergänzen in einigen Pflanzentaxa die Stärke als Speicherkohlenhydrat
Inulin	Topinambur, Chicorée
<i>Polyuronide</i>	
– Pektin	Apfel-, Quittenschale, Gemüse
– Alginsäure (Alginate): Natriumalginat, Kaliumalginat, Ammoniumalginat, Calciumalginat, Propylenglycolalginat (PGA)	Algen
– Agar	Algen
– Carrageen	Rotalgen
<i>Raffinose</i>	Hülsenfrüchte
<i>Xylose</i>	Einfachzucker, Pentose
<i>Polydextrose</i>	Synthetisches Polymer
<i>Lactulose</i>	Synthetisches Disaccharid

Ballaststoffe offenbar die Gefahr einer Erkrankung durch Dickdarm- und Mastdarmkrebs herab.

Es hat den Anschein, als ob das Verdauungssystem des Menschen die Anwesenheit unverdaulicher Faserstoffe in der Nahrung geradezu erfordert. Dabei wird pro Tag von 30 g eines Gemisches aus schwer verdaulicher Cellulose (Getreide) und abbaubaren Polysacchariden aus Obst und Gemüse ausgegangen.

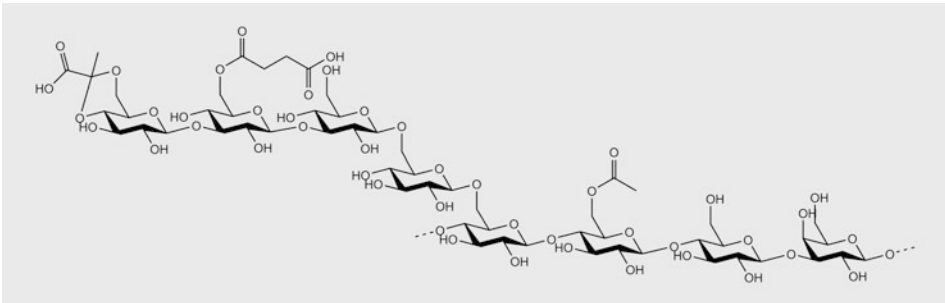
Da Ballaststoffe zumindest teilweise fermentierbar sind, tragen sie durchaus auch zur Energieaufnahme durch Lebensmittel bei. In der EU wurde als Umrechnungsfaktor für den Energiewert von Ballaststoffen $2 \text{ kcal/g} \triangleq 8 \text{ kJ/g}$ festgelegt (Nährwertkennzeichnungs-Richtlinie 2008/100/EG, s. a. ► Abschn. 25.7). Dabei wird davon ausgegangen, dass 70 % der Ballaststoffe in herkömmlichen Lebensmitteln fermentierbar sind.

■ Tab. 7.8 Ballaststoffgehalte einiger Lebensmittel

Ballaststoffgehalt (%)	Lebensmittel
> 10	Bittere Schokolade, Kakaopulver, Roggen, Roggenknäckebrötchen, Roggenvollkornmehl, Weizenkleie
5–10	Datteln, Dinkel, Erdnüsse, Feigen, Gerste, Graupen, Hafer, Haferflocken, halbbittere Schokolade, Haselnüsse, Holunderbeeren, Mais, Mandeln, Nüsse, Pumpernickel, Quitten, Roggenmehl, Roggenmischbrot, Schwarze Johannisbeeren, Sultaninen, Vollkornnudeln, Walnüsse, Weizenmehl Type 1050
2–4,9	Äpfel, Aprikosen, Artischocken, Avocados, Bananen, Birnen, Blumenkohl, Bohnen, Erbsen, Fenchel, Grünkohl, Heidelbeeren, Himbeeren, Kürbis, Linsen, Möhren, Rosenkohl, Sauerkraut, Toastbrot, Vollmilchschokolade, Weizenbrötchen, Zwiebeln
< 2	Ananas, Auberginen, Erdbeeren, Gurken, Kartoffeln, Kirschen, Kopfsalat, Mandarinen, Melonen, Pfirsiche, Pflaumen, Spargel, Spinat, Tomaten, Weintrauben, Zucchini

Quelle: 1) ► <http://de.wikipedia.org/wiki/Ballaststoff>; Stand: 31.01.14

2) Matissek et al. (2010)



■ Abb. 7.44 Beispiel für ein Exopolysaccharid: Succinoglycan aus *Sinorhizobium meliloti*. (Quelle: ► <http://en.wikipedia.org/wiki/Exopolysaccharide>, Stand: Februar 2014)

7.7.16 Exopolysaccharide

Unter **Exopolysacchariden (EPS)** werden hochmolekulare Polymere (Polysaccharide) verstanden, die aus verschiedenartigen Monosacchariden (oftmals Uronsäuren) aufgebaut sind (■ Abb. 7.44). Sie werden von Bakterien in das sie umgebende Medium abgesondert und stellen letztendlich Schleimstoffe dar.

Die EPS bestehen vor allem aus Polysacchariden wie Cellulose, Dextrinen, Alginat, Levan sowie aus einigen Nicht-Kohlenhydrat-Komponenten wie Pyruvat, Succinat, Acetat.

Aufgrund der großen Diversität in der Zusammensetzung haben EPS multifunktionelle Anwendungsgebiete in Lebensmitteln gefunden. So sind Anwendungen in Panettone und anderen Backwaren beschrieben worden. Der verdickende, gelartige Charakter macht die EPS u. a. interessant für den Einsatz von Kulturen für Milchprodukte oder Teewurst mit geringem Fettgehalt.

Literatur

- Matissek R, Burkhardt HG, Janßen K (2010) Süßwaren und Honig. in: Frede W Handbuch für Lebensmittelchemiker, 3. Aufl., Springer Berlin, S. 775
- Matissek R, Steiner G, Fischer M (2014) Lebensmittelanalytik, 5. Aufl., Springer, Berlin
- Schormüller J (Hrsg) (1965–1970) Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. V/1, Springer Verlag, Berlin
- Taschan H (2009) Hydroxymethylfurfural-Gehalte ausgewählter Lebensmittel. Lebensmittelchemie 63: 115

Aminosäuren, Peptide, Proteine und Nucleinsäuren

Reinhard Matissek

Tab. 8.1 Molare Masse von Proteinen (in Da)

Lactalbumin (Rind)	17.400	Eieralbumin	44.000
Myoglobin	16.000	Serumalbumin (Rind)	68.999
Ribonuclease	12.700	Hämoglobin (Mensch)	64.000
Insulin	6.000	γ-Globulin (Mensch)	156.000
β-Lactoglobulin (Rind)	35.400	Katalase	250.000
Pepsin	35.500	Urease	480.000

Unter den Lebensmittelinhaltsstoffen ist „Eiweiß“ (umgangssprachlicher Begriff für Proteine) mit Sicherheit der wichtigste. Schon früh wurde erkannt, dass ein Leben ohne „Eiweiß“ nicht möglich ist und dass es daher dem menschlichen Körper täglich mit der Nahrung zugeführt werden muss. Da es im Körper ständig regeneriert wird, stellt das zugeführte Nahrungsprotein nicht nur einen Energieträger dar wie Fette oder Kohlenhydrate, sondern ist zusätzlich eine wichtige Bausubstanz. Gerechnet wird beim Erwachsenen mit einem täglichen Bedarf von etwa 1 g je kg Körpergewicht.

„Eiweiß“ ist sehr kompliziert gebaut und kann daher außerordentlich unterschiedliches Verhalten zeigen. Zweifellos hängt das mit den hohen Molekulargewichten zusammen (■ Tab. 8.1), wobei hinzukommt, dass es nicht wie Stärke und Cellulose aus einer Grundsubstanz aufgebaut ist, sondern aus etwa 20 verschiedenen Aminosäuren besteht.

Brennwert von Proteinen

Der physiologische Brennwert von Proteinen beträgt allgemein
1 g Protein $\triangleq$ 4,1 kcal $\triangleq$ 17,2 kJ.

Die Gesamtheit aller Proteine in einem biologischen System, z. B. eine Zelle, einem Zellkompartiment, einem Gewebe oder einem Lebewesen wird unter definierten Rahmenbedingungen als **Proteom** bezeichnet.

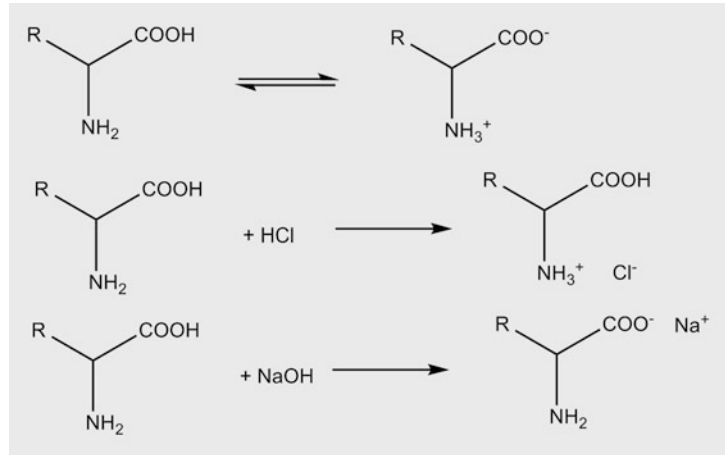
8.1 Aminosäuren

Aminosäuren

Aminosäuren, früher auch als **Amidosäuren** oder **Aminocarbonsäuren** bezeichnet, enthalten mindestens eine Carboxylgruppe (-COOH) und eine Aminogruppe (-NH₂) im Molekül.

L-konfigurierte **α-Aminosäuren** (engl. **amino acids**) sind wichtige Bestandteile von Lebensmitteln und sind u. a. notwendige Bausteine für die Proteinbiosynthese. Der Bauplan für Protein ist genetisch kodiert, die entsprechenden Bausteine werden als **proteinogene** oder **kanonische** oder auch als **Standard-Aminosäuren** bezeichnet. Eine Einteilung der Aminosäuren kann nach

■ **Abb. 8.1** Zwitterion- und Salzbildung bei Aminosäuren



chemisch-physikalischen Kriterien oder ernährungsphysiologischen Gesichtspunkten erfolgen. Die Bezeichnung Aminosäuren wird häufig vereinfachend für die proteinogenen Aminosäuren verwendet. Letzterer Begriff bringt zum Ausdruck, dass diese α -Aminosäuren die Bausteine der Proteine darstellen. Bislang sind 22 proteinogene und weitere ca. 250 nicht-proteinogene Aminosäuren bekannt (zum vertiefenden Studium vgl. Lehrbücher der Biologie und Biochemie).

Aminosäuren enthalten im Molekül neben einer Carboxyl-Gruppe eine Amino-Gruppe, wobei letztere wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom basisch reagiert. Dadurch kann es im selben Molekül zu einer Salzbildung kommen, dies wird als **Zwitterion** bezeichnet. Der pH-Wert, bei dem das bezeichnete Gleichgewicht aus Zwitterion und undissoziierter Aminosäure vorliegt, wird als **Isoelektrischer Punkt** der Aminosäure bezeichnet. Bei Überschuss von Säure oder Lauge bilden sich dagegen die entsprechenden Salze (■ Abb. 8.1).

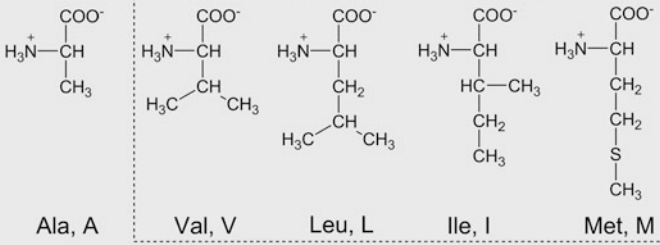
Natürlich vorkommende Aminosäuren tragen die Amino-Gruppe fast ausschließlich in der α -Stellung. Dadurch entsteht hier ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom, was ihre optische Aktivität erklärt. Alle in diesem Kapitel besprochenen Aminosäuren liegen in der L-Konfiguration vor.

Durch die Entwicklung chiraler chromatographischer Trennphasen, die isomere Verbindungen aus der D- und L-Reihe trennen können, wurde der Nachweis von D-Aminosäuren in verschiedenen Lebensmitteln erbracht. Nach dem bisherigen Kenntnisstand kann davon ausgegangen werden, dass D-Aminosäuren bei Einwirkung mikrobieller Enzymsysteme durch **Racemisierung** bzw. **Waldensche Umkehr** aus L-Aminosäuren gebildet werden. So werden D-Aminosäuren in Käse, Sojasaße, Gemüsesaft und in geringen Mengen (etwa 1,5 %, bezogen auf Gesamtaminosäuren) in Milch nachgewiesen, wo ihre Entstehung durch die besondere Stoffwechsellaage der Wiederkäuer erklärbar ist.

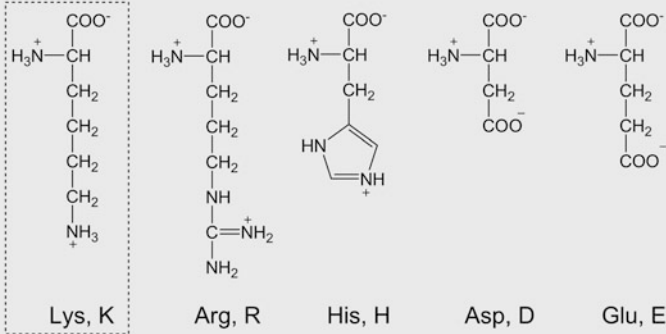
In ■ Abb. 8.2 sind die für den Menschen wichtigsten Aminosäuren aufgeführt. Neben ihren Namen sind auch die entsprechenden, nur die drei Anfangsbuchstaben enthaltenen Abkürzungen angegeben, die sich besonders bei der Beschreibung von Aminosäure-Sequenzen bewährt haben.

Eine nähere Betrachtung ihres Aufbaus ergibt, dass eine Reihe Aminosäuren neben der Amino- und Carboxyl-Funktion eine weitere funktionelle Gruppe tragen. So enthält **Cystein** (Cys) zusätzlich eine Mercapto-Gruppe. Durch milde Oxidation kann letztere in eine Disulfid-Gruppe überführt werden, wodurch sich zwei Cystein-Moleküle zum **Cystin** vereinigen (■ Abb. 8.3).

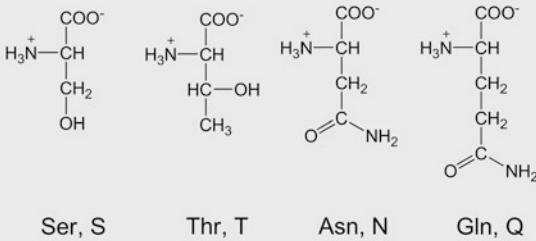
Hydrophobe Aminosäuren



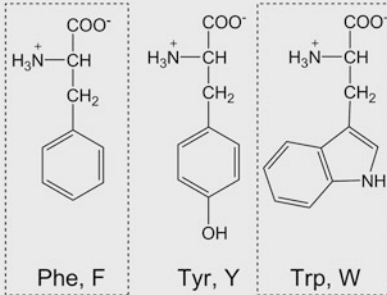
Geladene Aminosäuren



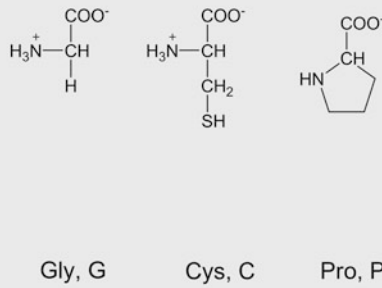
Polare Aminosäuren mit ungeladener Seitenkette



Aromatische Aminosäuren

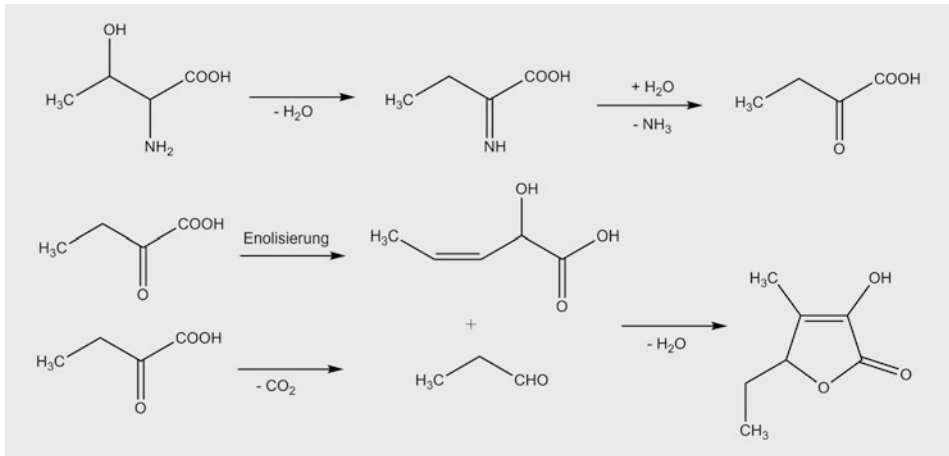
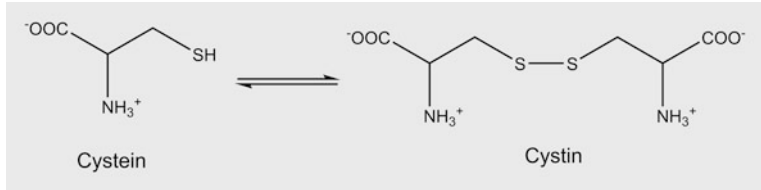


Spezielle Aminosäuren



■ Abb. 8.2 Strukturen der wichtigsten Aminosäuren. (Quelle: Matissek et al. 2014)

■ **Abb. 8.3** Cystein und Cystin



■ **Abb. 8.4** Entstehung des Suppenwürze-Aromas (Abhexon, 2-Ethyl-3-methyl-4-hydroxy-2,5-dihydro- α -furanon)

In Proteinhydrolysaten kommen sowohl Cystein als auch Cystin als Bausteine vor, wobei letzteres vorwiegend bei der Verknüpfung von Proteinketten zur Stabilisierung von Tertiärstrukturen nützlich ist. Im Tripeptid **Glutathion** (Glutamylcysteinglycin) stellt es ein biologisch wichtiges Redoxsystem dar, das unter anderem in Atmungsvorgänge eingreift.

Die Hydroxyaminosäuren **Serin** (Ser) und **Threonin** (Thr) können über ihre Hydroxylgruppen Bindungen mit anderen Reaktionspartnern eingehen. Bevorzugt bindet Serin hier Phosphorsäure (s. Phosphoproteide), über die dann auch andere Gruppen gebunden werden können (z. B. Glyceride $\rightarrow$ Serinkephaline). Threonin ist für das Suppenwürze-Aroma erhitzter Proteine verantwortlich (■ **Abb. 8.4**); zwei Moleküle kondensieren nach Umwandlung in α -Ketobuttersäure zu einem geschmacklich außerordentlich intensiven Furanon (**Abhexon**, Geruchsschwellenwert $< 0,01$ ppb).

Solche geruchsintensiven **Hydroxyfuranone** kommen häufiger in Lebensmitteln vor, so z. B. in Sojasauce und Proteinhydrolysaten das 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (**Sotolon**), das aus 5-Hydroxylysin gebildet wird und das 4-Hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanon, das aus Pentosen im Verlauf der Maillard-Reaktion entsteht.

Andere Aminosäuren besitzen eine zusätzliche Carboxyl-Funktion: **Asparaginsäure** (Asp), **Glutaminsäure** (Glu) oder zusätzliche basisch reagierende Gruppen: **Lysin** (Lys), **Arginin** (Arg), **Histidin** (His). Sie werden daher als „saure“ bzw. „basische“ Aminosäuren bezeichnet, zum Unterschied von den „neutralen“ Aminosäuren. Neben Asparaginsäure und Glutaminsäure kommen in natürlichem Material häufig auch ihre Säureamide vor. **Asparagin** (Asn) und **Glutamin** (Gln) tragen anstelle der von der Amino-Gruppe β - bzw. γ -ständigen Carboxyl-Gruppe eine CONH_2 -Funktion.

Hauptsächlich kommen die in ■ **Abb. 8.2** aufgeführten Aminosäuren in Proteinen gebunden vor. **Hydroxyprolin**, als Bestandteil des Bindegewebes im Fleisch, fehlt als „seltene“ Aminosäure

in den meisten derartigen Zusammenstellungen. Sie ist jedoch zur Beurteilung von Fleischwaren ein wichtiges Indiz und daher für die Lebensmittelbeurteilung wichtig. Aminosäuren liegen aber auch in freier Form vor, allerdings nur in geringen Konzentrationen. Hier gibt es außerdem einige ähnlich gebaute Verbindungen, etwa das **Kreatin** und **Sarkosin** (■ Abb. 8.5), die u. a. im Fleischsaft auftreten. Kreatin steht im Gleichgewicht mit dem cyclisch gebauten **Kreatinin**, das sich vornehmlich beim Erhitzen bzw. bei saurem pH bildet. Es kommt nur in Fleisch und Fleischextrakt vor. Früher mussten Brühwürfelzeugnisse, deren Aufmachung eine Mitverwendung von Fleischextrakt erkennen ließ, mindestens 0,45 % Kreatinin enthalten. Weitere, seltener vorkommende Verbindungen aus der Klasse der Aminosäuren sind **Betain** (■ Abb. 8.5), das vornehmlich in Zuckerrüben-Melasse nachgewiesen werden konnte. Zur Klasse der Betaine wird auch **Carnitin** gezählt (■ Abb. 8.5). Seine L-Form kommt im quergestreiften Muskel vor, wo es im Fettsäure-Stoffwechsel als Acetylgruppenüberträger auftritt. Carnitin wurde u. a. zur Bekämpfung der Adipositas angepriesen, diese Wirkung ist aber umstritten. **β-Alanin** kommt sowohl peptidisch gebunden (z. B. in Carnosin) als auch in freier Form in Fleischsaft vor (■ Abb. 8.5). **γ-Aminobuttersäure** (■ Abb. 8.5), ein Decarboxylierungsprodukt der Glutaminsäure, wird u. a. zur Bewertung von Orangensäften herangezogen. Die Aminosäuren **Citrullin** und **Ornithin** spielen zusammen mit Arginin eine Rolle im Harnstoff-Zyklus der Säugetiere (► Abschn. 8.9, ■ Abb. 8.16).

Aminosäuren werden im Körper durch Übertragung von Ammoniak auf Ketosäuren synthetisiert (**Transaminierung**) (■ Abb. 8.6). Hierbei spielen Glutaminsäure und Asparaginsäure als Aminogruppen-Überträger eine wichtige Rolle, ferner ist Pyridoxalphosphat in die Reaktion eingeschaltet.

Die benötigten Ketosäuren stehen entweder aus Desaminierungsreaktionen von Nahrungsproteinen zur Verfügung, oder sie werden aus den körpereigenen Stoffwechselzyklen nachgeliefert.

8.2 Essenzielle Aminosäuren, Proteinwertigkeit

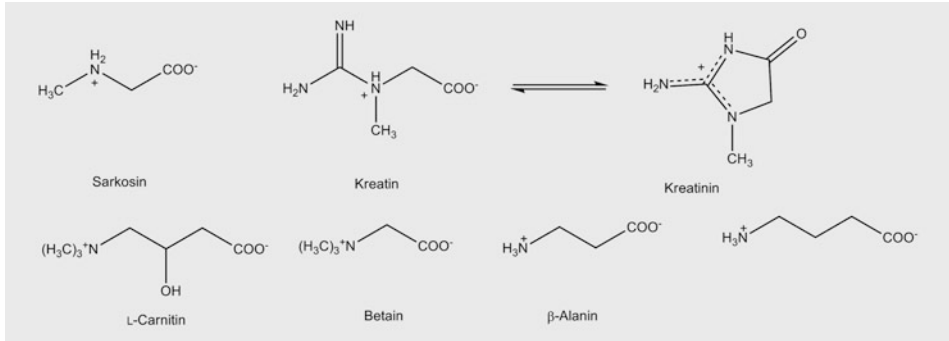
Essenzielle Aminosäuren sind lebensnotwendige Aminosäuren, die von einem heterotrophen Organismus nicht selbst aufgebaut werden können, aber zum Überleben notwendig sind.

Heterotrophie, Autotrophie

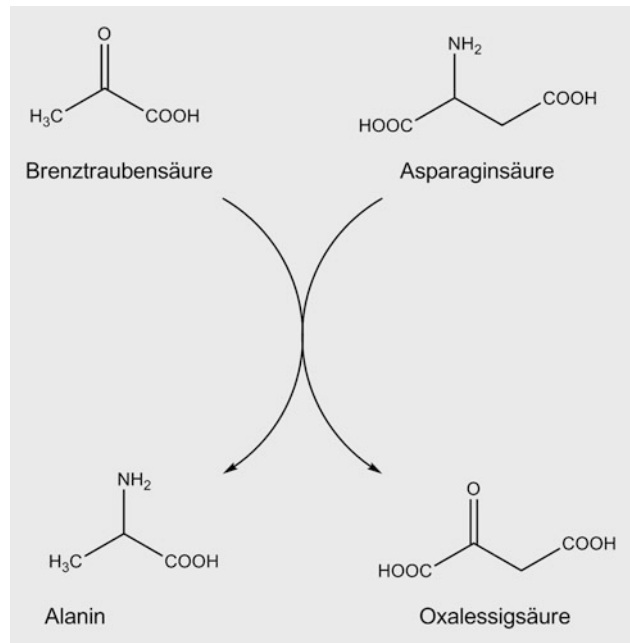
Heterotrophie bedeutet „sich von anderen ernähren“, also zum Aufbau von Körperbausteinen bereits vorhandene organische Verbindungen zu verwenden.

Das Gegenteil ist die **Autotrophie** und bedeutet „Selbsternährung“, also die Fähigkeit alle Körperbausteine ausschließlich aus anorganischen Stoffen unter Energieaufwendung selbst aufzubauen.

Eine Reihe von Aminosäuren können vom Säugetierkörper nicht synthetisiert werden, weil die dazu benötigten Ketosäuren fehlen. Es handelt sich um Aminosäuren mit verzweigten aliphatischen Ketten, mit aromatischen Resten bzw. mit einer dritten funktionellen Gruppe im Molekül. Eine Ausnahme ist lediglich das Serin, das aus Glycin und „**aktivem Formaldehyd**“ gebildet wird. Die in Frage kommenden Aminosäuren müssen daher ständig mit der Nahrung zugeführt werden, um Störungen im Baustoffwechsel zu vermeiden. Entsprechend ihrer Rolle für die



■ Abb. 8.5 Formeln einiger seltener Aminosäuren



■ Abb. 8.6 Schematische Darstellung der Transaminierung

Re-Synthese von Körperprotein werden sie als essenzielle Aminosäuren bezeichnet. Die essenziellen Aminosäuren und die für einen Bilanzausgleich benötigten täglichen Mindestmengen (in mg/kg Körpergewicht) sind in ■ Tab. 8.2 dargestellt.

Zur Gruppe der essenziellen Aminosäuren zählen neben Lysin alle verzweigtkettigen Aminosäuren wie **Valin** (Val), **Leucin** (Leu), **Isoleucin** (Ile), **Threonin**, die aromatischen Aminosäuren **Phenylalanin** (Phe) und **Tryptophan** (Trp) sowie **Methionin** (Met). Bis heute ist unklar, ob **Histidin** für den Erwachsenen zu den essenziellen Aminosäuren zu zählen ist. Für Säuglinge ist Histidin essenziell.

Zur Gruppe der **semi-essenziellen Aminosäuren** zählen diejenigen, die aus anderen Aminosäuren synthetisiert werden können. Beispielsweise können **Tyrosin** (Tyr) aus Phenylalanin, **Cystein** aus Serin bzw. Methionin gebildet werden. Unter bestimmten Bedingungen bzw. bei extremen Stoffwechselsituationen (z. B. Wachstum) können diese Aminosäuren essenziell werden.

■ **Tab. 8.2** Täglicher Bedarf des Erwachsenen an essenziellen Aminosäuren (nach WHO/FAO)

	mg/kg · d
Valin	10
Leucin	14
Isoleucin	10
Lysin	12
Threonin	7
Methionin + Cystein	13
Phenylalanin + Tyrosin	14
Tryptophan	3,5

Als **nicht-essenzielle Aminosäuren** werden alle Aminosäuren bezeichnet, die der Organismus aus einfachen und gut zugänglichen Vorstufen und in ausreichender Menge selbst herstellen kann.

Im Gegensatz zum Menschen verfügen die meisten Bakterien und Pflanzen über die vollständige Ausstattung mit Enzymen zur Synthese aller **proteinogenen Aminosäuren**.

Unterschieden werden kann weiterhin zwischen den bereits erwähnten **kanonischen** und den **nicht-kanonischen Aminosäuren**. Als kanonische Aminosäuren oder Standardamino-säuren werden die 20 der proteinogenen Aminosäuren bezeichnet, die durch Codons des genetischen Materials kodiert werden (■ Abb. 8.2). Zu den nicht-kanonischen Aminosäuren gehören alle anderen proteinogenen Aminosäuren, die wie folgt in drei Klassen eingeteilt werden:

- Aminosäuren, die durch eine Rekodierung des genetischen Materials in Proteine eingebaut werden (**Selenocystein** und **Pyrrolysin**)
- Aminosäuren, die aus kanonischen Aminosäuren entstehen, d. h. die Seitenkette wird nach dem Einbau in Proteine (posttranslational) verändert, wie es beispielsweise bei der Hydroxylierung von Prolin oder Lysin im Kollagen der Fall ist
- Aminosäuren, die der Organismus nicht von den kanonischen Aminosäuren unterscheiden kann und die anstelle dieser Proteine unspezifisch eingebaut werden. Beispielsweise kann Azetidin-2-carbonsäure, als Prolin-Analogon auf dem Wege der Proteinbiosynthese in Proteine eingebaut werden. Es kann dadurch zu einer Fehlfaltung des betroffenen Proteins kommen. Das Maiglöckchen nutzt dies als Abwehrmechanismus (Fraßschutz)

Bei der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Nahrungsproteine wird der Nährwert durch die Verzehrbarekeit bestimmt, die vom Bau des Proteins, d. h. von der Aminosäurezusammensetzung, abhängt. Der Gehalt an essenziellen Aminosäuren bestimmt dabei die biologische Wertigkeit, d. h. die physiologische Verwertbarkeit eines Proteins durch den Organismus. Es gilt dabei das Gesetz des Minimums: Ist das Angebot an essenziellen Aminosäuren zu gering, so ist der Umfang der resultierenden Syntheseleistung von derjenigen Aminosäure abhängig, die in kleinster Menge vorhanden ist („**limitierende Aminosäure**“). Die wichtigsten limitierenden Aminosäuren sind Lysin (in Getreide und Kartoffeln) und Methionin (in Fleisch und Milch).

■ Tabelle 8.3 zeigt die Konzentration der essenziellen Aminosäuren in einigen Lebensmitteln, wobei Mangelgehalte (die limitierende Aminosäure) fettgedruckt wurden. Zur Orientie-

Tab. 8.4 Proteingehalt und -nährwert einiger Lebensmittel

Lebensmittel	NPU-Wert	Proteingehalt (%)
Vollei	94	13
Hülsenfrüchte	30	21–26
Sojabohnen	72	37
Weizenmehl	35	10–12
Kartoffeln	67	2
Rindfleisch (mager)	76	19
Fisch	80	ca. 18
Milch	86	3–4

Quelle: Spegg (1983)

8

rung dient die Zusammensetzung von Vollei-Protein, welches den Bedürfnissen des Körpers an essenziellen Aminosäuren weitgehend entspricht und daher als Bezugsprotein für die Berechnung der biologischen Wertigkeit von Protein ausgewählt wurde.

Zum Beispiel wird der **EAA-Index (Essential Amino Acid Index** nach Oser) beliebiger Proteine nach folgender Formel errechnet:

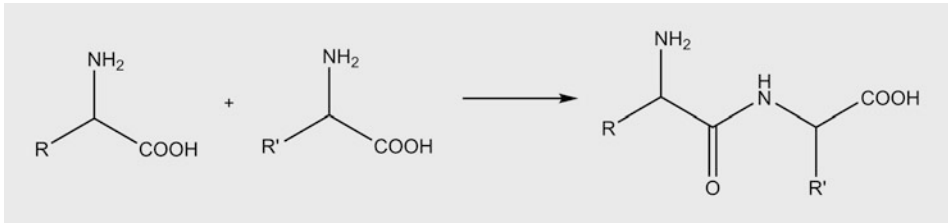
$$\text{EAA-Index}_p = \frac{\text{Lys}_p}{\text{Lys}_E} \cdot \frac{\text{Try}_p}{\text{Try}_E} \dots \frac{\text{His}_p}{\text{His}_E}$$

Hierin sind die Aminosäure-Gehalte der Probe (Index P) jeweils zu denen des Volleis (Index E) in ein Verhältnis gesetzt.

Der EAA-Index entspricht etwa der **biologischen Wertigkeit**. Normalerweise liegt sie etwas unter dem EAA-Wert, weil die in Proteinen gebundenen Aminosäuren normalerweise nicht hundertprozentig verwertet werden. Je weniger Nahrungsprotein zur Produktion einer bestimmten Menge Körperprotein benötigt wird, desto höher ist seine biologische Wertigkeit. Besonders beeinträchtigt wird sie demnach von der Konzentration der limitierenden Aminosäuren, deren Gehalt am weitesten von ihrer Menge in Vollei-Protein abweicht. Die Werte werden dabei jeweils auf die Konzentration der Aminosäure in 1 g des Proteins bezogen.

Eine andere Möglichkeit den Proteinnährwert zu erfassen, ist die Angabe in **NPU-Einheiten (Net Protein Utilization)**. ■ Tabelle 8.4 gibt einen Überblick über die Proteingehalte und Proteinnährwerte der wichtigsten proteinliefernden Lebensmittel. Ein NPU-Wert von 100 entspricht dem Nährwert eines idealen Proteins.

Natürlich können in vermischten Lebensmitteln Minderqualitäten einer Proteinkomponente durch Zugabe eines geeigneten zweiten Proteins ausgeglichen werden. Davon wird in der Tat Gebrauch gemacht. Zum Beispiel können niedrige Lysin-Gehalte von Weizenmehl durch Zugabe von Milchprotein ausgeglichen werden, das sich durch besonders hohen Lysingehalt auszeichnet. Eine gezielte Zugabe der limitierenden Aminosäure in Form synthetischer oder halbsynthetischer Produkte muss dagegen sehr vorsichtig vorgenommen werden, um **Aminosäure-Imbalancen** zu vermeiden. Durch Zugabe einer essenziellen Aminosäure wird nämlich die Proteinverdauung angeregt, wodurch besondere Mangelsituationen bei der an zweiter Stelle



■ Abb. 8.7 Peptidbindung

limitierenden Aminosäure hervorgerufen werden könnten. So wurden in Fütterungsversuchen mit Casein durch zusätzliche Gaben von Methionin oder Methionin und Threonin Leberverfettungen hervorgerufen, die erst nach zusätzlicher Zufuhr von Tryptophan verschwanden. Wegen der Gefahr, Imbalancen zu erzeugen, wurden Aminosäuren gesetzlich als „Zusatzstoffe“ eingestuft, wodurch ihre Zugabe Mengenbeschränkungen unterliegt und kenntlich gemacht werden muss.

8.3 Peptide, Proteine

8.3.1 Peptide

Peptide

Peptide können als „kleine Proteine“ betrachtet werden. Die einzelnen Aminosäuren sind meist linear in einer definierten Reihenfolge als Kette angeordnet (Sequenz). **Cyclopeptide** sind zirkulär aufgebaut.

Bei Kondensation der Carboxyl-Gruppe einer Aminosäure mit der Amino-Gruppe einer zweiten entsteht über eine Peptidbindung ein **Dipeptid** (■ Abb. 8.7).

Entsprechend der Anzahl gebundener Aminosäuren wird von Di-, Tri-, Tetra- usw. -peptiden, bei unbestimmter Anzahl von **Oligo-** bzw. **Polypeptiden** gesprochen.

Die Vielzahl der Peptide

Bei 20 proteinogenen Aminosäuren ergeben sich folgende Zahlen an Peptiden:

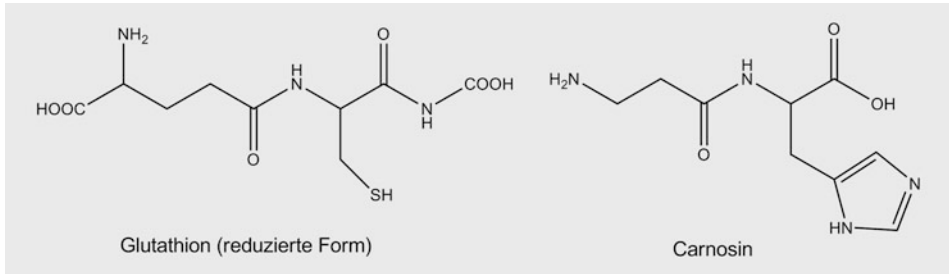
⇒ 20^2 Dipeptide

⇒ 20^3 Tripeptide

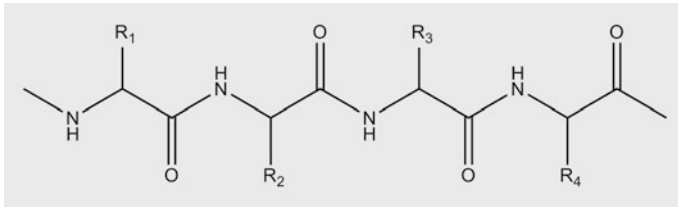
⇒ 20^4 Tetrapeptide

⇒ ...

Peptide unterscheiden sich von Proteinen allein durch ihre Größe, d. h. Anzahl der verknüpften Aminosäuren, also ihrer molaren Massen. Die Definition, ab wann Peptide in Proteine übergehen, ist unscharf; ab ungefähr 100 verknüpften Aminosäuren wird das Polymer als Protein bezeichnet.



■ Abb. 8.8 Aufbau ausgewählter Oligopeptide



■ Abb. 8.9 Strukturformel von Proteinen

Peptide kommen in der Natur vor, z. B. das bereits erwähnte **Glutathion** oder das **Carnosin**, die beide im tierischen Gewebe anzutreffen sind (■ Abb. 8.8).

Sowohl Aminosäuren als auch Peptide können direkt zum Geschmack von Lebensmitteln beitragen und stellen darüber hinaus Vorläufer für Aromastoffe und Farbstoffe dar. Die sensorischen Eigenschaften werden meist durch thermische und/oder enzymatische Reaktionen bei der Gewinnung, Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln gebildet. An diesen Reaktionen können auch andere Lebensmittelinhaltsstoffe, z. B. Kohlenhydrate, beteiligt sein.

8.3.2 Proteine

Proteine

Proteine (engl. **proteins**, dtsh. umgangssprachlich auch als „Eiweiß“ oder Eiweißstoffe bezeichnet) sind Makromoleküle und gehören zu den Grundbausteinen aller Zellen.

Sie verleihen der Zelle Struktur und können als molekulare „Maschinen“ Stoffe transportieren (Transporter), Ionen pumpen (Ionenpumpen), chemische Reaktionen katalysieren (Enzyme), Signalstoffe erkennen (Rezeptoren) oder körperfremde Strukturen binden (Antikörper). Die Seitenketten der Aminosäuren sind im Wesentlichen für die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen bei Proteinen verantwortlich. Aus der Gesamtheit der Wechselwirkungen ergeben sich die Eigenschaften der Proteine.

Ein Protein kann aus mehreren tausend Aminosäuren aufgebaut sein und relativ komplexe Strukturen aufweisen. Die molekulare Masse wird in der Regel in Kilo-Dalton (kDa) angegeben. Ebenso wie in den Peptiden sind in den Proteinen die Aminosäuren peptidartig miteinander verknüpft, so dass folgendes Bauschema vorliegt (■ Abb. 8.9).

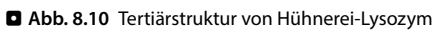
Diese Formel in ■ Abb. 8.9 allein vermag die Vielfältigkeit von Proteinstrukturen nicht zu erklären. Es sind indes die Seitengruppen R, die hier entscheidend sind und deren Reihenfolge in der Kette (**Sequenz**) die Eigenschaften eines Proteins prägen, indem sie ihm spezielle, energetisch bevorzugte Raumstrukturen aufzwingen, die durch verschiedene Bindungstypen stabilisiert werden. Auch wenn die Auswahl von 20 „physiologischen“ Aminosäuren hierfür auf den ersten Blick gering erscheinen mag, so zeigt doch die Varianzrechnung die Vielzahl von Aufbaumöglichkeiten (vgl. hierzu ► Abschn. 8.3.1). So gibt es für den Aufbau eines aus 100 Aminosäuren zusammengesetzten Polypeptids 20^{100} verschiedene Bausteinfolgen! Was daraus entsteht, sind vielfältig gewundene, gedrehte oder geknickte Moleküle, die sich zusätzlich zu größeren Einheiten zusammenlagern können, so dass zur Beschreibung einer räumlichen Molekülstruktur (**Konformation**) mehrere Strukturaussagen beitragen müssen.

Die Beschreibung der Struktur eines Proteins erfolgt danach hierarchisch in vier Stufen:

1. Die **Primärstruktur** beschreibt die sog. „**Sequenz**“, d.h. die Folge, in der die Aminosäure-Bausteine hintereinander angeordnet sind. Dabei wird die Aminosäure mit freier α -Amino-Gruppe als „N-terminale“, die mit freier Carboxyl-Gruppe als „C-terminale“ Aminosäure bezeichnet. Bei der Beschreibung von Aminosäure-Sequenzen werden die Aminosäuren vom N-terminalen Ende her in der Kurzschreibweise aufgezählt. Glutathion ist z. B. γ -Glutamylcysteinylglycine; Kurzform: γ -Glu-Cys-Gly.
2. Die **Sekundärstruktur** drückt Raumstrukturen aus, die sich aus den kettenförmig angeordneten Aminosäure-Sequenzen dadurch ausbilden, dass räumlich günstig zueinander stehende funktionelle Gruppen der Aminosäuren durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zusätzlich miteinander verbunden werden (■ Abb. 8.11a). So bilden sich u. a. spiralförmige Anordnungen (α -Helix mit 3,6 Aminosäure-Resten pro Windung) oder Faltblattstrukturen aus.
3. Die **Tertiärstruktur** folgt aus der Stabilisierung von Molekülknäueln durch Neben- und Hauptvalenzbindungen zwischen Einzelgliedern des Moleküls. So enthält das aus 129 Aminosäuren aufgebaute Hühnerei-**Lysozym** durchaus auch Spiralstrukturen, die dennoch eine Knäuelbildung nicht verhindern. Das Knäuel ist durch Cystin-Brücken an den Positionen $6 \rightarrow 127$, $30 \rightarrow 115$, $64 \rightarrow 80$ und $76 \rightarrow 94$ mehr oder minder stark fixiert (■ Abb. 8.10).
4. **Quartärstrukturen** liegen dann vor, wenn Proteine nicht aus einem einzigen Proteinmolekül, sondern aus einer Aneinanderlagerung mehrerer Einheiten bestehen. Da nicht zu erwarten ist, dass Proteinketten mit Molekulargewichten über 100.000 kDa thermodynamisch stabil sind, muss bei Proteinen mit hohen Molekulargewichten mit mehreren, durch Nebenvalenzen aneinandergebundenen Einzelketten gerechnet werden. Tatsächlich setzen sich aber schon Proteine erheblich niedrigerer Molekulargewichte aus mehreren Einzelmolekülen zusammen. So besteht **Lactoglobulin** ($M = 35,4$ kDa) aus zwei definierten Untereinheiten, und im **Hämoglobin** ($M = 64$ kDa) finden wir vier definierte Polypeptid-Ketten, die durch Nebenvalenzbindungen zusammengehalten werden.

Die wichtigsten Nebenvalenzbindungen, die solche Konformationen fixieren, sind in ■ Abb. 8.11 schematisch dargestellt. Unter ihnen dürfte das Vorkommen von Wasserstoffbrücken-Bindungen und ionischen Bindungen am meisten einleuchten. Vor allem Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen CO- und NH-Gruppen bei Vorliegen der sterischen Voraussetzungen aus und sind nicht zuletzt für die Ausbildung von Sekundärstrukturen verantwortlich.

Den größten Beitrag zur Stabilisierung der Protein-Konformationen scheint jedoch die hydrophobe Bindung zu leisten, da in den meisten Proteinen etwa 30–50 % der Aminosäuren apolare Seitenketten besitzen. Dabei erweist sich eine Konformation als umso stabiler, je mehr apolare Seitenketten miteinander in Berührung kommen, um sog. **hydrophobe Micel-**

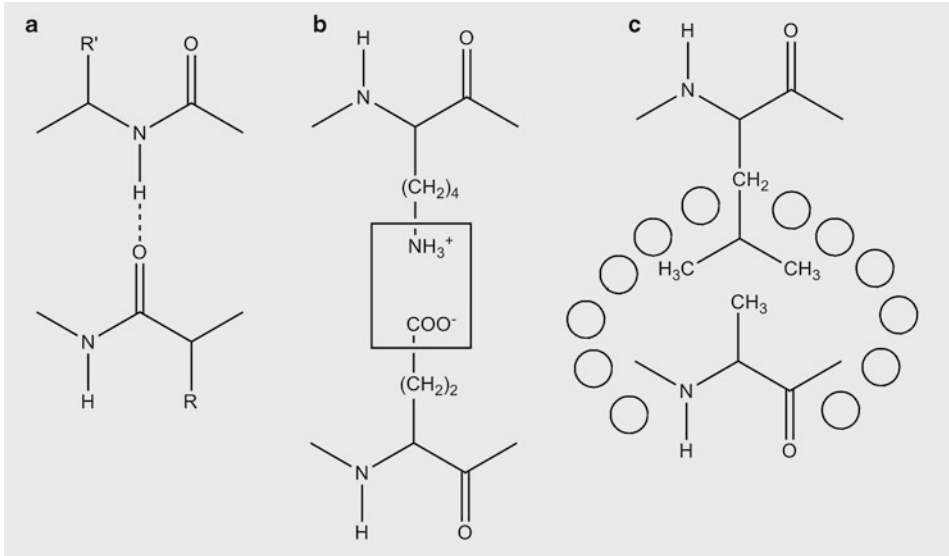


Daher ist das Ordnungsprinzip eines Proteinmoleküls zum großen Teil durch den Aufbau der Seitenketten R im Zusammenhang mit dem umgebenden Lösungsmittel zu verstehen, dessen Polarität für die Bindungsstärke wesentlich ist. Gerade das in Protein reichlich enthaltene Wasser, das ohnehin zu Clusterbildungen neigt, leistet somit einen wichtigen Beitrag zur Stabilität der Konformation.

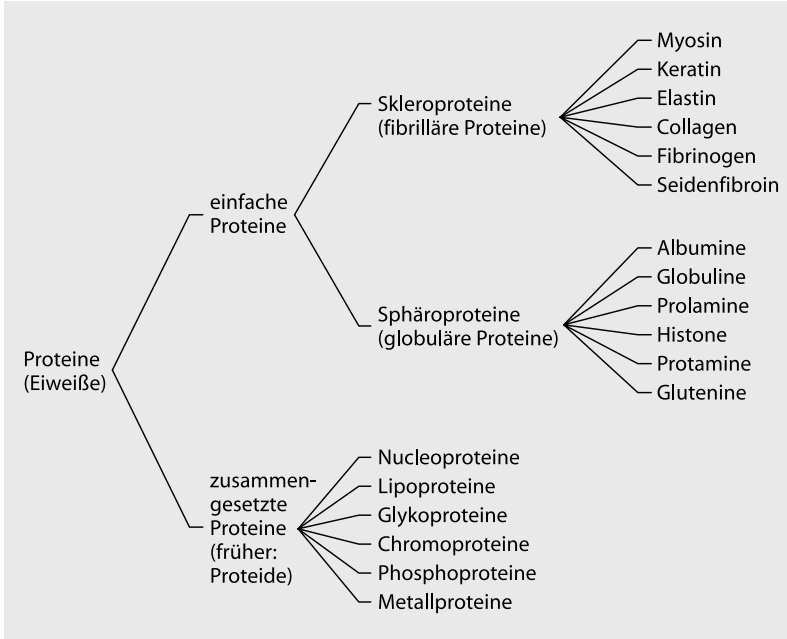
Funktion der Proteine

8.4 Sphäroproteine

Späroproteine sind Proteine mit mehr oder weniger ausgebildeten kugelförmigen Tertiärstrukturen. Ihre Untergruppen beziehen sich dabei auf unterschiedliches Löslichkeitsverhalten, welches nicht zuletzt auf das Verhältnis zwischen polaren und unpolaren Strukturelementen



■ **Abb. 8.11** Schematische Darstellung von Nebervalenzbindungen. **a** Wasserstoffbrücken-Bindung, **b** Ionische Bindung zwischen einem Glutaminsäure- und Lysin-Rest zweier Peptidketten-Fragmente, **c** Fixierung zweier Peptidketten-Fragmente zwischen einem Leucin- und Alanin-Rest. Die Kreise sollen Cluster aus Wassermolekülen symbolisieren



■ **Abb. 8.12** Einteilung Proteine. (Quelle: Matissek et al. 2014)

Tab. 8.5 Isoelektrischer Punkt von Proteinen

Protein	Isoelektrischer Punkt
Eieralbumin	4,8–4,9
Serumalbumin	4,3–4,9
Gelatine (Kälberhaut)	4,8
α -Casein (Kuhmilch)	4,0
β -Casein (Kuhmilch)	4,5
Globin (Mensch)	7,5
Albumin (Gerste)	5,8
Gliadin (Weizen)	6,5
Edestin (Hanf)	5,5–6,0
Insulin (Rind)	5,3–5,4
Trypsin (Rind)	5,0–8,0
Urease (Jackbohne)	5,0
Peroxidase (Meerrettich)	7,2
Quelle: Schormüller (1974)	

im Molekül zurückgehen dürfte. Vor allem zeigt es sich, dass die Löslichkeit immer dann am größten ist, wenn Salzbildungen eintreten können, während sie im Isoelektrischen Punkt, wenn das Molekül gleich viele positive und negative Ladungen besitzt (also im elektrischen Feld nicht wandern würde), ein Minimum durchläuft. Zum Ausfällen eines Proteins wird der pH-Wert der Lösung auf den Isoelektrischen Punkt eingestellt. Bei diesem pH weisen Proteine dann auch ihre größte Stabilität auf (■ Tab. 8.5).

8.5 Skleroproteine

Im Gegensatz zu den Sphäroproteinen besitzen **Skleroproteine** Faserstruktur, die sie zum Aufbau von Gerüstsubstanz befähigt. Aufgrund ihrer starken zwischenmolekularen Bindungen sind sie in Wasser unlöslich. Zu ihnen gehören u. a. das **Keratin** der Haare und der Hornsubstanz, die Proteine hoher Molekularmassen darstellen. Ihr hoher Cystin-Gehalt deutet auf häufig anzutreffende Schwefel-Brücken hin. Sie widerstehen meistens auch proteinspaltenden Enzymen und besitzen daher keinen Nährwert. Im **Seidenfibroin** liegen antiparallele Faltblattstrukturen vor, während sich die Fibrillen des Haares aus drei gegenseitig verdrehten α -Helices aufbauen (Tripelhelix).

Kollagen finden wir in Haut, Knorpel und Bindegewebe. Es enthält zu etwa 12% die Aminosäure **Hydroxyprolin**, deren Nachweis in Fleischwaren somit Schlüsse auf verwendete Bindegewebssubstanz erlaubt. Durch Quellen von Kollagen mit heißem Wasser oder verdünnter Salzsäure wird **Gelatine** gewonnen. Auch im Kollagen konnten Tripelhelix-Strukturen nachgewiesen werden.

Elastin, der Bestandteil elastischer Fasern in den Sehnen, stellt eine geknäuelte Polypeptid-Kette dar. Es kann im Gegensatz zu Kollagen nicht zu Gelatine verarbeitet werden.

Muskelprotein besteht zu über 30 % aus Myosinfilamenten. Ihnen liegt das fibrilläre Protein **Myosin** zugrunde, das eine molekulare Masse von etwa 500 kDa besitzt und das aus zwei identischen, „schweren“ Ketten (molekulare Masse etwa 200 kDa) und zwei „leichten“ Ketten ($M = 16$ kDa und 23 kDa) zusammengesetzt ist. Etwa die Hälfte jeder schweren Kette kann sich vom Carboxylende her zu einer doppelten α -Helix aufrollen (Faseranteil), die restlichen 50 % jeder Kette formen sich an der N-terminalen Seite zusammen mit den beiden leichten Ketten zum „globulären Kopf“ des Moleküls. Mittels Detergentien lässt sich das Molekül in die erwähnten vier Ketten zerlegen. Ein Myosinmolekül ist etwa 130 nm lang.

Myosin besitzt in einer der leichten Ketten ATPase-Aktivität, kann also ATP zu ADP abbauen, womit die Energie für eine Muskelkontraktion gewonnen wird. Am Kopf kann sich Myosin mit polymerem **Actin** zum temporären **Actomyosin-Komplex** vereinigen. Im quergestreiften Muskel (► Abschn. 16.2.3) lagern sich jeweils 200–250 Myosinmoleküle zu etwa 10 nm starken, „dicken“ Filamenten zusammen. Die zwei dünnen Filamente bestehen aus Actin, **Troponin** und **Tropomyosin**. Dabei behindert das stäbchenförmige Troponin, das aus drei Polypeptiden ($M = 18; 23$ und 37 kDa) besteht, mögliche Wechselwirkungen zwischen Actin und Myosin. Troponin verliert allerdings in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen diese Eigenschaft, so dass es dann durch Actomyosin-Bildung zu einer Kontraktion kommt. Dies ist die Grundlage der Muskelarbeit. Die blockierende Wirkung des Troponins, die durch Abdeckung der Bindungsstelle am Actinmolekül entsteht, wird wahrscheinlich durch Konformationsänderung der stäbchenförmigen Moleküle in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen bewirkt.

8.6 Zusammengesetzte Proteine (Proteide)

Eine dritte große Gruppe sind die **zusammengesetzten Proteine (Proteide)**. Hier handelt es sich um Proteine, die in mehr oder weniger großen Konzentrationen auch nicht-eiweißartige Gruppen tragen. So enthält das **Hämoglobin** als **prothetische Gruppe** das rote Eisen-Porphyrin. Hämoglobin wird somit den **Chromoproteiden** zugerechnet.

Glycoproteide enthalten bis über 40 % Kohlenhydrat-Komponenten, an die das Protein O- bzw. N-glycosidisch gebunden ist. Solche Proteide finden sich u. a. in den Körperschleimen und auch das **Ovomucoid** des Eiklars gehört hierher.

Weitere wichtige Vertreter dieser Klasse sind **Lipoproteide**, **Metallproteide**, **Phosphoproteide** und nicht zuletzt die **Nucleoproteide**. Es sei darauf hingewiesen, dass auch Enzyme und einige Hormone eine Proteinmatrix besitzen, die eine entsprechend wirksame prothetische Gruppe gebunden enthalten.

8.7 Löslichkeit von Proteinen

Proteine können in ihrem Löslichkeitsverhalten stark differenzieren, wobei Überschneidungen mit der oben behandelten Einteilung möglich sind. So baut sich die Fleischfaser aus Myosin und Actin auf, die demnach zu den wasserunlöslichen Skleroproteinen zu zählen sind. Andererseits lösen sich beide in Salzlösungen mehr oder weniger auf und verhalten sich dann ähnlich wie Serumproteine.

Globuläres „G“-Actin hat in seiner kugelförmigen, monomeren Form eine molekulare Masse von 43 kDa, es ist normalerweise mit ATP oder ADP assoziiert. In K^+ - und Mg^{2+} -enthaltenden Salzlösungen polymerisiert G-Actin spontan in das filamentöse F-Actin. **Actinfilamente** sind polar aufgebaut, sie haben ein negativ geladenes, „spitzes“ und ein positiv geladenes „bär-

tiges“ Ende. Das Filamentwachstum findet an letzterem statt, die Energie hierfür wird aus der Hydrolyse von ATP erhalten. Actin kommt aber auch in Nichtmuskelzellen von Eukaryonten vor. Dabei können sie Fortbewegungen steuern, indem sie am negativen Ende schrumpfen und am positiven wachsen. Actin kann mit einer Reihe verschiedener Proteine interagieren, z. B. mit dem Myosin, womit die Muskelarbeit ausgelöst wird (► Abschn. 16.2.3).

Nach ihren Löslichkeiten (**Osborne-Fraktionierung**) wird unterschieden zwischen:

- Albuminen
- Globulinen
- Glutelinen
- Histonen
- Protaminen
- Prolaminen

Albumine kommen vorwiegend in tierischen Lebensmitteln (Milch, Ei) vor und zwar immer vergesellschaftet mit Globulinen. Sie besitzen als einzige Proteinstoffe die Eigenschaft, auch am Isoelektrischen Punkt wasserlöslich zu sein.

Globuline sind in 10%iger Kochsalzlösung und in verdünnten, wässrigen Alkalilösungen löslich. Sie sind wohl die am häufigsten anzutreffenden Proteine und kommen sowohl im Pflanzen- als auch im Tierreich vor.

Gluteline lösen sich aufgrund ihres hohen Glutaminsäure-Gehaltes nur in wässrigen Lösungen, sie kommen mit den alkohollöslichen **Prolaminen** zusammen im Weizenkleber vor.

Histone zeigen durch ihren hohen Anteil an Lysin und Arginin stark basische Reaktion. Sie kommen in fast allen Zellkernsubstanzen vor, wo sie an die Desoxyribonucleinsäuren gebunden sind. Löslich sind sie ebenso wie die **Protamine** in verdünnten wässrigen Säuren. Letztere besitzen nur molekulare Massen bis etwa 5 kDa und zeigen wegen hoher Arginin-Gehalte ebenfalls stark basische Reaktion.

8.8 Chemische Eigenschaften von Proteinen

Die Zugabe verdünnter Säuren oder Basen kann bereits zum Ausflocken führen, weil dadurch die Ladungsverteilung an Amino- bzw. Carboxyl-Gruppen verändert wird. Da kovalente Bindungen nicht angegriffen werden, sondern lediglich Eingriffe in die Nebenvalenzbindungen zu erwarten sind, ist die Veränderung der Löslichkeit offenbar nur die Folge einer anderen Konformation. Solche Vorgänge werden als **Denaturierung** bezeichnet, die z. B. auch zum Verlust biologischer Eigenschaften (Enzym- oder Hormonwirkung) führen kann.

Durch Säuren und Basen ausgelöste Denaturierungen sind häufig reversibel, d. h. durch Einstellen des ursprünglichen pH-Wertes kann das Protein seine native Form wieder zurückgewinnen. Irreversible Denaturierungen werden durch gewisse organische Lösungsmittel (z. B. Ethanol), durch Harnstoff und Guanidin-Lösungen sowie durch grenzflächenaktive Stoffe (Detergentien), wie **Dodecylsulfat**, ausgelöst. Ihnen allen ist der Angriff auf hydrophobe Bindungen gemeinsam, indem sie die Löslichkeit hydrophober Reste in Wasser erhöhen bzw. die Stabilität der Cluster-Strukturen des Wassers herabsetzen. Dabei tritt ein Übergang von der hoch geordneten Proteinkonformation in einen mehr oder weniger statistischen, ungeordneten Zustand ein, der nur selten in die native Form zurückgeführt werden kann. Stark denaturierend wirken auch extreme Kälte und vor allem Hitze, wobei nicht nur die Temperatur allein, sondern auch die Erhitzungszeit wesentliche Parameter darstellen.

Allgemein tritt Hitze-Denaturierung zwischen 60–80 °C ein, wobei die Proteine durchaus unterschiedliche Hitzestabilitäten besitzen, die nicht zuletzt die Folge ihres Aufbaues sind. So werden die Komponenten von Eiklar bei 60 °C verschieden schnell denaturiert, und in Milch ist **Casein** thermostabiler als **β -Lactoglobulin**. Grundsätzlich scheinen Proteine umso hitzeempfindlicher zu sein, je höher ihr Molekulargewicht ist und je mehr elektrische Ladungen sie tragen. In der Tat können Denaturierungstemperaturen durch Einstellen entsprechend günstiger pH-Werte nach oben verschoben werden, wie auch Salzzugaben gewisse Verschiebungen bewirken können.

Chemische Veränderungen der Proteinzusammensetzung treten bei diesen Temperaturen nur selten ein. Die Denaturierung äußert sich in veränderten physikalischen Eigenschaften, die sich nicht unwesentlich auf die Weiterverarbeitung der Produkte auswirken können (z. B. veränderte Beständigkeit von Eiklarschaum). Auch die Verdaulichkeit von Proteinen wird durch Denaturierung verändert, indem die statistische Knäuelbildung offenbar enzymresistente Bereiche schaffen kann. Die bessere Verdaulichkeit bestimmter Pflanzenproteine (z. B. Bohnenproteine) hängt zwar auch mit Denaturierungen zusammen, hier jedoch mit der Ausschaltung toxischer Wirkungen von blutgerinnenden bzw. enzyminhibierenden Proteinbestandteilen.

Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, etwa 120 °C, wie bei der Hitzesterilisierung, werden auch chemische Veränderungen deutlich, die sich im Verlust von Aminosäuren äußern. Besonders empfindlich sind die schwefelhaltigen Aminosäuren, die dann Schwefelwasserstoff oder seine Methyl-Homologen abspalten, die u. a. auch als Aromakomponenten vieler erhitzter proteinhaltiger Lebensmittel gefunden wurden. Sehr starken Abbau erleidet auch die Aminosäure Lysin, deren Amino-Gruppe in ϵ -Stellung aus dem Proteinverband herausragt und von reduzierenden Zuckern unter N-Glycosid-Bildung mit anschließender Amadori-Umlagerung angegriffen wird (■ Abb. 8.13).

Auf diese Weise wird beim Erhitzen von Milch oder von Milchpulver ein Teil des Lysins aus dem Casein an Milchzucker gebunden. Die entstandene Verbindung ist für die Verdauung nicht mehr verfügbar, obwohl das Lysin selbst nicht abgebaut ist. Der Körper verfügt aber über kein Enzym, das die Bindung zwischen der ϵ -Aminogruppe des Lysins und einer CH_2 -Gruppe des Zuckerrestes in der Amadori-Verbindung (► Abschn. 7.5) oder die von Isoeptidbindungen lösen könnte. Da Lysin zu den essenziellen Aminosäuren gehört, wird deshalb vor allem in Milchpulver für die Säuglingsernährung der Gehalt von **verfügbarem Lysin** ständig zu überwachen sein. Nach Säurehydrolyse von derartig verändertem Casein liegt das nicht mehr verfügbare Lysin in **Furososin** und **Pyridosin** gebunden vor, die sich mit dem Aminosäureanalysator gut nachweisen lassen.

Eine weitere Veränderung durch Hitzeeinwirkung ist die Knüpfung sog. **Isoeptid-Bindungen**. Während in nativen Proteinen ausschließlich die α -Amino-Gruppen für eine Verknüpfung herangezogen werden, können in der Hitze Umorientierungen eintreten, in die vornehmlich die Reste R von Asparagin bzw. Glutamin sowie Lysin eingeschaltet sind. Dabei scheinen in erster Linie Umamidierungen abzulaufen (**Lysino-Asparagin**).

In entsprechender Weise kann sich proteingebundenes Lysin mit gebundenem Serin bzw. Cystein zu **Lysino-Alanin** (■ Abb. 8.14) umsetzen, indem aus dem Letztgenannten bei Erhitzen oder alkalischer Behandlung Wasser bzw. Schwefelwasserstoff unter Hinterlassung eines gebundenen Dehydroalaninrestes austreten. Der Dehydroalaninrest reagiert dann analog unter Verkettung mit der ϵ -Aminogruppe des Lysins. Nach Proteinhydrolyse entsteht dann Lysino-Alanin. Diese Verbindung hat nach Verfütterung an Ratten zu einer Vergrößerung von Nierenzellen und -zellkernen geführt. Für den Menschen scheint Lysino-Alanin untoxisch zu sein. Dennoch wird die Festlegung von gesetzlichen Höchstwerten diskutiert (z. B. 300 mg Lysino-Alanin/kg Protein).

Abb. 8.13 Reaktion von Lactose mit Casein und Abbau des Reaktionsproduktes durch salzsaure Hydrolyse zu Furosin und Pyridosin

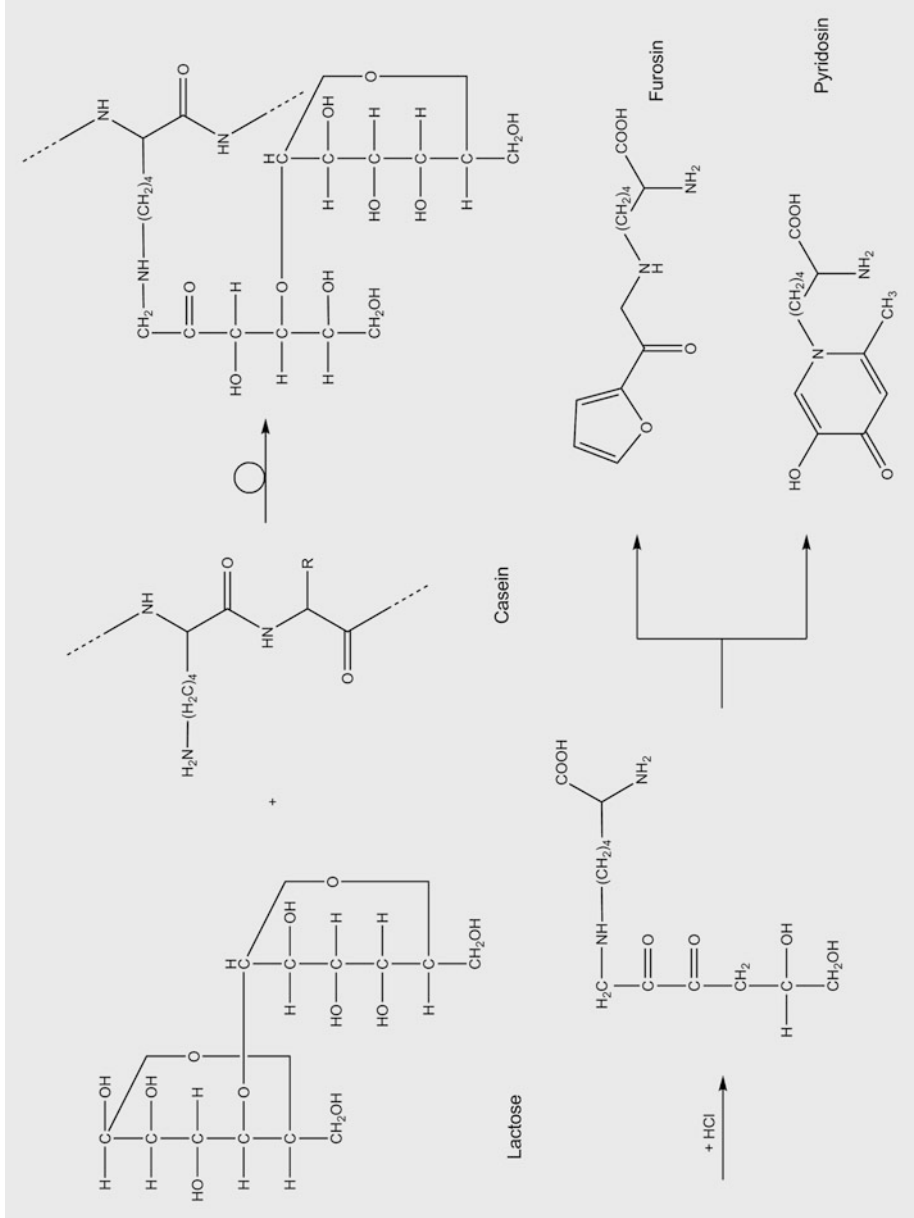
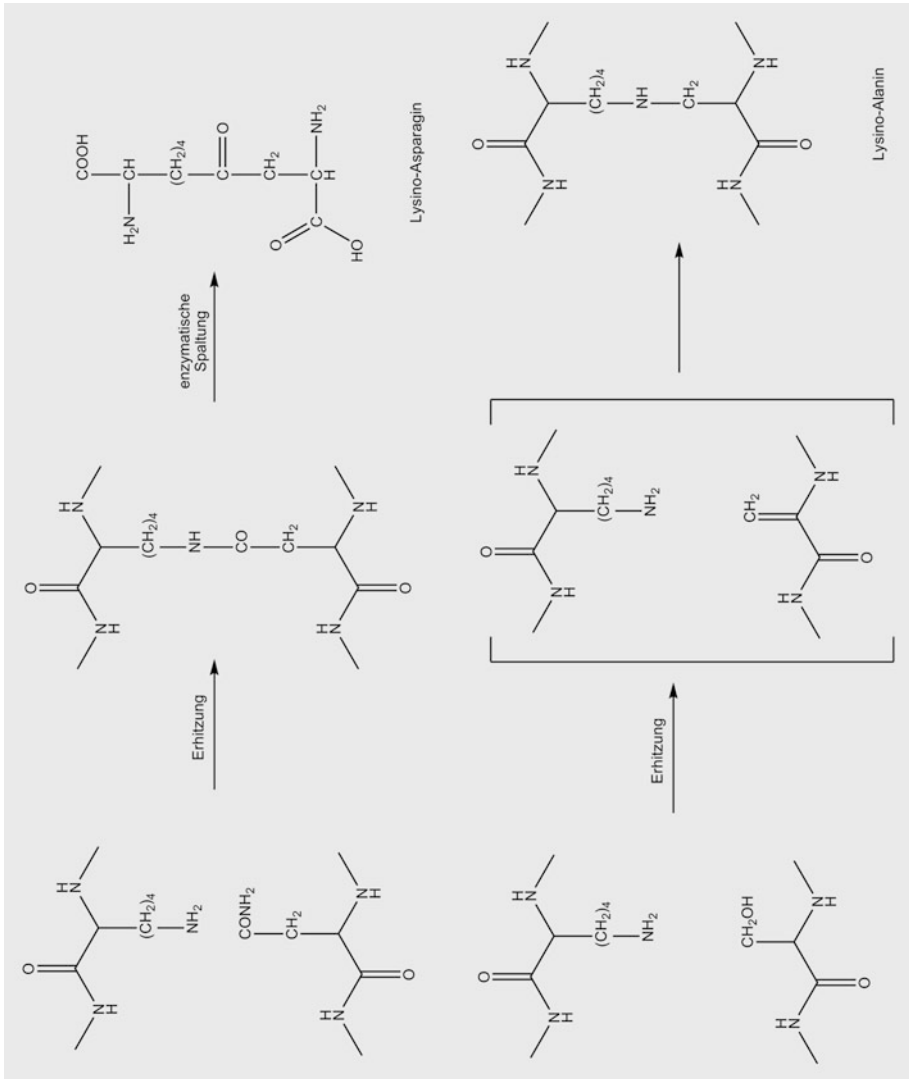
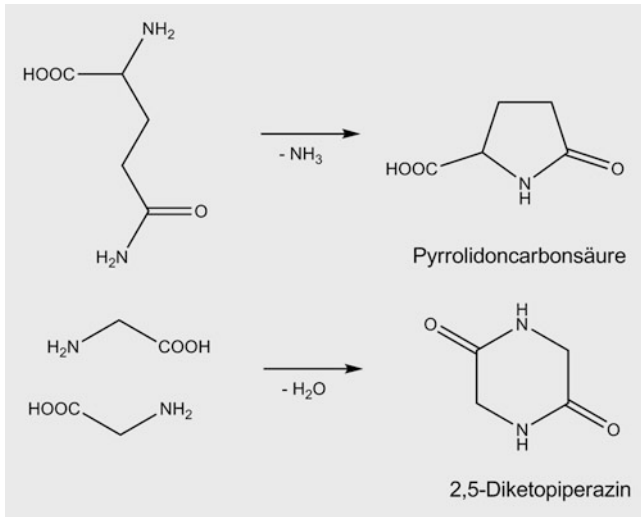


Abb. 8.14 Verknüpfung von proteingebundenem Lysin über seine ϵ -Aminogruppe mit gebundene Asparagin bzw. Serin. Nach Proteinverdauung werden Lysino-Asparagin bzw. Lysino-Alanin freigesetzt, während die neue, kovalente Bindung zur ϵ -Aminogruppe des Lysins enzymatisch nicht gespalten wird





■ **Abb. 8.15** Bildung von Pyrrolidoncarbonsäure aus Glutamin und von Diketopiperazin aus zwei Molekülen Glycin

8

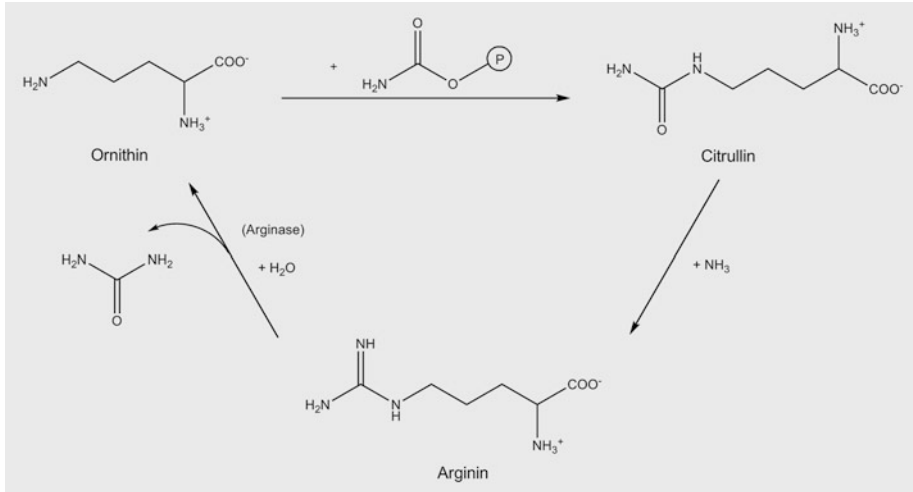
Lysino-Alanin tritt besonders in hitze- und alkalibehandelterm Sojaprotein, mit Alkali aufgeschlossenen Casein und in Schaumproteinen aus Milch und pflanzlichen Proteinen in Mengen von etwa 2000 mg/kg und darüber auf. Lysino-Alanin gilt heute als Leitsubstanz für Proteinschädigung.

Weitere Erhitzungsindikatoren sind **Pyrrolidoncarbonsäure**, die beim Erhitzen von Glutaminsäure entsteht und **2,5-Diketopiperazine**, die unter Ringbildung aus zwei Aminosäuremolekülen entstehen (■ Abb. 8.15). Diketopiperazine kommen in geröstetem Kakao vor.

8.9 Abbau von Proteinen

Mit Säuren und Laugen werden Proteine – auch Faserproteine – in ihre Aminosäure-Bausteine zerlegt. Über eine anschließende Aminosäure-Analyse, die in sog. **Aminosäureanalysatoren** bzw. speziell eingestellten Hochleistungs-Flüssigchromatographen (HPLC) automatisch abläuft, können Informationen über die Zusammensetzung von Proteinproben erhalten werden. Ein solches „**Aminogramm**“ kann z. B. wichtig sein, wenn die biologische Wertigkeit einer Probe ermittelt werden soll. Zur quantitativen Bestimmung von Protein in Lebensmitteln („**Rohprotein**“) hat sich dagegen seit langem die Umrechnung des nach **Kjeldahl** bestimmten Stickstoff-Gehaltes bewährt. Da hierbei auch andere stickstoffhaltige Verbindungen erfasst werden, existieren für jedes Lebensmittel spezielle Umrechnungsfaktoren. Sie liegen in der Norm zwischen 5,55 (für Gelatine) und 6,38 (Milchprotein). Meist wird der Wert für Fleischprotein = 6,25 zugrunde gelegt, der einem Proteinstickstoff-Gehalt von 16 % entspricht.

Auch durch Enzyme sind Proteine in ihre Bausteine spaltbar. Diese weit in der Natur verbreiteten Enzyme weisen zum Unterschied von Amylasen keine Strukturspezifität auf, sondern sind mehr oder weniger bindungsspezifisch, d. h. sie spalten spezielle Bindungen in jedem Protein (Ausnahme: Skleroproteine). Bei den protein-spaltenden Enzymen, den **Proteasen**, wird unterschieden zwischen Endo- und Exo-Peptidasen. Während erstere spezielle Bindungen im Inneren des Protein-Moleküls spalten, greifen Exopeptidasen am Ende der Kette an (► Abschn. 5.6.3.3). Die wichtigsten Proteasen für die **Proteinverdauung** im Säugetierkörper sind **Pepsin**, **Trypsin** und **Chymotrypsin**. Die freigesetzten Aminosäuren werden dann resorbiert und durch Desaminierungsreaktionen in Ketocarbonsäuren umgewandelt. Auch hier spielen Pyridoxalphosphat sowie



■ Abb. 8.16 Schematische Darstellung des Harnstoff-Cycluses

Oxalessigsäure (s. a. Asparaginsäure) und Ketoglutarinsäure (s. Glutaminsäure) eine wichtige Rolle. Von hier wird Ammoniak als Carbamylphosphat auf **Ornithin** übertragen, wobei **Citrullin** entsteht.

Nach Übertragung eines weiteren NH₃-Restes auf dem Wege einer Transaminierung entsteht **Arginin**, dessen Guanidino-Gruppe durch Arginase hydrolytisch gespalten wird, wobei Harnstoff unter Lieferung von Ornithin abgespalten wird, das wiederum ein Teil des **Harnstoff-Cycluses** ist (■ Abb. 8.16).

8.10 Prionen

Der Begriff der **Prionen** entwickelte sich in Zusammenhang mit der Suche nach dem Erreger der „**Bovine Spongiforme Encephalopathie**“, der Rinderseuche BSE in Großbritannien (► Abschn. 16.2.1). Er wurde von Prusiner (Prusiner 1982, 1991) geprägt und stellt eine Abkürzung für „proteinhaltiges infektiöses Agens“ dar. Dabei handelt es sich offensichtlich um ein in jedem Organismus vorkommendes, celluläres Protein P_C mit einer molekularen Masse von 33–35 kDa, das allerdings auch in einer infektiösen Form mit sechsfacher molekularer Masse vorkommen kann.

Trifft nun die infektiöse Form P_{SCR}, wie sie als Auslöser der **Scrapie-Krankheit** bei Schaf und Ziege isoliert wurde, auf die harmlose celluläre Form, so wird letztere in einer kaskadenförmigen Reaktion in die infektiöse Form P_{SCR} umgewandelt. Diese Form tritt als absolut unlösliches, stäbchenförmiges Aggregat auf, während das celluläre Protein P_C in Plasma löslich ist. Die Aggregate P_{SCR} sind darüber hinaus thermisch außerordentlich stabil, sie erfordern zu ihrer Denaturierung ein mindestens vierstündiges Erhitzen auf 134 °C. Im Gehirn abgelagert führen sie zu Schäden an den Neuronen mit den bekannten Folgen.

8.11 Profiline

Profiline sind spezielle Proteine mit molekularen Massen von 12–15 kDa (entsprechend 124–153 Aminosäuren), deren Prototyp erstmals in Kalbsmilz gefunden wurde, die aber darüber

hinaus fast überall in eukaryontischen Zellen vorkommen (Alberts et al. 1994). Ihre Bedeutung liegt in ihrer Fähigkeit, an bestimmte Proteine (z. B. Poly-L-Prolin) gebunden zu werden. Vor allem muss ihre Bindung an Actin erwähnt werden, welches sie somit maskieren und womit Profilin regulierend in die Actinpolymerisation speziell in Nichtmuskelzellen eingreifen. In diesen Zellen besteht das Protein bis zu 50 % aus Actin (monomeres G-Actin und polymeres F-Actin), das hier u. a. die Plasmaströmung steuert. Vor allem aber sind Profilin als weit verbreitete **Pflanzenallergene** interessant.

Nachdem zuerst in Sellerie ein Profilin gefunden wurde, konnten inzwischen in vielen Lebensmitteln (Apfel, Birne, Lychee, Haselnuss, Karotte, Kartoffel, Tomate) Profilin mit 15 kDa molekularer Masse nachgewiesen werden. Pflanzenproteine scheinen recht ähnliche Sekundär- und Tertiärstrukturen zu besitzen, obwohl die Ähnlichkeiten, die sich vor allem in Kreuzreaktionen äußern, auf relativ wenige Aminosäure-Identitäten zurückzuführen sind. Weitere Profilin kommen in Birken- und Gräserpollen vor. Etwa 10 % der Birkenpollen-Allergiker besitzen spezielle Antikörper gegen das darin vorkommende Profilin, das somit als Allergen die Freisetzung von **Histamin** stimulieren kann.

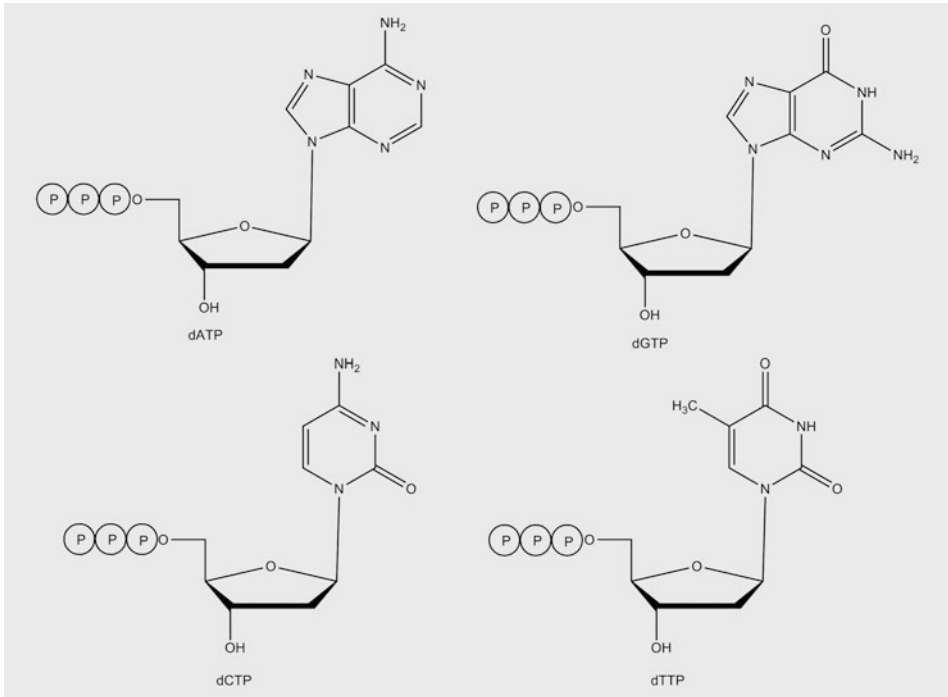
Die bisher bekannten Profilin zeigen isoelektrische Punkte sowohl im Sauren als auch im Basischen. Sie besitzen bei aller Unterschiedlichkeit der Sequenz dennoch hochkonservierte Bereiche, die bei der Ligandenbindung aktiv sind. Zum Beispiel lagern sich im Komplex von Profilin mit β -Actin jeweils zwei Bereiche aneinander, von denen einer aus 21 Aminosäure-Resten des Profilins durch ionische, polare und hydrophobe Wechselwirkungen sowie durch Wasserstoffbrücken an das Actin gebunden ist. Die sich hieraus ergebende Kontaktfläche von etwa 2000 Å liegt in einer Größenordnung, wie man sie bei Antigen-Antikörperreaktionen und Protease-Inhibitorkontakten findet.

8.12 Nucleinsäuren

Nucleinsäuren (engl. **nucleic acids**) zählen wie die Proteine zu den Makromolekülen, die aus einzelnen Bausteinen, allerdings nicht aus den Aminosäuren, sondern aus den Nucleotiden, aufgebaut sind. **Desoxyribonucleinsäure** (DNS oder engl. **desoxyribonucleic acid**, **DNA**) ist der Hauptspeicher der Zellen für genetische Information. Die DNA besteht aus zwei gegenläufigen Ketten kovalent verknüpfter Nucleotide. Jedes Nucleotid enthält einen Zucker, die Desoxyribose, eine Phosphorylgruppe und je eine der vier Basen **Adenin** (A), **Thymin** (T), **Guanin** (G) oder **Cytosin** (C) (■ Abb. 8.17, dargestellt sind die Triphosphate).

Die Speicherung der genetischen Information beruht in einer spezifischen Abfolge dieser Basen (Sequenz). Jeweils drei Nucleotide (**Codon**, **Basentriplett**) definieren dabei eine Aminosäure. Gene sind aus vielen Codons aufgebaut und enthalten somit die „Baupläne“ für Proteine. Jede Base der DNA ist mit einer komplementären Base des gegenüberliegenden Stranges über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Diese Bindungen können sinnvoll nur zwischen den Basen A und T bzw. G und C ausgebildet werden.

Seit Jahrtausenden werden Pflanzen durch Züchtung an menschliche Bedürfnisse angepasst. Während der letzten zwei Jahrzehnte wird versucht, mit Hilfe moderner molekularbiologischer Methoden, auch als **Gentechnologie** bekannt, diese Selektionsvorgänge zu beschleunigen. Die gentechnologische Einführung von Eigenschaften bzw. deren Kombination mit vorhandenen Eigenschaften ist bereits in weiten Bereichen der menschlichen und tierischen Ernährung verbreitet. Als erste gentechnisch veränderte Pflanze (gentechnisch veränderter Organismus, GVO, engl. genetic modified organism, GMO) erhielt in den USA im Jahr 1994 die **FlavrSavr®-Tomate**



■ Abb. 8.17 Desoxyribonucleotide

eine Zulassung zum Anbau und zur Vermarktung als Lebensmittel. Der Nachweis gentechnischer Veränderungen an Pflanzen, Tieren oder Mikroorganismen kann am einfachsten mit Hilfe molekularbiologischer Verfahren (PCR) erfolgen (s. Lehrbücher der Lebensmittelanalytik, z. B. Matissek et al. 2014).

8.13 Biogene Amine

Auch Bakterien greifen Proteine mit Hilfe ihrer Proteasen an. Die freigesetzten Aminosäure-Bausteine können unter Decarboxylierung in entsprechende Amin-Körper zerlegt werden, die wegen ihrer physiologischen Wirksamkeit auch **biogene Amine** heißen. Biogene Amine sind in der Natur weit verbreitet. Die wichtigsten sind in ■ Tab. 8.6 zusammengestellt, die Chemie ihrer Entstehung wird am Beispiel des **Histamins** gezeigt (■ Abb. 8.18). Einige biogene Amine werden auch als unerwünschte Stoffe eingestuft (s. hierzu ► Abschn. 11.4.2).

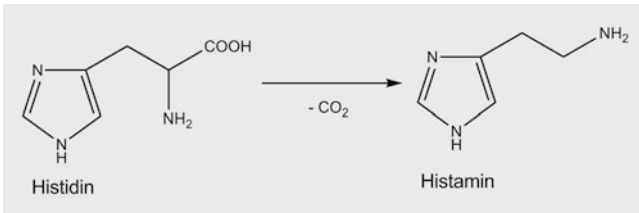
Biogene Amine dienen in der Natur auch zum Aufbau von Naturstoffen, z. B. das Cysteamin im Coenzym A. Auch in Pflanzenteilen, z. B. in Samenkeimlingen, wurden biogene Amine nachgewiesen.

In Lebensmitteln gibt es für ihre Entstehung zwei Ursachen:

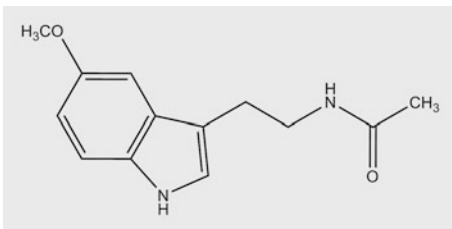
- Zersetzung von Protein, z. B. in Fleisch oder Fisch (► Abschn. 11.4.2)
- mikrobielle Reaktionen bei ihrer Herstellung, z. B. bei der Bereitung von Sauerkraut, der alkoholischen Gärung und der Reifung von Käse

■ Tab. 8.6 Bildung und Vorkommen wichtiger biogener Amine

Aminosäure	Biogenes Amin	Vorkommen
Histidin	Histamin	Tierisches Gewebe, Spinat
Lysin	Cadaverin	Verdorbenes Fleisch
Ornithin	Putrescin	Verdorbenes Fleisch
Arginin	Agmatin	Käse
Serin	Ethanolamin	Phosphatide
Cystein	Cysteamin	Coenzym A
Asparaginsäure	β -Alanin	Coenzym A
Tyrosin	Tyramin	Cheddarkäse, Heringskonserven
Phenylalanin	Phenylethylamin	Bittermandelöl



■ Abb. 8.18 Reaktion von Histidin zu Histamin



■ Abb. 8.19 Melatonin

Nach Aufnahme mit der Nahrung werden biogene Amine normalerweise im Darm durch die **Monoaminoxidase** abgebaut und damit ihrer physiologischen Wirkung beraubt. Einige Arzneimittel, die als Monoaminoxidase-Hemmer wirken, haben bei gleichzeitigem Verzehr von biogenen Aminen (z. B. in Schimmelpilzkäsen) zu ersten gesundheitlichen Komplikationen geführt. Daneben sind in den vergangenen Jahren Erkrankungen nach Genuss von Thunfisch-Konserven mit höheren Histamin-Gehalten bekannt geworden.

Melatonin (N-Acetylserotonin; ■ Abb. 8.19) gehört formal zu den biogenen Aminen. Es ist ein Gewebshormon, welches z. B. in der Zirbeldrüse von Wirbeltieren vorkommt und das bei Tieren die sogenannte „biologische Uhr“ regelt. Diese Substanz wurde als lebensverlängernd diskutiert, um in sogenannten functional foods eingesetzt zu werden.

Literatur

- Alberts B, Bray D, Lewis L, Raff M, Roberts K, Waston JD (1994) Die Molekularbiologie der Zelle, 2. Aufl., VCH, Weinheim
- Matissek R et al. (2014) Lebensmittelanalytik, 5. Aufl., Springer, Berlin
- Prusiner SB (1982) Novel proteinaceous infections particles cause Scrapie. *Science* 216: 136–144
- Prusiner SB (1991) Molecular biology of prion diseases. *Science* 252:1515–1522
- Schormüller J (1974) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 2. Aufl., Springer, Heidelberg
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., med-pharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart
- Spegg H (1983) Ernährungslehre und Diätetik. Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart

Lebensmittelkonservierung

Reinhard Matissek

9.1 Einführung

„Frische“ – ein relativer Begriff

Die Bezeichnung „**frisch**“ kann sowohl als Zeitfaktor als auch als Qualitätsmerkmal, Güteeigenschaft und Angebotszustand verstanden werden, die mit dem Zeitfaktor (Zeitspanne) Hand in Hand gehen. Die Zeitspanne für die Bezeichnung „frisch“ kann große Unterschiede aufweisen. Frisch als zeitlicher Begriff („vor kurzer Zeit“ bzw. „nicht alt“) ist vage und kann einige Stunden: „frisches Brot“; einige Tage: „frisch gepflanzt“; einige Wochen: „frische Kartoffeln“ umfassen.

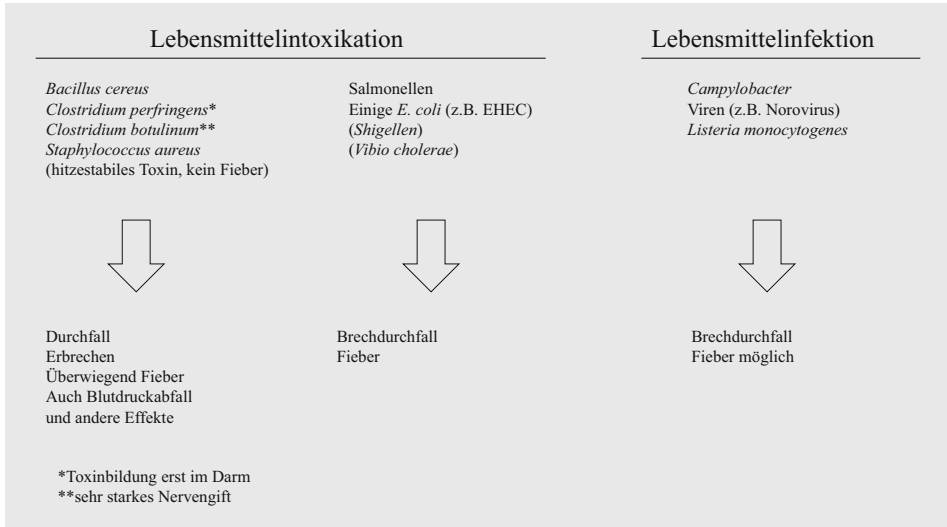
Die industrielle Herstellung unserer Lebensmittel bedingt zwangsläufig größere Zeitspannen für die Verteilung an den Endverbraucher. Darüber hinaus werden viele Lebensmittel auf Vorrat gehalten, so dass vorbeugenden Maßnahmen zu ihrer Haltbarmachung große Bedeutung zukommt. Eine wichtige Information für die Verbraucher ist das auf verpackten Lebensmitteln aufgedruckte **Mindesthaltbarkeitsdatum (MHD)**. Darüber hinaus werden die Lebensmittelhersteller vom Gesetzgeber zur **Eigenkontrolle** und zur lückenlosen Dokumentation ihrer Produktionsabläufe nach dem **HACCP-Konzept (Hazard Analysis of Critical Control Points)** verpflichtet. Das HACCP-Konzept stellt dabei ein Verfahren zur Gefahren(Risiko)analyse kritischer Kontrollpunkte ($\triangleq$ Lenkungspunkte, Beherrschungspunkte) dar. Berücksichtigt werden hierbei alle (mikro-)biologischen, chemischen und physikalischen Risiken für das zu erzeugende Lebensmittel, die die Gesundheit der Verbraucher unmittelbar gefährden können. Neben der Identifizierung möglicher Risiken und kritischer Kontrollpunkte (CCP's) sind kritische Sollwerte (Grenzwerte) und Korrektur- und Überwachungsmaßnahmen festzulegen und zu dokumentieren.

Lebensmittel fallen umso leichter einem Verderb anheim, je feiner verteilt sie vorliegen und je mehr Feuchtigkeit sie enthalten. So wird **Hackfleisch** sehr viel schneller von Bakterien angegriffen als ein unzerteiltes Stück Fleisch, so dass an den Hackfleisch-Verkauf besondere Anforderungen gestellt werden. Zum Beispiel darf Hackfleisch nicht im Freien feilgehalten werden und muss grundsätzlich am gleichen Tag weiterverarbeitet werden. Es gibt aber auch Hersteller, die aufgrund extremer Hygieneanstrengungen verpacktes Hackfleisch (unter Schutzgas) mit einem MHD von mehreren Tagen anbieten. Solch „haltbares“ Hackfleisch wird auch als „EU-Hackfleisch“ bezeichnet, da es standardisierte Betriebe mit EU-Zulassung herstellen.

Ideale Wachstumsbedingungen finden Mikroorganismen u. a. auch in Fleischbrühe und Milch, die dementsprechend schnell verderben. Qualitätseinbußen werden vor allem durch Hefen, Schimmelpilze und Bakterien hervorgerufen.

Hefen entwickeln sich besonders auf sauren und kohlenhydratehaltigen Medien. In der Natur finden sie sich vor allem auf Obst, so dass daraus hergestellte Produkte besonders gefährdet sind. Charakteristisch für Hefen ist die Fähigkeit, auch unter Luftabschluss wachsen zu können, wobei sie dann Gärungen hervorrufen. Einzelne Formen wachsen auch auf Lebensmitteln mit höheren Zuckerkonzentrationen (**osmotolerante** Hefen) bzw. auf salzhaltigen Medien (**halophile** Hefen, z. B. Kahlmhefen). Ihre Wachstumsoptima liegen bei 25 °C, aber auch höhere Temperaturen werden von ihnen ertragen.

Schimmelpilze sind weniger hitzeresistent als Hefen, außerdem fehlt ihnen die Fähigkeit zur Umstellung des Stoffwechsels unter anaeroben Bedingungen. Auch sie gedeihen bevorzugt auf kohlenhydrathaltigen Nährböden, doch treten sie auch auf proteinhaltigen Medien auf. Charakteristisch ist die Färbung ihrer Konidien und fadenförmigen Hyphen.



■ **Abb. 9.1** Gegenüberstellung von Lebensmittelintoxikationen und Lebensmittelinfektionen. (nach Aust 2001)

Einige Schimmelpilzarten bilden **Mykotoxine** (► Abschn. 11.4.4) und sind daher besonders gefährlich.

Unter den **Bakterien** beanspruchen die Angehörigen der Gattungen ***Bacillus*** und ***Clostridium*** wegen ihrer Fähigkeit zur Ausbildung weitgehend **hitzeresistenter Sporen** spezielle Aufmerksamkeit. Bakterien werden normalerweise aus Wasser, Boden und Luft übertragen.

Bakterien-Unterscheidung nach optimalen Wachstumstemperaturen

- psychrophile Bakterien („kälteliebend“) < 0–20 °C
- mesophile Bakterien 5–45 °C
- thermophile Bakterien („wärmeliebend“) 55 °C und höher

Werden pathogene Bakterien mit der Nahrung aufgenommen, kommt es zu **Infektionen**; werden Lebensmittel verzehrt, in denen bereits Toxine gebildet wurden, folgen **Intoxikationen**. In ■ Abb. 9.1 sind häufig lebensmittelassoziiert auftretende Erreger von Magen-Darm-Infektionen klassifiziert. Eine Unterscheidung in rein infektiöse und rein toxinbildende Erreger ist nicht immer möglich. Einige Toxine liegen bereits präformiert im Lebensmittel vor, während andere als integraler Bestandteil der Bakterienmembran erst im Darm oder unter physiologischen Bedingungen wirksam werden.

Weitaus am gefährlichsten ist das **Botulismus-Toxin** gebildet von *Clostridium botulinum*, von dem bereits 10 µg einen Menschen töten können. Da das Toxin ein Protein ist, kann es durch Kochen des Lebensmittels inaktiviert werden. Weitere gesundheitlich relevante Bakterien sind *Salmonellen*, *Staphylokokken*, *Clostridium perfringens*, enteropath. *Escherichia coli* und das Virus der infektiösen Hepatitis, die alle primär auf Lebensmitteln tierischer Herkunft gedeihen.

Seit ein paar Jahren werden blutig-wässrige Durchfälle ohne Fieber, aber mit möglichem Nierenversagen als Folge einer Aufnahme von **enterohämorrhagischen *Escherichia coli* (EHEC)** mit Lebensmitteln (Rindfleisch, Rohprodukte) oder durch Schmierinfektionen Mensch/Mensch beobachtet. Die Erreger sind offenbar von harmlosen *E. coli* durch Aufnahme spezieller Plasmide abgeleitet worden, die sie nun zur Bildung von **Verotoxinen** befähigen.

Auch die im Lebensmittel selbst enthaltenen Enzyme können Verderbnisreaktionen hervorrufen. So spalten **Lipasen** Fette, **Proteasen** Proteine und bilden **Decarboxylasen** biogene Amine. **Pektinasen** zersetzen die Stützlamellen von Früchten, so dass diese weich werden, und **Oxidasen** (Lipoxygenasen, Peroxidasen) bewirken durch Sauerstoff-Übertragung stoffliche Veränderungen, die sich primär als Aromaverluste oder als Fremdaromen („Off Flavour“) äußern. Schließlich bewirkt die **Maillard-Reaktion** durch chemische Umsetzung reduzierender Zucker mit Aminosäuren bzw. Proteinen die nicht-enzymatische Bräunung, in deren Verlauf ebenfalls Fehlverhalten entstehen können.

Gebräuchliche Konservierungsverfahren sind Erhitzen, z. B. Hitzesterilisation, Kühl Lagerung, Tiefgefrierlagerung, Trocknung sowie Salzen, Zuckern und Säuern. Außerdem können chemische Konservierungsstoffe eingesetzt werden, deren Anwendung zu deklarieren ist (► Abschn. 10.2). Sehr kontrovers diskutiert wird die Bestrahlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen (► Abschn. 9.8).

9.2 Hitzebehandlung von Lebensmitteln

Hefen, Schimmelpilze und vegetative Stadien von Bakterien sterben schon bei Temperaturen, die 10–15 °C über ihrem Aktivitätsoptimum liegen. In diesem Bereich bewirkt eine Erhöhung der Temperatur um 10 °C eine zehnmal so starke Abtötung von Mikroorganismen, während chemische Reaktionen (z. B. von Enzymen) gleichzeitig nur doppelt bis dreimal so schnell ablaufen (**Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel, RGT-Regel**). Jedes System, jeder Mikroorganismus hat indes sein eigenes Aktivierungsoptimum, das von der Gleichgewichtsfeuchte ebenso abhängig ist wie von der Temperatur. Um die Reaktionsgeschwindigkeiten chemischer, also auch enzymatischer Reaktionen zu beschreiben, wird der sog. **Q₁₀-Wert** angewendet. Er gibt für jedes System die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer um 10 K höheren Temperatur an.

Sterilisieren, Pasteurisieren

Sterilisieren: Temperaturen über 100 °C

Pasteurisieren: Temperaturen unter 100 °C

Es genügen meist Temperaturen unter 100 °C, um die meisten Mikroorganismen abzutöten (**Pasteurisieren**). Gleichzeitig werden die meisten Enzyme inaktiviert. **Bakterientoxine** werden bei Temperaturen von 100–120 °C mehr oder weniger vollständig abgebaut. So werden z. B. die gefürchteten **Botulismus-Toxine** bei mindestens 10 minütigem Erhitzen auf 100 °C bzw. sofort bei 120 °C inaktiviert.

Die Wärmeübertragung geschieht bei flüssigen Lebensmitteln vorzugsweise kontinuierlich in Plattenerhitzern, in denen die Wärme schnell und gut steuerbar auf das Lebensmittel übertragen werden kann. Nachgeschaltete Wärmeaustauscher können das Lebensmittel anschließend sofort wieder abkühlen.

Um **Sporenbildner** abzutöten, muss mindestens bis 120 °C erhitzt werden (**Sterilisieren**), was bei eingedosteten Konserven in speziellen **Druckautoklaven** geschieht. Hierzu werden die gefüllten und geschlossenen **Konservendosen** auf spezielle Kochwagen gestapelt, in den Autoklav eingefahren und bei Überdruck mit Wasserdampf behandelt, bis das Füllgut die vorgewählte

Temperatur angenommen hat. Eine Bewegung der Dosen während der Sterilisation wird in **Rotationsautoklaven** oder in kontinuierlich arbeitenden Geräten gewährleistet, in denen die Dosen über Druckschleusen in den Sterilisationsraum gelangen. Die **Ultrahocherhitzung** von Milch wird durch Dampf-injektion erreicht. Eine weitere Möglichkeit ist die fraktionierte Sterilisation (**Tyndallisieren**), bei der die Lebensmittel mehrfach sterilisiert werden, wobei Ruhezeiten zwischen den Erhitzungen jeweils ein Auskeimen der Sporen gewährleisten sollen. Grundlage der Hitzesterilisation ist die Denaturierung von Proteinen, die in Mikroorganismen ebenso wie im Lebensmittel abläuft. Daraus ist auch erklärbar, weshalb bei sauren Lebensmitteln eine Sterilisation schon bei niedrigen Temperaturen erreicht wird. Während Proteine in Lebensmitteln durch Erhitzen besser verdaulich werden und somit ihr Nährwert steigt, erleidet der Vitamin-Gehalt teilweise erhebliche Verluste (Vitamine A, B₁, B₂, Nicotinsäure, Pantothen-säure und Vitamin C).

Vollkonserven (Gemüse, Fleisch) sind sterilisiert und daher u. U. jahrelang haltbar. Hiervon müssen **Präserven** unterschieden werden, die nur pasteurisiert wurden und deren begrenzte Haltbarkeit kenntlich gemacht werden muss.

Ein besonders anschauliches Beispiel für die Problematik der **Hitzehaltbarmachung** ist Milch, die sowohl von ihrer Zusammensetzung als auch vom pH her einen außerordentlich günstigen Nährboden für Mikroorganismen darstellt. Andererseits erleidet sie sehr leicht Veränderung ihres Geschmacks und auch der in ihr enthaltenen Proteine, so dass viele Verfahren für ihre Haltbarmachung möglich sind:

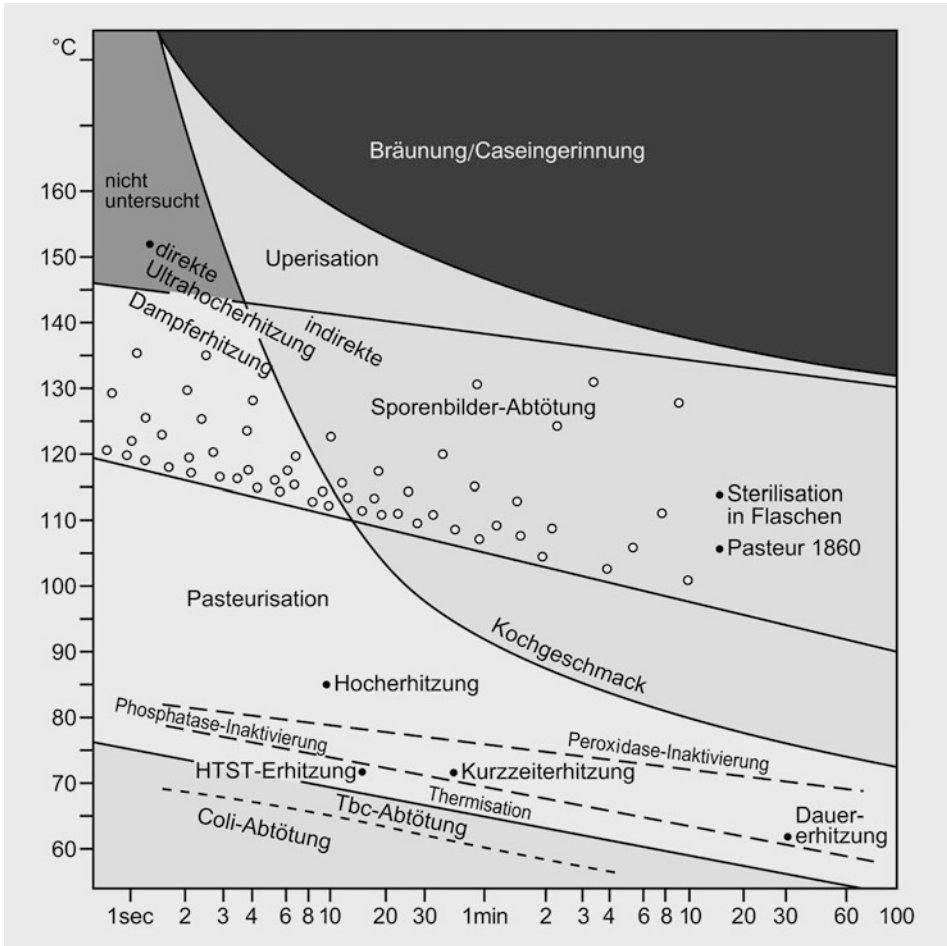
- **Kurzzeit-Erhitzung (HTST, High Temperature Short Time, Pasteurisierung):** auf 72–75 °C (etwa 30–40 s) → „Frischmilch traditionell hergestellt“.
- **Spezielle Kurzzeit-Erhitzung (Pasteurisierung):** „Direkt-Erhitzung“ auf 123–127 °C (etwa 1–5 s) oder „Mikrofiltration und Kurzzeitbehandlung in 2 Phasen“: Bei den kombinierten Verfahren wird die Milch zunächst entrahmt; es entstehen Magermilch und Rahm. Nach dem Separieren erhaltene Magermilch wird in einer Mikrofiltrationsanlage über keramische Membranen mit einem Porendurchmesser von 0,8–1,4 µm filtriert; es entsteht das sog. **Retenat** und das **Permeat**. Hierbei werden ~99,99 % der Sporen und vegetativen Keime aus der Milch abgetrennt. Retenat und Rahm werden hocherhitzt (123–127 °C, 1–5 s), mit dem Permeat zusammengeführt und anschließend auf die übliche Weise kurzzeiterhitzt (de Vrese, 2010) → sog. **ESL-Milch** (extended shelf life): „Frischmilch länger haltbar“
- **Hocherhitzung:** mind. 1 min auf 85 °C, dann Kühlung auf 5 °C
- **Ultrahocherhitzung: (UHT, Ultra High Temperature)** etwa 2–10 s auf 135–155 °C, dann Kühlung auf 5 °C → **H-Milch**
- **Sterilisierung:** 20–40 min auf 112–120 °C
- **Dauererhitzung:** mindestens 30 min auf 62–65 °C

Retenat, Permeat

Retenat ist der Teil der Flüssigkeit (hier Milch), der bei der Membranfiltration durch die Membran zurückgehalten wird.

Permeat ist der Teil der Flüssigkeit (hier Milch), der durch die Membran hindurch geht (permeiert).

Wie aus ■ Abb. 9.2 hervorgeht, erleidet die Milch mit zunehmender Hitzebeanspruchung einen zunehmend aufkommenden Kochgeschmack und Braunfärbung. Andererseits werden Keime



■ Abb. 9.2 Einfluss der Hitzebehandlung auf Milch (Erläuterungen s. Text)

umso gründlicher getötet, je länger das Lebensmittel erhitzt wird. In gleicher Weise werden Enzyme umso gründlicher inaktiviert, je länger und höher erhitzt wird.

Neuerdings wird versucht, auch Lebensmittel durch **Hochdruckeinwirkung** (100–1.000 MPa entsprechend ca. 1.000–10.000 bar) zu entkeimen. Dabei kann die Erhitzung reduziert werden, so dass der natürliche Geschmack erhalten bleibt und z. B. Vitamine geschont werden. Allerdings können hydrophobe Wechselwirkungen abgeschwächt und Wasserstoffbrücken stabilisiert werden, so dass Tertiär- und Quartärstrukturen z. B. von Enzymproteinen verändert werden. Wechselnde Drücke (Druckoszillationen) wirken gegen Bakteriensporen, die bei niedrigen Drücken auskeimen und bei höheren Drücken zerstört werden. Solch neuartige technologische Verfahren bedürfen der gründlichen Evaluierung hinsichtlich ihrer gesundheitlichen Unbedenklichkeit (novel foods).

9.3 Kühlagerung

Unter Kühlagerung wird die Aufbewahrung von Lebensmitteln bei Temperaturen von 0–6°C verstanden, wobei die optimalen Bedingungen für jedes Lebensmittel individuell einzustellen sind. Bei der Kühlagerung werden Mikroorganismen meist nicht getötet. Chemische und enzymatisch gesteuerte Reaktionen laufen weiter, jedoch so langsam, dass Lagerzeiten von mehreren Tagen bis zu mehreren Monaten ohne Qualitätseinbußen möglich werden. Neben Obst und Gemüse eignen sich vor allem Fleisch und Fette für die Kühlagerung, auch im Haushalt.

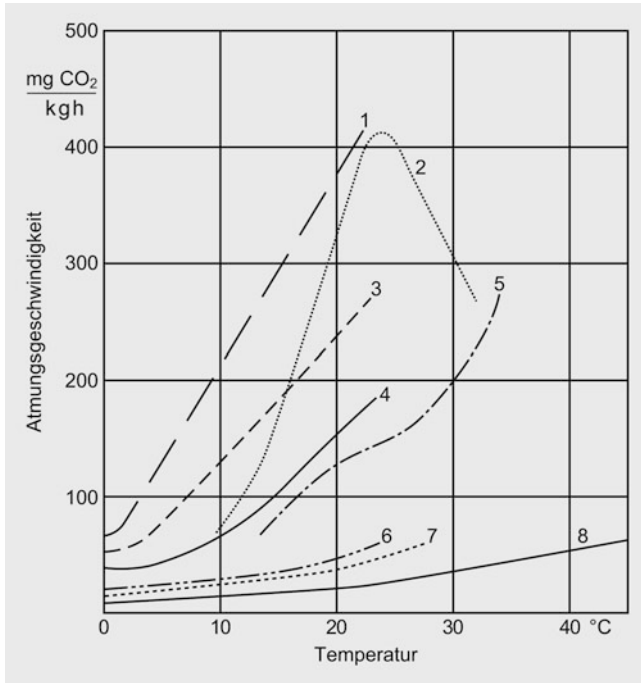
Während im Haushalt die Lebensmittel im Allgemeinen recht undifferenziert in den Kühlschrank gelegt werden, sind bei größeren Partien spezielle Überlegungen bezüglich Abkühlung und Lagerung notwendig, wenn keine Qualitätseinbußen eintreten sollen. So ist im Kühlraum selbst mit Änderungen von Temperatur und relativer Luftfeuchte zu rechnen, wenn die einzubringenden Lebensmittel nicht vorher abgekühlt werden. Hinzu kommen meist unerwünschte Feuchtigkeitsverluste im Lebensmittel bzw. Kondensationen von Wasser auf oder in dem Lebensmittel (letzteres z. B. bei Lebensmitteln, die in Polyethylenfolie verpackt wurden). Zum Abkühlen stückiger Güter werden die folgenden Verfahren angewandt:

- Abkühlung durch Luft hoher Strömungsgeschwindigkeit in speziellen Abkühlungstunneln, angewandt bei einigen Obst- und Gemüsearten (Erdbeeren, Blumenkohl) und Fleisch
- Evakuieren der gesamten Packung bei gleichzeitigem Abführen des verdampfenden Wassers, wobei die Abkühlung z. B. von Spinat oder Petersilie durch die dem Gut entzogene Verdampfungswärme erfolgt
- Kühlung durch Eiswasser z. B. bei Melonen, Spargel, Möhren und anderen Vegetabilien
- Kühlung durch Scherbeneis, hauptsächlich bei Fisch

Anschließend werden die Lebensmittel in speziellen Kühlräumen bei geeigneten Temperaturen aufbewahrt.

Dass die Kühlagerung für viele Lebensmittel spezielle Probleme beinhaltet, sei an einigen Beispielen demonstriert. So werden zur Fleischgewinnung Großtiere nach der Schlachtung in Hälften oder Vierteln geteilt, deren Abkühlung auf Temperaturen unter 5°C etwa 20 h dauert und Gewichtsverluste bis 2 % durch Feuchtigkeitsentzug bewirkt. Bei Luftgeschwindigkeiten von 1–2 m/s und niedrigen Temperaturen werden Abkühlzeit und Gewichtsverlust zwar auf die Hälfte reduziert, daneben kann aber die Qualität des Produktes leiden. Um eine optimale Zartheit des **Fleisches** zu erreichen, muss nämlich zunächst die **Totenstarre (*rigor mortis*)**, ► Abschn. 16.2.3 in vollem Maße eintreten, was bei 15–16°C bei Rindern 12–24 h, bei Schweinen 4–12 h und bei Lämmern etwa 10 h dauert. Während dieser Zeit erfolgt aber bei diesen Temperaturen das Mikroorganismenwachstum so schnell, dass anschließend längere Lagerzeiten unmöglich werden.

Bei einer unmittelbaren Abkühlung auf eine Kerntemperatur von etwa 7°C durch Behandeln mit Luft beim Gefrierpunkt, die den hygienischen Anforderungen entgegenkommen würde, werden indes die biochemischen Vorgänge des *rigor mortis* und damit der Fleischreifung unterbunden, so dass zähes Fleisch entsteht. Während also Fleisch für den unmittelbaren Verbrauch so behandelt wurde, dass die Schlachtkörper zunächst einige Stunden bei Raumtemperatur aufgehängt, dann in Vorkühlhallen auf 15–20°C abgekühlt, zerteilt und im Kühlraum bei 4°C und 75 % relativer Luftfeuchtigkeit der *rigor mortis* langsam ablaufen gelassen wird, müssen Frischfleischexporteure in fleischerzeugenden Ländern andere Methoden wählen. So wurde z. B. in Neuseeland eine Methode zum schnelleren Eintritt des *rigor mortis* entwickelt,

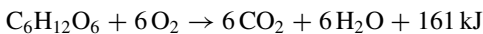


■ **Abb. 9.3** Atmungs-
geschwindigkeit einiger
Obst- und Gemüsearten,
abhängig von der Lagertem-
peratur. 1 Erbsen, 2 Avocados,
3 Spargel, 4 Bohnen, 5 Bananen,
6 Tomaten, 7 Salat, 8 Grapefruit.
Quelle: Heiss und Eichner (1984)

wobei die Rinder- und Hammelmuskeln unmittelbar nach dem Schlachten mit elektrischem Strom behandelt werden (90 s, 350 V Wechselspannung, 10 Hz), wodurch ein Teil des ATP und (das zu seiner Regeneration erforderliche) Glykogen abgebaut wird. Anschließend wird zerteilt und auf 0 °C abgekühlt.

Eier müssen vor der Kühllagerung in speziellen Vorkühlräumen auf Kühllhaustemperatur (0–1,5 °C, 85–90 % relativer Feuchte) gebracht werden, um die Bildung von Kondenswasser zu vermeiden. Ebenso ist bei der Auslagerung dafür zu sorgen, dass Schweißwasserbildung unterbleibt. Beide beeinträchtigen die Haltbarkeit. Während der Kühllagerung, die in eigens hierfür hergerichteten und gut desinfizierten Räumen erfolgen soll, muss für mehrfachen Luftwechsel pro Tag gesorgt werden. Auf diese Weise sind dann Lagerzeiten von bis zu 9 Monaten erreichbar.

Besondere Probleme ergeben sich bei der Kühllagerung von **Obst und Gemüse**, da diese meist auch noch nach der Ernte atmungsaktiv sind und somit Stoffwechselvorgänge ablaufen. Dabei wird unter Kohlendioxidabgabe Wärme frei, die abtransportiert werden muss:



Die Atmungsgeschwindigkeit kann durch Kühlung erheblich gesenkt werden (■ Abb. 9.3) aber offensichtlich nur bei einigen Produkten, dagegen nicht bei Tomaten, Salat und Grapefruit.

Die Bedingungen werden stets auf das zu lagernde Gut optimal eingestellt. So erfordern manche Gemüse wie Salat, Petersilie, Spinat und Stangensellerie höhere Luftfeuchten als 90 %. Hilfreich kann hier das Verpacken in Polyethylenfolien sein. In ■ Tab. 9.1 sind die optimalen Lagerungsbedingungen für einige Ernteprodukte angegeben. Bei einigen Apfelsorten können sich bei zu starker Kühlung Braunfärbung an Schale, Fruchtfleisch und Kerngehäuse einstellen („Rinden- bzw. Fleischbräune“), bei Pfirsichen kann das Fruchtfleisch faserig und trocken

■ **Tab. 9.1** Optimale Lagerbedingungen und entsprechende Lagermöglichkeiten bei gekühltem Gemüse

Gemüseart	T (°C)	Relative Feuchtigkeit (%)	Lagerdauer
Blumenkohl	0	85–90	2–3 Wochen
Broccoli	0	90–95	10–21 Tage
Bohnen (<i>Phaseolus vulg.</i>)	2–7	85–90	10–15 Tage
Champignons	0	85–90	5 Tage
Erbsen, grün, in Schoten	–0,5–0	85–90	1–3 Wochen
Gurken	11,5	85–95	1–2 Wochen
Karotten, gestutzt	–1–+1	90–95	4–6 Monate
Kartoffeln, neue	3–4	85–90	Einige Wochen
Kartoffeln, späte, zum Verzehr	4,5–10	85–90	4–8 Monate
Kohl	0	85–90	2–4 Monate
Blattsalat	0	90–95	1–3 Wochen
Oliven, frische	7–10	85–90	4–6 Wochen
Rettich	–1–0	90–95	10–12 Monate
Rhabarber	0	90	2–3 Wochen
Rüben, weiße	0	90–95	4–5 Monate
Schwarzwurzeln	0–1	90–95	2–4 Monate
Sellerie, Knollen	0–1	90–95	2–4 Monate
Spargel	0–0,5	85–90	2–4 Wochen
Spinat	–0,5–0	90–95	2–6 Wochen
Tomaten, grüne	11,5–13	85–90	3–5 Wochen
Tomaten, reife	0	85–90	1–3 Wochen
Wassermelonen	2–4	85–90	2–3 Wochen
Zwiebeln	–3–0	70–75	6 Monate

Quelle: Schormüller (1966)

werden. Kartoffeln werden bei zu starker Kühlung süß, weil sich aus Stärke mehr Zucker bildet als veratmet werden kann. Durch Erhöhung der Lagertemperatur um wenige Grad kann dieser Zucker wieder abgebaut werden. Daher lagern Kartoffeln, die für die industrielle Fertigung bestimmter Kartoffelerzeugnisse vorgesehen sind (Kartoffelmus, Knödel), bei Temperaturen um 10 °C (aber auf alle Fälle >6 °C). Dadurch kann die laufende Veratmung entstehenden Zuckers gewährleistet werden, der während der Verarbeitung durch **Maillard-Reaktion** Braunfärbungen bewirkt bzw. bei der anschließenden Verarbeitung zu erhöhten Gehalten an der Prozesskontaminante Acrylamid führen würde.

Eine zunehmende Rolle spielt die Gaskaltlagerung (**CA-Lagerung: controlled atmosphere**), bei der die Atmungsgeschwindigkeit durch Zugabe von CO₂ zur Außenluft erniedrigt

Tab. 9.2 Empfohlene Gaslagerungsbedingungen für einige Produkte

Obst, Gemüse	Temperatur	CO ₂	O ₂	Erreichbare Lagerdauer
		Konzentration		
	(°C)	(%)		(Tage)
Äpfel (Boskop)	3–4	2,5	2,5	180
Äpfel (Golden Delicious)	1	5	2,5	210
Birnen (Williams)	0	4	2	120
Mango	10–12	5	5	30
Schwarze Johannisbeeren	2–4	40–50	5–6	20–30
Blumenkohl	0	5	3	40–70
Gurken	8–10	5	2	15–20
Weißkohl	0	3–6	2–3	200
Kopfsalat	0	3–4	1–2	20
Spargel	2	5	5	> 10

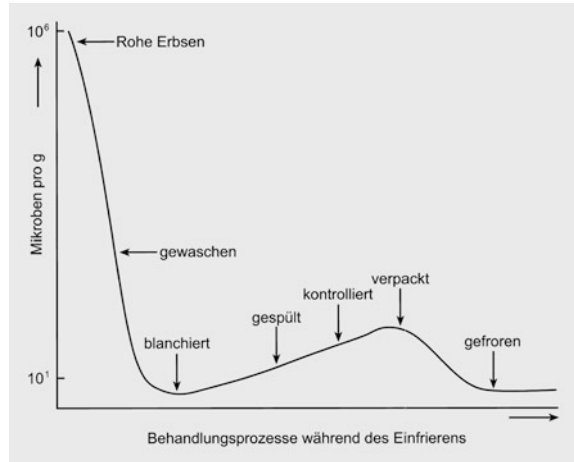
Quelle: Heiss und Eichner (1984)

wird. Dies wird hauptsächlich zur Haltbarkeitsverlängerung von Kernobst und von Weißkohl, der für die Sauerkrauterzeugung vorgesehen ist, angewendet. Bei Erdbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren und Kirschen können CO₂-Gehalte über 30 % das gefährdete Verschimmeln hinauszögern. Allerdings müssen normalerweise die CO₂-Gehalte genau eingestellt werden, da zu hohe Konzentrationen zu Schäden führen: Kernhaus- und Fruchtfleischbräune bei Kernobst, vor allem bei Birnen, stärkere Fäulnis bei Karotten, Fleckenbildung bei Salat. Zu niedrige Sauerstoffkonzentrationen stimulieren dagegen Schäden durch alkoholische Gärung. In **Tab. 9.2** sind die Bedingungen für die Gaslagerung einiger landwirtschaftlicher Produkte zusammengestellt.

9.4 Tiefgefrierlagerung

Das **Tiefgefrieren** unterscheidet sich vom Kühlen vor allem dadurch, dass hier das Wasser der Lebensmittel vom flüssigen in den festen Aggregatzustand übergeht, also kristallisiert, und Lagertemperaturen gewählt werden, bei denen einige Mikroorganismen-Arten bereits absterben und die Enzymwirkungen zumeist blockiert werden. Insofern garantiert dieses Verfahren einen optimalen Qualitätserhalt der Lebensmittel. Resistent gegen extreme Kälte sind Sporen und Viren, die zum Teil selbst in flüssiger Luft (–170 °C) überleben. Dagegen werden **Rinderfinnen** und **Trichinen** sowie nicht zuletzt die verschiedenen Entwicklungsstadien von *Toxoplasma gondii*, des den **Kokzidien** zuzurechnenden Erregers der **Toxoplasmose**, bei Gefrierlagerung von Fleisch abgetötet. Auch die hin und wieder in Seefisch vorkommenden **Nematodenlarven**

■ **Abb. 9.4** Mikrobenbefall von Erbsen im Verlauf des Einfrierens. (Quelle: Desrosier 1970)



(► Abschn. 16.5.4) überleben das Tiefgefrieren nicht. Die zu behandelnden Güter werden meist auf 0 bis -2°C gekühlt und dann bei -40 bis -50°C gefroren, wobei die Gefriereschwindigkeit im Gut mindestens 1–2 cm pro Stunde betragen soll. Schnelles Gefrieren führt zu kleineren Eiskristallen, die die Textur z. B. von Fleisch weniger stark angreifen als große Kristalle von Eis, die sich beim langsamen Abkühlen bilden.

Folgende Gefrierverfahren werden angewendet:

- Tauchen der Güter in **Kühlsole**, die aus wässriger Kochsalzlösung oder Wasser/Methanolgemischen evtl. unter Zugabe von Propylenglykol oder Glycerin hergestellt sind. Hauptsächliche Anwendung ist das Gefrieren von Fischen auf hoher See, die auch zu Blöcken gefroren werden können, nachdem sie entsprechend verpackt wurden. Auch das Besprühen der Fische wird angewandt, die sich dann mit einer Eisschicht überziehen.
- **Kontaktgefrierverfahren** planparalleler Kleinpackungen, die zwischen horizontalen, auf etwa -40°C gekühlten Metallplatten bewegt werden. Auf diese Weise dürften die meisten, in Paketen für die Tiefkühltruhe abgepackten Lebensmittel hergestellt werden.
- **Gefrieren** in rasch bewegter, gekühlter Luft. Hierbei wird Luft von -40 bis -50°C mit etwa 6–10 m/s vorwiegend an stückigen Gütern (Fleisch, Geflügel) vorbeigeführt.
- Auch **Trockeneis** bzw. **flüssige Luft** bzw. **flüssiger Stickstoff** werden als Kühlmedien angewendet.

Die Lagerung geschieht bei Temperaturen unter -18°C . Diese Temperatur entspricht nach DIN 8950 einem ***-Kühlschrank, der diese Temperatur mindestens erreichen muss. **-Apparate müssen auf mindestens -12°C , *-Kühlschränke auf -6°C und tiefer abkühlbar sein. Über die erreichbaren Lagerzeiten verschiedener Lebensmittel in Abhängigkeit von der Temperatur unterrichtet ■ Tab. 9.3.

Das Tiefgefrieren hat es ermöglicht, viele Lebensmittel auch in bereits zubereiteter Form zu lagern und ständig verfügbar zu halten („**Convenience Food**“). Pflanzliche Lebensmittel werden dabei fast vollständig von vegetativen Keimen befreit (allerdings nicht von Sporen), da sie vor dem Gefrieren blanchiert werden, was durch kurzes Behandeln mit heißem Wasser oder mit Heißdampf erreicht wird. Dadurch werden die Chlorophyllasen zerstört, die sonst eine Gelbfärbung grüner Gemüse bewirken würden. Da beim **Blanchieren** das Chlorophyll in den äußeren Schichten angereichert wird, sehen tiefgefrorene Erbsen und Bohnen beson-

■ Tab. 9.3 Lagerzeiten einiger Lebensmittel bei verschiedenen Temperaturen

Produkt	Monate bei ^a		
	–18 °C	–25 °C	–30 °C
Pfirsiche, Aprikosen, Kirschen, Himbeeren, Erdbeeren	12	18	24
Citrus- oder andere Fruchtkonzentrate	24	> 24	> 24
Spargel, Bohnen, Broccoli	15	24	> 24
Karotten, Erbsen, Spinat	18	> 24	> 24
Blumenkohl	15	24	> 24
Kartoffeln, frittiert	24	> 24	> 24
Rindfleisch, Steak, frisch	12	18	24
Hackfleisch, ungesalzen verpackt	10	> 12	> 12
Schweinefleisch, frisch	6	12	15
Bacon, nicht geräuchert	2–4	6	12
Geflügel, ausgenommen, gut verpackt	12	24	24
Vollei, flüssig	12	24	> 24
Fettfische	4	8	12
Magerfische	8	18	24
Hummer und Krabben	6	12	12
Krebse	6	12	12
Austern	4	10	12
Butter (aus pasteurisierter Sahne)	8	12	15
Sahne, Eiscreme	6	12	18
Verschiedene Kekse	12	24	> 24

^a > bedeutet „länger als“

Quelle: Schormüller (1974)

ders grün aus. Die mikrobiologische Situation beim derartigen Zubereiten von Erbsen zeigt

■ Abb. 9.4.

Durch Tiefgefrieren ist es aber auch möglich, Fisch selbst nach wochenlangen Fangfahrten frisch anzulanden. Die meist zu Blöcken gefrorenen Fische werden an Land aufgetaut, entgrätet und wieder zu Platten gefroren, die dann mittels Band- oder Kreissägen zu Fischstäbchen oder ähnlichen Produkten geformt, evtl. paniert und dann verpackt werden.

Bei **Gefrierfleisch** und **Gefrierfisch** kann durch Austrocknen der sog. **Gefrierbrand** auftreten. Er äußert sich in meist braun gefärbten, strohigen Partien. Darüber hinaus sind die in Fleisch und Fisch enthaltenen Fette auch bei den angewandten Lagertemperaturen vom Ranzigwerden bedroht. Daher muss in jedem Falle darauf geachtet werden, dass Tiefgefrierware

■ Tab. 9.4 Die Erhaltung des Vitamin C in Gefriergemüse während der Lagerung

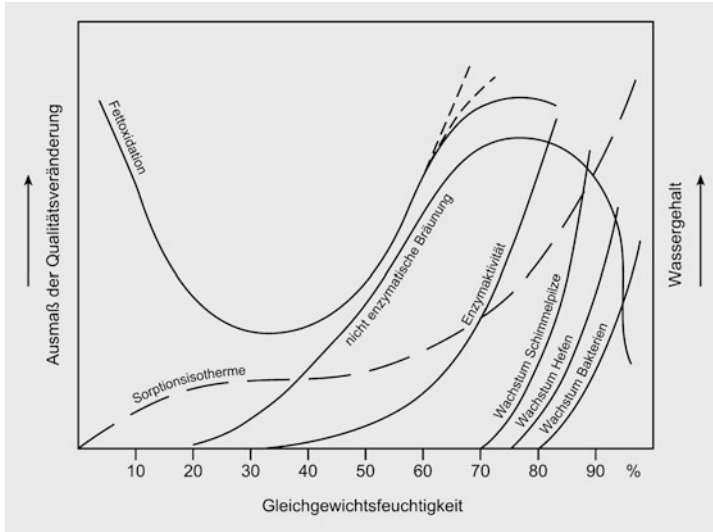
	Vitamin C vor der Lagerung	Lagerdauer	Erhaltung von Vitamin C bei		
			–12,2°C	–17,8°C	–29°C
Gemüse	mg/100 g	Monate	%		
Spargel	40	4	50	100	100
		8	10	90	100
		12	10	90	100
Grüne Bohnen	14	4	45	85	100
		8	30	85	100
		12	5	70	100
Blumenkohl	78	4	70	95	100
		8	30	55	80
		12	20	50	80
Erbsen	17	4	75	100	100
		8	58	95	100
		12	21	89	98
Spinat	31	4	45	85	100
		8	15	50	85
		12	10	45	90

Quelle: Schormüller (1966)

gut verpackt ist. Dennoch leidet vor allem bei lang gelagertem Rindfleisch das Aroma. Auch Tiefgefriergeflügel erreicht meist den Geschmackswert frischen Geflügels nicht.

Tiefgefrier-Ei wird wegen der leichten Verkeimung möglichst unmittelbar nach dem Aufschlagen und Filtrieren der Eier (um Schalenreste, Hagelschnüre etc. abzuscheiden) durch Gefrieren der flüssigen und homogenisierten Masse in geeigneten Behältnisse hergestellt. Dabei ist der Zustand der zu verarbeitenden Eier sorgfältig zu prüfen, da schon ein faules Ei eine ganze Charge mikrobiell verderben kann. Zur Sicherheit wird deshalb häufig vor dem Gefrieren pasteurisiert, wobei die dadurch bewirkte Zerstörung der Eier-eigenen α -Amylase ein Maß für die Salmonellen-Abtötung sein kann. Gefrierei wird zur Herstellung von Back- und Teigwaren sowie von Mayonnaise verwendet.

Gefriersahne wird zur Bevorratung für die Butter- und Speiseeis-Produktion verwendet. Auf diese Weise kann z. B. Sahne aus Sommermilch auch im Winter verbuttert werden (Sommerbutter ist aus Fütterungsgründen häufig besser streichbar als Winterbutter). Um physikalischen Veränderungen der „Fett-in-Wasser-Emulsion“ beim Gefrieren vorzubeugen, wird zunächst auf Fettgehalte um 40–50 % konzentriert. Nach dem natürlich auch hier notwendigen Pasteurisieren (meist bei 85 °C) wird dann in geeigneten Behältnissen eingefroren.



■ **Abb. 9.5** Abhängigkeit des Verfalls der Verderbnismöglichkeiten in Lebensmitteln von der Gleichgewichtsfeuchtigkeit (bei konstanter Temperatur und Zeit)

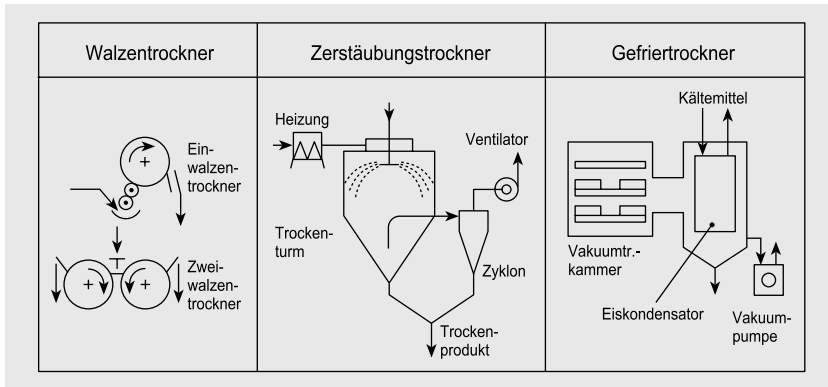
Das **Tiefgefrieren** von **Butter** und **Margarine** ist problemlos möglich, dagegen wird Käse beim Einfrieren strukturell so stark verändert, dass seine Abkühlung unter -2°C nicht empfohlen werden kann.

Besondere Aufmerksamkeit wird dem Erhalt der Vitamine in tiefgefrorenen Lebensmitteln, besonders dem der Ascorbinsäure in Gemüse gewidmet. Derartige Minorbestandteile können auch in der Kälte chemisch abgebaut werden, wobei der Abbau umso langsamer abläuft, je tiefer die Lagertemperatur ist. Dies wird aus den in ■ Tab. 9.4 angegebenen Daten deutlich. Je tiefer die Lagertemperatur und je kürzer die Lagerzeit ist, desto höher sind die Restgehalte an Ascorbinsäure. Da diese aber besonders leicht thermisch zersetzt wird, ist zu ihrem Erhalt in besonderem Maße auch das Blanchieren zu beachten. Andererseits werden bei diesem Vorgang gerade die Oxidoreductasen (Peroxidase, Katalase) inaktiviert, die Ascorbinsäure in der Kälte oxidieren. β -Carotin wird deshalb auch besonders in nicht blanchiertem Gemüse bei der Lagerung angegriffen, während der Abbau nur etwa 20 % beträgt, wenn die Enzyme vorher deaktiviert wurden. Die Gruppe der B-Vitamine ist bei diesen Prozessen recht stabil.

Das **Auftauen** von tiefgefrorenen Produkten sollte bei möglichst niedrigen Temperaturen geschehen, um so die Vermehrung und Toxinabscheidung eventuell vorhandener Keime möglichst zu inhibieren. Zum schnellen Auftauen bietet sich am besten die Mikrowellenerhitzung an, die zusätzlich die unmittelbare Zubereitung des Lebensmittels ermöglicht.

9.5 Haltbarmachung durch Trocknen

Einige Lebensmittel, wie Mehl, Grieß und Zucker, liegen traditionell in trockener Form vor und besitzen dadurch optimale Haltbarkeit. Andere werden heute nachträglich getrocknet (z. B. Milch, Ei, Nudeln), um sie damit lagerfähig zu erhalten. Der Trocknung von Lebensmitteln liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Mikroorganismen Gleichgewichtsfeuchtigkeiten (Wasseraktivitäten, ► Abschn. 2.2) von mindestens 70 bis 80 % benötigen, um existieren zu können. Wie ■ Abb. 9.5 erkennen lässt, benötigen Enzyme **Wasseraktivitäten** von etwa 0,50; die Mail-



■ Abb. 9.6 Schematische Darstellung der Walzen-, Zerstäubungs- und Gefriertrocknung

lard-Reaktion (nicht-enzymatische Bräunung) von 0,20 bis 0,30. Lediglich die Fettoxidation scheint weitgehend ohne Wasser abzulaufen.

Neben Milch und Eiern werden auch Obst, Gemüse, Pilze, Kartoffeln sowie Fleisch und Fisch getrocknet. Daneben gibt es eine große Palette von getrockneten Halbfertig- und Fertigprodukten, wie Kaffeepulver und Trockensuppen.

Da Lebensmittel auf starke Erwärmung häufig sehr empfindlich reagieren, wurden zahlreiche technische Verfahren zum schonenden Wasserentzug entwickelt. Die wichtigsten sind:

- **Walzentrocknung:** Hier wird die einzudampfende Lösung kontinuierlich zwischen zwei sich gegeneinander drehende Walzen gegeben, die auf etwa 130–160 °C erhitzt sind. Dabei bildet sich auf den Walzen ein dünner Film der Lösung, aus dem das Wasser innerhalb weniger Sekunden (26 s) verdampft, während das verbleibende Trockengut abgeschabt wird. Dabei wird es im Laufe der Verdampfung bis auf 90 °C erhitzt, bei längerem Verweilen auf der Walze steigen die Temperaturen auf über 100 °C an.
- **Sprühtrocknung:** Das zu trocknende Lebensmittel (z. B. Milch, Sahne) wird durch einen Zerstäuber in einen Trockenturm gesprüht, wo die feinen Tröpfchen mit Heißluft von 150–200 °C in Berührung kommen. Aus ihnen verdampft das Wasser innerhalb von 10–30 s, wobei sich das Produkt auf 40–50 °C, gegen Ende des Durchlaufes auch bis 80 °C erwärmen kann. Das Trockenprodukt wird entweder unmittelbar aus dem Turm oder aus einem Pulverabscheider (**Zyklon**) ausgetragen und gekühlt.
- **Gefriertrocknung:** Dieses Verfahren nutzt die Eigenschaft des Wassers aus, im Vakuum zu sublimieren. Die einzudampfende, wässrige Lösung wird deshalb zu Eis gefroren und anschließend bei 0,22 Millibar behandelt, wobei die Sublimationswärme durch Heizmittel in den Platten dem Gut zugeführt wird. Die Produkttemperaturen dürften während der Sublimationsphase zwischen –30 °C und –10 °C liegen und gegen Ende der Trocknung auf 30–50 °C ansteigen. Je nach Bauart des Gefriertrockners dauert die Trocknung einer Charge zwischen 1–12 h.

Die oben genannten Verfahren sind schematisch in ■ Abb. 9.6 dargestellt. Weitere technologische Verfahren sind die **Wirbelschicht-** und **Hordentrocknung**. Lebensmittel werden traditionell im Haushalt, auf dem Bauernhof aber auch in der agrikulturellen Praxis oftmals mit recht einfachen Verfahren getrocknet, wie **Sonnen-, Wind- und Warmlufttrocknung**.

Die bei der Trocknung auftretenden Veränderungen des Gutes stehen meist in unmittelbarem Zusammenhang mit seiner Hitzebelastung. Sie führt in erster Linie zu Proteindenaturierungen und Abbau von Aminosäuren, vor allem von Lysin (► Abschn. 8.8). Auch geschmackliche Abweichungen können die Folge sein: karamellartiger Geschmack von Milchpulver (durch Lactoseabbau) und suppenwürzeähnliches Aroma (■ Abb. 8.4) von Kaffee-Extrakt z. B. nach Walzentrocknung. Auch Vitamine, besonders die Vitamine B₁, B₁₂ und C leiden bei Erhitzung. Daneben werden Löslichkeit, Benetzbarkeit und das Proteinquellungsvermögen der Produkte umso mehr in Mitleidenschaft gezogen, je höher erhitzt wurde. Unter diesem Gesichtspunkt werden daher die bisherigen Trocknungsverfahren immer mehr von Sprüh- und Gefriertrocknung verdrängt, wobei vor allem die Letztgenannte das Lebensmittel und sein Aroma optimal schützt. Dass allerdings auch hier eine Beeinflussung der Inhaltsstoffe stattfindet, kann am Beispiel von Milchpulver gezeigt werden, dessen Benetzbarkeit umso schneller ist, je mehr Milchfett bei der Trocknung freigesetzt wurde. So beträgt bei einer Sahne von 26–28 % Fettgehalt die Menge an freigesetztem Fett bei:

- Walzentrockenpulver: 91–96 %
- Zerstäubungstrockenpulver: 3–14 %
- Gefriertrockenpulver: 43–75 %

Während die oberen beiden Werte durch Hitzeeinwirkung hervorgerufen werden, zeigt der relativ hohe freie Fettanteil des Gefriertrockenpulvers, dass offensichtlich auch beim Gefrieren die proteinhaltigen Fettmembranen der Milch angegriffen werden. Entscheidend für die Produktqualität gefriergetrockneter Lebensmittel ist auch die Geschwindigkeit des Vorfrierens. Während beim Tiefgefrieren im Allgemeinen Wert auf schnelle Umwandlung des Wassers in Eis gelegt wird, um die Textur zu erhalten, hat sich beim Gefriertrocknen im Interesse von Aromaretention und Wasserwiederaufnahmegeschwindigkeit gerade ein relativ langsames Vorfrieren bewährt. Das dürfte damit zusammenhängen, dass dabei unter Bildung von reinen Eiskristallen höher konzentrierte Lösungen entstehen, die die Aromastoffe besser binden und die beim Trocknungsprozess kleinere Poren bilden. Da gefriergetrocknete Güter große Oberflächen besitzen und somit sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff reagieren können, ist einwandfreie Verpackung und häufig sogar das Begasen mit Inertgasen (vor allem Stickstoff) unbedingte Voraussetzung für die Haltbarmachung. Getrocknete Lebensmittel können teilweise bis zu 3 Jahre gelagert werden.

9.6 Konservieren durch Salzen, Zuckern und Säuern

Kochsalz steigert durch Quellung die Durchlässigkeit von Zellmembranen. So können Fäulniskeime bereits ab 8 % Salz im Aufguss in ihrem Wachstum gehemmt werden. Bei dieser früher oft angewandten Methode zur Konservierung von Fleisch und Gemüse wurden allerdings höhere Salzkonzentrationen (bis 20 %) angewandt. Es gibt indes KAHMHEFEN, die auch auf derartigen Laken noch wachsen können.

Auch **Zucker** kann eine Lebensmittelkonservierung bewirken, da er Wasser außerordentlich stark bindet. Daher können Lebensmittel mit Zuckergehalten über 40 % als „konserviert“ gelten. Über die benötigte Zuckermenge entscheidet der Wassergehalt des Produktes. So benötigt Pflaumenmus zur Konservierung etwa 40 % Saccharose, während die Anforderungen bei Konfitüren 50–55 %, bei Sirupen bis 60 % Saccharose betragen. Im Übrigen werden die konservierenden Eigenschaften von Zucker durch die gleichzeitig anwesenden Fruchtsäuren unterstützt.

Da die meisten Mikroorganismen in saurem Milieu nicht gedeihen, können auch **Säuren** zum Konservieren von Lebensmitteln herangezogen werden. Hiervon wird Gebrauch gemacht durch Einlegen von Fleisch und Fisch bzw. von verschiedenen Gemüsen in Essig-Lösungen mit **pH-Werten um 4** (saure Gurken, Mixed Pickles etc.). Auch Fruchtsäuren wie Wein-, Citronen- und Milchsäuren spielen eine Rolle. Letztere ist das saure Prinzip der Gärungsgemüse (Sauerkraut, Gärgurken).

9.7 Pökeln, Räuchern

Fleisch kann nicht nur durch Behandeln mit Kochsalz, sondern auch durch **Pökeln** (Behandeln mit **Natrium-** oder **Kaliumnitrat** bzw. mit **Natriumnitrit**) haltbar gemacht werden (vgl. ► Abschn. 16.3.1). Vor allem wird dadurch das Wachstum von *Clostridium botulinum* stark behindert. Der konservierende Effekt von **Räucher-Rauch** dürfte hauptsächlich auf seinem Gehalt an Formaldehyd und Phenolen beruhen (► Abschn. 10.2).

9.8 Bestrahlung von Lebensmitteln

Energiereiche Strahlung kann dazu verwendet werden, den mikrobiologischen Status von Lebensmitteln zu verbessern. Die mikrobiozide Wirkung energiereicher Strahlung ist schon seit 1898 bekannt. Abgesehen von **UV-Strahlung**, die in das Lebensmittel nicht tief eindringt und daher nur für die Oberflächenbehandlung in Frage kommt, sind für eine Lebensmittelbestrahlung geeignet: Betastrahlen (Elektronenstrahlen), Röntgenstrahlen, Gammastrahlen aus geeigneten Radioisotopen (^{60}Co und ^{137}Cs).

Diese Strahlen können organische Moleküle an den Trefferpunkten homolytisch zu Radikalen und heterolytisch zu Ionen spalten, weshalb sie auch als ionisierende Strahlung bezeichnet werden. Kernreaktionen und damit eine Radioaktivität lösen sie dagegen nicht aus, solange eine gewisse Energieschwelle nicht überschritten wird. Die von der Weltgesundheitsorganisation einberufene Expertenkommission JECFI (Joint Expert Committee Food Irradiation) hat daher die Empfehlung ausgesprochen, bei der Anwendung von Gamma- und Röntgenstrahlen eine Maximalenergie von 5 MeV nicht zu überschreiten. Ein MeV ist die von einem Elektron aufgenommene Energie beim Passieren einer Potentialdifferenz von 1 Million Volt.

Betastrahlen werden u. a. erzeugt, indem Elektronen in elektrischen Feldern beschleunigt (z. B. Linearbeschleuniger) und somit auf die benötigte Energie gebracht werden. Die Eindringtiefe solcher Strahlung beträgt nur wenige Zentimeter, weshalb sie für eine Behandlung von in Kisten oder Paletten verpackten Lebensmitteln nicht infrage kommt.

Röntgenstrahlung entsteht beim Aufprall von Elektronen auf geeignete Materie, wobei Bremsstrahlung frei wird. Physikalisch gleichen sie den **Gammastrahlen**. Für eine Anwendung bei Lebensmitteln gibt es noch keine geeigneten Apparate. Gammastrahlung definierter Energie entsteht beim radioaktiven Zerfall geeigneter Radioisotope. So sendet das Cobalt-60-Isotop zwei Strahlungen von 1,17 MeV und 1,33 MeV und Cäsium-137 von 0,66 MeV aus. Damit sind diese beiden Isotope für eine **Lebensmittelbestrahlung** am geeignetsten. Sie besitzen ebenso wie Röntgenstrahlen keine definierten Reichweiten, stattdessen gilt als Maß die Halbwerts-Schichtdicke, bei der die Hälfte der eingestrahnten Energie absorbiert ist. Da die Strahlungsquellen hermetisch abgeschlossen sind, kann Radioaktivität nicht auf das Lebensmittel übertragen werden.

■ Tab. 9.5 Für die Abtötung von Mikroorganismen und Insekten benötigte Strahlendosen

	Dosisbereich (kGy)
Abtötung von Insekten, ihren Larven und Eiern	0,2–1,0
Keimzahlverminderung von Bakterien, Schimmel und Hefen	2
Strahlenpasteurisation (Vernichtung nicht sporenbildender Mikroorganismen)	5–10
Strahlensterilisation (wie oben, jedoch inkl. Sporenabtötung)	20–50
Inaktivieren von Viren	300
Quelle: Ehlermann und Grünewald (1984)	

Die erzielte Wirkung ist nicht nur von der eingestrahnten Energie abhängig, sondern vor allem von der absorbierten Dosis. Sie wird in Joule gemessen, die Einheit ist

$$1 \text{ Gy} = \text{J/kg}$$

mit Gy: Abkürzung für Gray; nach L. H. Gray (1903–1965)

Bei der UV-Strahlung wird die Dosis wegen der geringen Eindringtiefe als Energie pro Fläche in der Einheit mJ/cm^2 angegeben.

Die empfohlene Höchstdosis für Lebensmittel beträgt 10 kGy. Um diesen Wert einordnen zu können, sind die für einige Zwecke benötigten Strahlendosen in ■ Tab. 9.5 angegeben.

Bei der Inaktivierung von Mikroorganismen besteht ein logarithmischer Zusammenhang zur Strahlendosis. Wenn zum Beispiel bei *Salmonella typhimurium* in Hackfleisch pro kGy eine Keimzahlreduktion auf 1/10 erreicht wird, so müsste bei 1000 Salmonellen pro Gramm Hackfleisch eine Dosis von 3 kGy angewendet werden, um eine völlige Abtötung zu erreichen. Für Säugetiere sind Strahlendosen von 5–10 kGy absolut tödlich.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Lebensmittelbestrahlung sind vielfältig (■ Tab. 9.6). Bisher ist eine Lebensmittelbestrahlung in etwa 50 Ländern zugelassen, wovon jedoch nur in ca. 30 Ländern auch Gebrauch gemacht wird und wobei in erster Linie Keimreduktionen (z. B. Fisch, Geflügel) und Haltbarkeitsverlängerungen (z. B. Erdbeeren) angestrebt werden.

In Deutschland ist die Bestrahlung mit UV-Strahlung von Trinkwasser, der Oberfläche von Käse sowie von Obst- und Gemüseprodukten erlaubt, sowie die Bestrahlung von getrockneten aromatischen Kräutern und Gewürzen unter bestimmten Vorgaben zugelassen. Seit 2006 dürfen aufgrund einer Allgemeinverfügung gemäß § 54 LFGB tiefgefrorene mit ionisierenden Strahlen behandelte Froschschenkel eingeführt werden, wenn sie in einem anderen EU-Mitgliedstaat rechtmäßig in den Verkehr gebracht werden.

Chemische Veränderungen der Lebensmittelinhaltsstoffe sind nach Bestrahlung nachweisbar. So erwärmt sich ein Lebensmittel nach Absorption von 10 kGy um etwa 2,5 °C. Wie schon erwähnt, bilden sich dabei unter anderem auch **OH-Radikale**, die sich schnell zu H_2O_2 vereinen. Dieses reagiert ebenso wie die aus organischen Molekülen entstehenden Radikale in stark wasserhaltigen Lebensmitteln schnell weiter, so dass bei solchen Lebensmitteln der Nachweis einer vorgenommenen Behandlung mit ionisierenden Strahlen schon nach wenigen Stunden bis Tagen nicht mehr möglich ist. Dagegen sind derartige Radikale in trockenen Lebensmitteln

■ **Tab. 9.6** Anwendungsmöglichkeiten der Lebensmittelbestrahlung

Ziel	Dosisbereich (kGy)
Keimungshemmung bei Kartoffeln, Zwiebeln und Knoblauch	0,02–0,15
Reifungshemmung bei Früchten	0,1–1
Insektenbekämpfung in Getreide und Getreideprodukten, Trockenfrüchten	0,3–1
Bekämpfung von Parasiten, pathogenen Organismen und Mikroorganismen (mit Ausnahme von Viren), Bandwurm, Trichinen	0,1–1
Salmonellen u. a.	2–8
Verbesserung der Haltbarkeit durch Reduzierung der Belastung mit Mikroorganismen bei Fleisch, Fisch, Gemüse, Früchten	0,4–10
Verbesserung der Haltbarkeit durch praktisch vollständige Eliminierung von Mikroorganismen	10–50

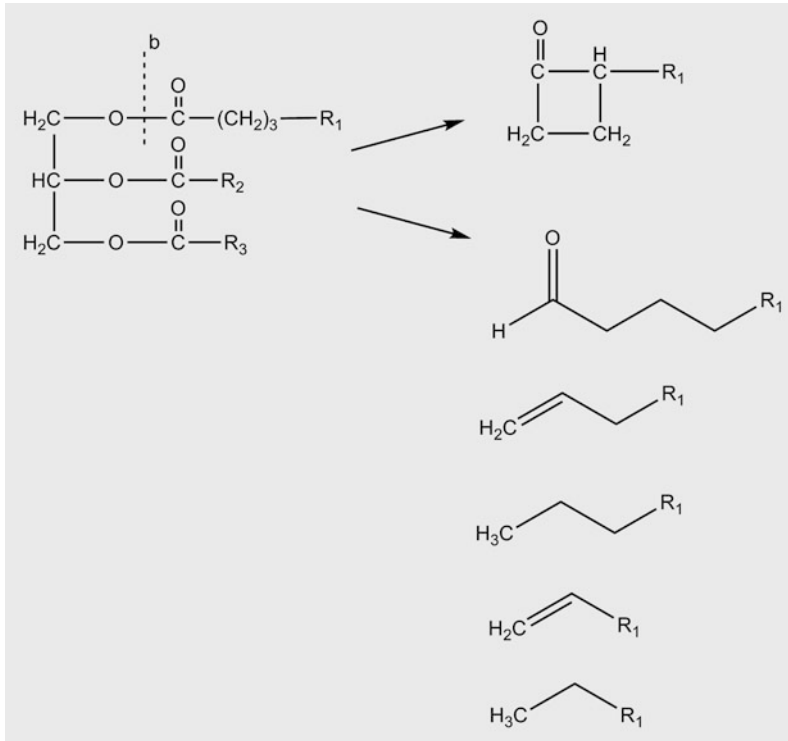
Quelle: Ehlermann und Grünewald (1984)

(getrocknete Gewürze, Milchpulver) noch längere Zeit existent und können mit verschiedenen **Lumineszenzmethoden** und **Elektronenspinresonanz-Spektroskopie** nachgewiesen werden. Bei letzterer dient der Paramagnetismus durch den Spin ungepaarter Elektronen als Messgröße. Weitere Nachweismöglichkeiten ergeben sich aus der Möglichkeit, dass freie Radikale auch mit anorganischem Material (Knochen, Schalen von Schalentieren, Mineralien in Gewürzen und pflanzlichen Lebensmitteln) reagieren und Fehlstellen im Kristallgitter besetzen können. Durch Einwirkung bestimmter Anregungsenergien (Temperatur, Strahlung/Licht) können diese Elektronen freigesetzt werden und geben ihre Energie als Licht ab (**Thermolumineszenz**, **phostimulierte Lumineszenz**).

Relativ leicht sind Bestrahlungsnachweise an Fetten durchzuführen, die in kleinsten Mengen zu Produkten reagieren, die dann gaschromatographisch nachgewiesen werden können. Es entstehen dabei in der Hauptsache **Alkene** und **Alkane**, die auch bei starkem Erhitzen des Fettes nachgewiesen werden können. Strahlenspezifisch ist dagegen die Bildung von **2-Alkylcyclobutanonen** (Spaltungsstelle bei b in ■ Abb. 9.7). Daneben entstehen Produkte einer strahleninduzierten Autoxidation, die aber identisch mit den durch Lipidautoxidation gebildeten Verbindungen sind. Die Mengen der durch Bestrahlung gebildeten Verbindungen sind äußerst gering.

Für die sensorische Wahrnehmung von Aromaabweichungen reichen ihre Mengen allerdings häufig aus: So nimmt Milch schon nach Aufnahme geringer Strahlendosen einen charakteristischen **Strahlengeschmack** an. Es empfiehlt sich daher, die Lebensmittel während der Bestrahlung zu kühlen. Enzyme werden offenbar nicht geschädigt. Allerdings wurde von einem 50%igen Thiaminabbau in wässriger Thiaminlösung nach Aufnahme von nur 0,5 kGy berichtet, der allerdings substratabhängig zu sein scheint, denn in Trockenei führte diese Dosis nur zu einem 5%igen Abbau dieses Vitamins.

In der Europäischen Union regeln die Richtlinien RL 1999/2/EG (Rahmenrichtlinie) und RL 1999/3/EG (Durchführungsrichtlinie) den Umgang mit bestrahlten Lebensmitteln. Bis Einvernehmen über die Ergänzung dieser EU-Liste besteht, können vorerst auch nationale Zulassungen für die Bestrahlung von Lebensmittelkategorien unter definierten Bedingungen



■ Abb. 9.7 Charakteristische Fragmentierungen an Fetten während einer Strahlenbehandlung

erteilt werden. In Deutschland wurden die oben genannten Richtlinien und die RL 2000/13/EG (zu Etikettierung, Aufmachung, Werbung) durch die **Lebensmittelbestrahlungsverordnung** in deutsches Recht umgesetzt. Demnach ist die Bestrahlung von getrockneten aromatischen Kräutern und Gewürzen zugelassen, wenn die maximale durchschnittliche Gesamtdosis nicht mehr als 10 kGy beträgt, die Behandlung nicht in Verbindung mit einer chemischen Behandlung mit gleichem Ziel angewendet wird und die Vorgaben zur Dosimetrie eingehalten werden. Das bei der Bestrahlung verwendete Verpackungsmaterial muss dafür geeignet sein. Lebensmittel, die bestrahlte Zutaten enthalten, müssen als „bestrahlt“ oder „mit ionisierenden Strahlen behandelt“ gekennzeichnet werden. Generell zugelassen ist die UV-Bestrahlung von Trinkwasser und von Oberflächen bestimmter Lebensmittel zur Entkeimung.

Wie Versuche in den USA gezeigt haben, werden Fehlgerüche teilweise schon weit unterhalb der in ■ Tab. 9.7 genannten Strahldosen derart stark gebildet, dass die Lebensmittel nicht mehr verzehrfähig sind. *In praxi* werden diese Dosen nicht erreicht.

9.9 Biokonservierung

Im ursprünglichen Sinne wird unter **Biokonservierung** ein sehr altes Konzept zur Verlängerung der Haltbarkeit und zur Erhöhung der Sicherheit von Lebensmitteln durch den Einsatz einer natürlichen Mikrobiota und/oder ihrer antibakteriellen Metaboliten verstanden.

■ **Tab. 9.7** Zugelassene Bestrahlungen von Lebensmitteln in den Niederlanden

Produkt	Strahlendosis (kGy)	Jahr der Zulassung
Erdbeeren	2,5 max	1969
Champignons	2,5 max	1969
Kartoffeln	0,15 max	1970
Sterilkost für Patienten	25	1972
Zwiebeln	0,05 max	1975
Garnelen	1 max	1976
Hähnchen	3 max	1976
Fischfilets	1 max	1976
Suppengrün	1 max	1977
Froschschenkel, gefroren	5 max	1978
Reis	1 max	1979
Gewürze	7 max	1980
Roggenbrot	5 max	1980

Derartige lebende Kulturen von Mikroorganismen werden auch als **Schutzkulturen** (engl. protective cultures) bezeichnet. In den meisten Fällen werden zur Biokonservierung **Milchsäurebakterien** eingesetzt. Die Wirksamkeit beruht einerseits auf dem **Prinzip der Verdrängung von konkurrierenden Mikroorganismen** (engl. **competitive exclusion**) bzw. andererseits auf der Bildung von **antimikrobiell wirksamen Substanzen** durch die Schutzkultur, wie Milch-, Essig-, Propion-, Ameisen- oder Benzoesäure und evtl. zusätzlich Ethanol, Wasserstoffperoxid, Kohlendioxid und Renterin (3-Hydroxypropionaldehyd). Weiterhin können Stoffe wie Bakteriotoxine (z. B. Nisin) oder sogar Antibiotika (z. B. Rentericyclin) gebildet werden.

Ferner ist die Bildung von **antimykotisch wirksamen Substanzen** durch Milchsäurebakterien möglich, z. B. 3-Hydroxyfettsäuren, Phenylmilchsäure und cyclischen Peptide.

Die Technologie der Biokonservierung ist bei Lebensmitteln, die leicht verderblich sind und die wenig behandelt werden sollen (engl. minimal-processed) bzw. sogenannte **Clean Label-Anforderungen** erfüllen sollen, von Bedeutung. Sie basiert auf der Anwendung von natürlichen Mikrobioten bzw. natürlichen antimikrobiell wirksamen Substanzen unterschiedlichen Ursprungs.

Clean Label

Clean Label bedeutet im Wortsinn „saubere Etikettierung“ bzw. „saubere Kennzeichnung“ und meint, dass bestimmte Zusatzstoffe entweder erst gar nicht zugesetzt werden oder aber in der Zutatenliste nicht erscheinen müssen. Generell geht dies nur durch Verzicht des Einsatzes der inkriminierten Stoffe. Um jedoch nicht auf die Wirkstoffe verzichten zu müssen, können diese z. B. durch Schutzkulturen in deren Metabolismus gebildet werden und gelten dann als nicht zugesetzt.

■ **Tab. 9.8** Natürliche antimikrobielle Substanzen und deren Vorkommen

Pflanze	Pflanzenteil	Wirksame Komponenten
Basilikum	Blätter	Eugenol , Linalool, Estragol
Bohnenkraut	Blätter	Thymol , Carvacrol , Cymol, Terpinen
Knoblauch	Zwiebel	Diallylsulfid, Diallyldisulfid, Allicin
Lorbeer	Blätter	Konz. > 10 %: 1,8-Cineol, Linalool, Termineolacetat, Methyleugenol; Konz. < 10 %: Linalylacetat, Eugenol, Sabinene, α -Pinen, α -Terpineol
Majoran	Blätter	Zimtaldehyd
Nelke	Blätter	Eugenol
	Knospe/Blüte	Eugenol
Oregano	Blätter	Carvacrol (63,4 %), Thymol, Cymol, Terpinen
Piment	Früchte	Eugenol (68,6 %), Caryophyllen (4,4 %), Phellandren
Rosmarin	Blätter	Zimtaldehyd , Borneol, Campher, 1,8-Cineol, α -Pinen, Verbenon, Essigsäurebornylester
Salbei	Blätter	Eugenol , Borneol, „Thejone“
Thymian	Blätter	Thymol , Carvacrol , Cymol, Terpinen
Zimt	Blätter, Rinde	Eugenol , Zimtaldehyd
Zitronenmyrte	Blätter	Citral
Zwiebeln	Zwiebel	Isothiocyanat

Fett markiert: besonders wirksame Substanzen

Quelle: Hertel (2010)

Der Begriff der Biokonservierung hat sich in den letzten Jahren aber weiter ausgedehnt. So stehen antimikrobiell wirksame Substanzen tierischen (z. B. Chitosan, Pleurociden, Lactoferin) und pflanzlichen Ursprungs im Interesse von Forschungsaktivitäten. Bei den antimikrobiellen Substanzen aus Pflanzen sind vornehmlich Sekundärmetabolite aus essbaren Pflanzen und Kräutern von Interesse. Diese können als ätherische Öle oder Fraktionen davon vorliegen. Chemisch gesehen handelt es sich um Phenole, Terpene, aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Isoflavonoide. ■ Tabelle 9.8 enthält eine Zusammenstellung natürlich vorkommender antimikrobiell wirksamer Substanzen und deren Vorkommen.

Literatur

Verwendete Literatur

- Aust O (2011) Lebensmittelassoziierten Bakterientoxinen auf der Spur. Nachrichten aus der Chemie, 59: 977–980
- Desrosier NW (1970) The Technology of Food Preservation, 3. Aufl., AVI Pub, Westport, CT
- Ehlermann DAE, Grünewald T (1984) Aktuelle Übersicht zur Lebensmittelbestrahlung. Int Zeitschr für Lebensm-Tech-nol u Verfahrenstech 35: 5
- Heiss R, Eichner K (1984) Haltbarmachen von Lebensmitteln, Springer, Heidelberg
- Hertel C, Wieschebrock M, Heinz V (2010) RFL, 62 (8): 272
- Schormüller J (1966) Die Erhaltung der Lebensmittel, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart
- Schormüller J (1974) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 2. Aufl., Springer, Heidelberg
- de Vrese H (2010) Was ist ESL-Milch? Ernährungs-Umschau 57: 644–650

Weiterführend Literatur

- Eichner K (1980) ZFL 31: 89

Zusatzstoffe

Reinhard Matissek und Peter Kuhnert

10.1 Einführung, Begriffe

Die Lebensmittelherstellung verlagert sich immer mehr in die Lebensmittelindustrie. Um die bequem gemachten Lebensmittel (**convenience food**) in ihrem halbfertigen, küchen- oder verzehrfertigen Zustand physikalisch, chemisch und mikrobiologisch handelsfähig zu machen, bedarf es stabilisierender Maßnahmen und Stoffe.

Die **fremden Stoffe** des Lebensmittelgesetzes (LMG) von 1936 wurden 1974 mit dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) zu **Zusatzstoffen**. Das Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) von 2005 hatte die Zusatzstoff-Definition an das EG-Recht – insbesondere an die Basis-Verordnung Lebensmittelrecht (VO(EG) Nr. 178/2002) – angenähert. Die einzelnen Zulassungen durch die deutsche Zusatzstoffzulassungs-Verordnung waren durch die Richtlinien der EWG/EG/EU weitgehend vorgegeben („harmonisiert“). Mit der direkt wirkenden Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 werden die Zusatzstoffe nun EG-einheitlich für alle Lebensmittel geregelt; nur für Trinkwasser, Wein und Öko-LM gelten eigene Vorschriften. Auch die Kriterien für Identität und Reinheit der Lebensmittelqualität werden EG-einheitlich durch die Verordnung (EU) Nr. 23/2012 spezifiziert.

Andere als diese ausdrücklich zugelassenen Stoffe und Reinheiten dürfen nicht in, an oder für Lebensmittel verwendet – auch nicht angeboten – werden. Dies nennt man das „Zulassungsprinzip“ oder „Totalverbot mit Erlaubnisvorbehalt“.

Parallel zu den Zusatzstoffen („Technologische Stoffe für Lebensmittel“) und nach dem gleichen Prinzip regelt die EU nun auch die:

- Aromastoffe („Stoffe für die Nase“) in VO(EG) Nr. 1334/2008)
- Enzyme („Stoffe für die LM-Herstellung“) in VO(EG) Nr. 1332/2008)
- Stoffe für Diätetische Lebensmittel in VO(EU) Nr. 609/2013
- Nahrungsergänzungstoffe in VO(EG) Nr. 1925/2006 und RL 2002/46/EG

jeweils mit abschließenden Listen der allein verwendbaren Stoffe.

Deren Pflicht-Kennzeichnung am Lebensmittel beschreibt die Lebensmittel-Informations-Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 (LMIV), doch bestehen daneben einzelne Sonderregelungen.

Zusatzstoffe dürfen nur verwendet werden, wenn und soweit sie ausdrücklich zugelassen worden sind. Die Zulassung darf nur erteilt werden, wenn erwiesen ist, dass ihre Verwendung keinerlei Gesundheitsrisiko bedeutet, technologisch notwendig ist und den Verbraucher nicht „über die Eigenschaften des behandelten Lebensmittels täuscht“. Außerdem wird ein weitgehendes Kenntlichmachen der verwendeten Zutaten und Zusatzstoffe vorgeschrieben. Hierfür gibt die EU jedem zugelassenen Stoff eine **E-Nummer**.

Die Auswahl von Zusatzstoffen und die Festlegung von tolerierbaren Höchstmengen erfordert vom Gesetzgeber große Sorgfalt. So kommen chemische Verbindungen für eine Zulassung als Zusatzstoffe im Lebensmittelverkehr nur dann in Betracht, wenn ihre **gesundheitliche Unbedenklichkeit** von unabhängigen wissenschaftlichen Gremien (weltweit JECFA, in der EU das SCF, seit 2005 die EFSA) genügend begründet und bewiesen ist. Toxikologische Untersuchungen werden nach Vorversuchen an Zellkulturen zur Einengung meist an kurzlebigen Tieren (Maus, Ratte), aber auch an Kaninchen, Hunden usw. durchgeführt. Die Untersuchungen, die meist an zwei Tierarten (ein Nager, ein Nichtnager) erfolgen müssen, erstrecken sich auf:

Akute Toxizität, die ihren Ausdruck im **LD₅₀-Wert** findet und als die Menge eines Stoffes definiert ist, deren Zufuhr bei 50 % der Versuchstiere zum Tode führt. Dieser Wert wird in mg/kg Körpergewicht ausgedrückt. Er ist heute wegen der Tierschutzbestimmungen umstritten.

Die **subakute Toxizität** macht sich bei den Tieren schon nach vier Wochen durch gesundheitliche Beeinträchtigungen bemerkbar.

Die **subchronische Toxizität** wird im 90-Tage-Test ermittelt.

Die **chronische Toxizität** wird durch Fütterungsversuche über Zeiträume von 6 Monaten bis 2 Jahren bestimmt.

Prüfungen auf **Cancerogenität** sind an mindestens zwei Tierarten durchzuführen, da hier unterschiedliche Wirkungen gefunden werden können. So erzeugt β -Naphthylamin bei Mensch und Hund Blasentumore, nicht aber bei Ratten. Darüber hinaus werden Untersuchungen bezüglich folgender qualitativer Faktoren durchgeführt:

- **Mutagenität** ist nachweisbar durch Angriff auf die Desoxyribonucleinsäuren der Zelle. Mutagenitätsmessungen sind, verglichen mit anderen Daten, relativ leicht zugänglich, da sie an Bakterienstämmen (z. B. *Salmonella typhimurium*) vorgenommen werden können (**Ames-Test**). Die signifikante Mutagenität einer Substanz zeigt zwar die Möglichkeit ihrer Cancerogenität, ist aber nicht beweisend, nachdem eine Reihe mutagener Stoffe nicht cancerogen und einige cancerogene Verbindungen nicht mutagen sind. Für die Nicht-Identität beider Eigenschaften wird derzeit eine Rate von jeweils 20 % der Substanzen angenommen. Mutagenitätsuntersuchungen können auch an Säugetier-Chromosomen mittels des „Sister chromatid exchange tests“ durchgeführt werden.
- **Kumulation**: Anreicherung bestimmter Stoffe im Körper, wenn der Ausscheidungsweg überfordert ist und die Anhäufung zu Giftwirkungen führt.
- **Teratogenität**: Eigenschaft zur Erzeugung von Missbildungen an der Leibesfrucht im Mehrgenerationentest.
- **Synergismus**: Wirkungsveränderungen einer Substanz durch eine zweite.
- **Metabolischer Weg**: Das biochemisch/pharmakologische Verhalten der Substanz, das sich aus Prüfungen über Resorption, Stoffwechsel, Speicherung, Ausscheidung und Abbau ergibt.

Die Ergebnisse aller dieser Versuche werden unabhängigen Expertengremien vorgelegt, die sie auf Richtigkeit, Vollständigkeit, Stichhaltigkeit und Signifikanz überprüfen und auswerten. Die Bewertung führt, soweit es die Datenlage zulässt, zu der Menge, die in keinem der Versuche einen messbaren Effekt zeigt, dem **No Observed Effect Level (NOEL)** und durch Dividieren mit einem Sicherheitsfaktor, in der Regel dem Faktor 100 zu der „akzeptierbaren Tagesdosis“ oder **ADI-Wert (acceptable daily intake)**. In den USA wird von der Food and Drug Administration (FDA) für Zusatzstoffe neben dem ADI auch ein sog. **GRAS-Status (Generally recognized as safe)** vergeben.

NOEL und ADI werden ausgedrückt in Milligramm Substanz pro Kilogramm Körpergewicht und Tag (Dimension: mg/kg und d). Gut verträglichen, z. B. gut verdaulichen Stoffen, geben die Experten einen nicht zahlenmäßig definierten ADI („**ADI not specified**“), was besagen soll, dass dieser Stoff bei den bislang bekannten Anwendungen kein Gesundheitsrisiko bedeutet. Begrenzt verträgliche Stoffe erhalten zahlenmäßig begrenzte ADI-Werte. Die für den Menschen nach den bisherigen, wissenschaftlichen Erkenntnissen absolut sichere Tagesdosis in Milligramm ergibt sich als ADI, multipliziert mit seinem Körpergewicht. Ein gelegentliches Überschreiten des ADI bedeutet noch nicht das Vorliegen eines Risikos, sondern lediglich, dass an diesem Tag der Sicherheitsfaktor zum NOEL nicht 100, sondern vielleicht nur 50 betrug. Die ADI-Werte werden von Zeit zu Zeit überprüft, wobei stets die neuesten Testmethoden angewandt werden.

Der Gesetzgeber achtet bei den Zulassungen von Zusatzstoffen darauf, dass die ADI-Werte möglichst nicht überschritten werden. So wird die zu verantwortende Zulassung (HM) bei Verwendung für nur einige Lebensmittel wie folgt berechnet:

$$HM = \frac{ADI \cdot \text{Körpergewicht in kg}}{\text{übliche Verzehrmenge in g}}$$

Beispiel: Die Höchstmenge (HM) eines Backemulgators mit einem ADI von beispielsweise 20 mg/kg Körpergewicht berechnet sich dann für eine 70 kg schwere Person bei einer Verzehrmenge von 400 g Backware folgendermaßen:

$$HM = \frac{20 \text{ mg/kg} \cdot 70 \text{ kg}}{400 \text{ g}} = 3,5 \text{ g/kg}$$

Diese Werte werden in Rechtsregelungen i. d. R. beträchtlich unterschritten, nämlich dann, wenn zur Erzielung des gewünschten Effektes weniger Zusatzstoff ausreicht.

Auf dem Lebensmitteletikett werden dem Verbraucher alle im Lebensmittel verwendeten Zusatzstoffe genannt. Vor dem Namen (oder der E-Nummer) nennt ein Gruppen- oder Klassenname auch den jeweiligen Anwendungsgrund.

10.2 Zugelassene Konservierungsstoffe

Neben der konservierenden Wirkung von Salz, Zucker, Alkohol, bestimmten Säuren oder der Gefrierlagerung von Lebensmitteln bzw. ihrer Sterilisierung durch Einwirkung von Hitze oder Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung oder ionisierenden Strahlen sind es eine Reihe von **chemischen Konservierungsstoffen**, die die Haltbarkeit von Lebensmitteln verlängern. Sie dürfen dort angewendet werden, wo eine technologische Notwendigkeit nachgewiesen ist. Hitzeesterilisierte Lebensmittel (Vollkonserven) benötigen chemische Konservierung nur, wenn der Anbruch noch längere Zeit frisch bleiben soll (z. B. Senfglas). Chemische Konservierungsstoffe üben im Wesentlichen eine keimhemmende, d. h. antiseptische Wirkung aus. Grundsätzlich wird unterschieden zwischen:

- antimykotischer Wirkung (gegen Schimmelpilze)
- antiputrider Wirkung (gegen Fäulniserreger)
- antizymatischer Wirkung (gegen Gärungserreger)

Einige der Konservierungsstoffe greifen offenbar die Zellmembranen der Mikroben an, die sie zerstören oder abdichten, womit lebensnotwendige Austauschvorgänge unterbunden werden. Andere blockieren reaktionsfähige Gruppen der Enzyme z. B. (SH-, C=O- oder NH₂-Gruppen) von Mikroorganismen und wirken so hemmend.

Da ihre Einwirkung kinetisch einer Reaktion 1. Ordnung entspricht, ist die bewirkte Absterberate der Menge an zugegebenem Konservierungsstoff und der Anzahl an Mikroben direkt proportional. Daraus ergibt sich, dass die Anwendung chemischer Konservierungsmittel nur bei frischen Lebensmitteln, d. h. bei niedrigen Keimzahlen, sinnvoll ist. Weiter wichtig sind Organismenart, Temperatur und Säuregrad im Lebensmittel.

In ■ Tab. 10.1 sind die zugelassenen Verbindungen mit konservierender Wirkung zusammengestellt.

Sorbinsäure (E 200) kommt in der Vogelbeere in Form ihres δ -Lactons (Parasorbinsäure, Sorbinöl, 5-Hydroxy-2-hexensäurelacton) vor. Im Säugetierkörper wird sie durch β -Oxidation abgebaut, woraus sich ihre Ungefährlichkeit ergibt. Sie ist in der Hauptsache antimykotisch

■ **Tab. 10.1** Zugelassene Konservierungsstoffe und ihre ADI-Werte

E-Nummer	Konservierungsstoffe	übliche Anwendung in mg/kg Lebensmittel	ADI in mg/kg KG · d
200–203	Sorbinsäure und Sorbate	20–2.000	20
210–213	Benzoessäure und Benzoate	20–2.000	5
214–215	Ethyl- u. Natriumethyl-PHB	300	10
218–219	Methyl- u. Natriummethyl-PHB	300	10
220–228	Schwefeldioxid und Sulfite	30–2.000	50
234	Nisin	3–10	0,13
235	Natamycin, Pimaricin	Nur Oberflächen	0,3
239	Hexamethylenetetramin	25	0,15
242	Dimethyldicarbonat, DMDC	200	Akzeptabel
243	Ethyl-Lauroyl-Arginat	100–200	4
249–250	Nitrite	50–200	0,06
251–252	Nitrate	100–300	5
260–263	Essigsäure und Acetate	qs	n.s.
270	Milchsäure	qs	n.s.
280–283	Propionsäure und Propinate	1.000–3.000	n.s.
284–285	Borsäure und Natriumtetraborat, Borax	4.000	0,4
290	Kohlendioxid, CO ₂	qs	n.s.
1105	Lysozym	qs	Akzeptabel
---	Räucherrauch, Rauch	qs	n.s.
qs <i>quantum satis</i> n.s. not specified (s. Text)			

wirksam, vermag darüber hinaus aber auch andere Mikroorganismen in ihrem Wachstum zu hemmen, indem sie dort physiologische Dehydrierungsvorgänge inhibiert. Sie wird in Mengen von 0,01–0,3 % in Margarine, Käse, Eigelb, Gemüse, Obsterzeugnissen, Backwaren und Wein angewandt. Besondere Bedeutung hat sie früher als Konservierungsstoff gegen Schimmelpilzbefall in Schnittbrot erlangt. In Fisch- und Fleischerzeugnissen wird sie in Kombination mit anderen Konservierungsmitteln verwendet. Obwohl Sorbinsäure im Säuren ihre höchste Wirkung entfaltet, ist sie doch bei weitem nicht so pH-abhängig wie Benzoessäure.

Benzoessäure (E 210) wird natürlicherweise in Beerenfrüchten, z. B. der Preiselbeere, gefunden. Sie entsteht auch in fermentierten Milcherzeugnissen durch Lactobazillen in „wirksamen“ Mengen durch Umsetzung von vorhandener Hippursäure. Da nur ihre undissoziierte Form die lipoidähnliche Membran von Mikroorganismen durchdringen kann, entfaltet sie ihre Wirksamkeit nur in sauren Speisen (Marinaden usw.). Normal wird sie in Dosierungen von 0,05–0,4 % angewandt. Während aerobe Bakterien schon durch geringe Konzentrationen Benzoessäure

inhibiert werden, sind zur Konservierung gegen Hefen und Schimmelpilze wesentlich größere Mengen notwendig. Die Wirkung der Benzoesäure beruht auf ihrem Hemmeffekt gegenüber Katalase und Peroxidase, wodurch eine Wasserstoffperoxid-Ansammlung in den Zellen hervorgerufen wird. Aus dem menschlichen Organismus wird sie als Hippursäure ausgeschieden. Über eine Kumulation ist nichts bekannt.

Quantum satis

Quantum satis kommt aus dem Lateinischen und bedeutet „ausreichende Menge“ bzw. „so viel wie nötig“. Die Bezeichnung wird als Mengenangabe für Lebensmittelzusatzstoffe verwendet, für die keine Höchstmenge festgelegt ist. Dies gilt für Stoffe mit praktisch unbegrenzter Verträglichkeit, wie z. B. vollständig verdauliche Stoffe. Diese Angabe bedeutet aber keineswegs „beliebig viel“, sondern ist nach Artikel 11 der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 mit mehrfachen Einschränkungen versehen:

- Technisch erforderliche Menge bezogen auf den Einzelfall
- Beachtung und Einhaltung der „Guten Herstellungspraxis“ (engl. Good Manufacturing Practice, GMP)
- Vermeidung der Irreführung des Verbrauchers

Ester der p-Hydroxybenzoesäure („PHB-Ester“, E 214–215, E 218–219) wirken nicht nur antimykotisch, sondern auch gegen zahlreiche Bakterien (*E. coli*, *Salmonellen*, *Staphylokokken* etc.). Aufgrund ihrer geringeren Polarität kann die Verbindungsgruppe auch bei höheren pH-Werten angewandt werden, wo sie immer noch Lipid-Membranen zu durchdringen und zu schädigen vermag. Sie wird in Mengen von 0,05–0,1 % eingesetzt. PHB-Ester werden zum größten Teil unverändert ausgeschieden, in kleinen Mengen wurden daneben Phenole gefunden.

Propionsäure (E 280–283) bzw. ihr Natrium-, Kalium- oder Calciumsalz wird vorwiegend zur Konservierung von Schnittbrot, speziell zur Verhinderung des durch *Bacillus subtilis* bzw. *B. mesentericus* bewirkten Fadenziehens eingesetzt. Sie wird normalerweise in Mengen von etwa 0,3 % und in Kombination mit Sorbinsäure verwendet. Schnittbrot kann auch durch Nacherhitzung in der Verpackung haltbar gemacht werden.

Die genannten Verbindungen entfalten besonders hohe Wirksamkeit als Gemische, indem sie synergistisch zusammen wirken.

Schweflige Säure (E 220–228) ist wohl eines der bekanntesten Konservierungsmittel überhaupt. Sie kann sowohl in Form des Anhydrids (SO_2) als auch ihrer Natrium-, Kalium- und Calciumsalze eingesetzt werden. Da ihr Bisulfition ebenfalls wirksam ist, kann sie auch in neutralem Milieu konservierend wirken. In der Hauptsache dient sie zur Konservierung von Obst- und Gemüseprodukten, die zum Teil ohne schweflige Säure weder mikrobiell noch farblich stabil gemacht werden können.

Schweflige Säure und ihre Verbindungen hemmen bereits in Konzentrationen von 20 mg/kg das Wachstum von Schimmelpilzen und Kahlhefen. Ihre Anwendung im **Weinbau** wurde bereits von Homer beschrieben, nachdem erkannt wurde, dass sie Wildhefen abtöten kann und somit unkontrollierte Gärungen bei der Weinbereitung verhindert. In besonders hohen Konzentrationen darf schweflige Säure in Trockenfrüchten (bis 2 g/kg), in zerkleinertem Meerrettich und in Obstpulpn, die zur Konfitüren-Herstellung vorgesehen sind, als Farbstabilisator verwendet werden, weil sie die enzymatische Bräunung unterdrücken kann.

Die Bedeutung der schwefligen Säure ergibt sich nicht nur aus ihrer Hemmwirkung gegenüber Mikroorganismen, sondern auch aus ihrer Fähigkeit, die enzymatische Bräunung pflanzlicher Polyphenol-Systeme und auch nicht-enzymatische Bräunungsreaktionen zwischen Proteinstoffen und reduzierenden Zuckern (**Maillard-Reaktion**) zu verhindern. Dagegen darf schweflige Säure nicht zur Konservierung von Fisch und Fleisch verwendet werden, da sie eventuell auftretende Fäulnisgerüche überdecken würde.

Schweflige Säure ist nicht ganz ungiftig. So kann sie in Mengen ab 40 mg/L Wein Kopfschmerzen bewirken. Unverträglichkeiten gegen schweflige Säure sollen sich besonders bei einer Subacidität des Magens einstellen. Aufgrund dessen müssen Zusätze von mehr als 10 mg/kg oder 10 mg/L gekennzeichnet werden. Ihr Geschmacksschwellenwert liegt bei etwa 50 mg/L. Schweflige Säure zerstört Vitamin B₁ und Biotin, während die Vitamine A und C stabilisiert werden.

Räucher-Rauch wird durch Verschwelen von Laub- und Nadelhölzern hergestellt. Die pyrolytische Zersetzung des Holzes bewirkt die Freisetzung verschiedener Phenole (aus Lignin) und Aldehyde (aus Cellulose), die mit Fleischprotein farbige Kondensationsprodukte bilden. Damit erhalten geräucherte Lebensmittel nicht nur den erwünschten Räuchergeschmack und eine gelbliche Farbe, sondern werden gleichzeitig konserviert. Hierfür dürften in der Hauptsache **Formaldehyd**, **Acetaldehyd**, **Methanol** sowie eine Reihe von **Phenolen** (Guajacol, Phenol, 2,6-Dimethoxyphenol) und **Kresolen** verantwortlich sein. **Torf** darf zur Herstellung von Räucher-Rauch wegen der damit verbundenen überhöhten Bildung cancerogener, polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK, ► Abschn. 11.5.1) nicht verwendet werden (Ausnahme: Malz zur Herstellung von **Whisky**). Da Räucher-Rauch aus Holz auch **Benzo[a]pyren** und andere PAK enthält, ist dafür Sorge zu tragen, dass die Grenzwerte eingehalten werden. Sie betragen für Benzo[a]pyren in geräucherten Fleisch- und Fischerzeugnissen 5 µg/kg, in Raucharomen 10 µg/kg und in Lebensmitteln mit Raucharomen 0,03 µg/kg.

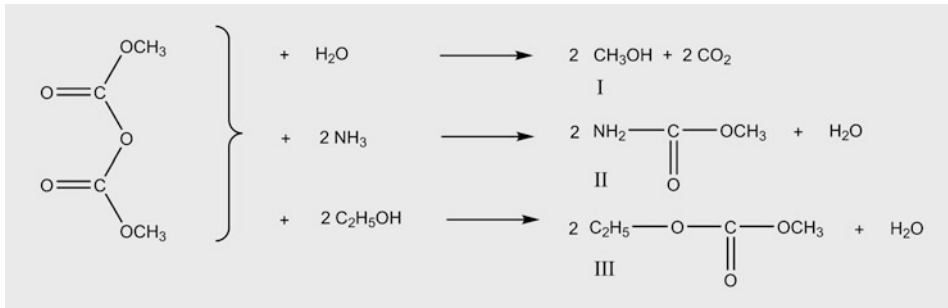
Rauch-Aromen, also Zubereitungen aus Rauchkondensaten, werden immer mehr verwendet, weil hier Kontaminationen viel sicherer vermieden werden können als beim schwer kontrollierbaren Direktrauch.

Nitrite (E 249–250) und **Nitrate (E 251–252)** werden im **Pökelprozess** in erster Linie zur sog. **Umrötung** von Fleisch eingesetzt. Dabei wird der Muskelfarbstoff **Myoglobin** in **Stickoxid-Myoglobin** (Stickoxid-Myochromogen) umgewandelt, das auch beim Kochen und Braten nicht zerfällt und so dem Fleisch eine ansprechende rote Farbe verleiht, während in unbehandeltem Fleisch aus Myoglobin graues **Metmyoglobin** entsteht. Auslösendes Agens der Umrötung ist in jedem Fall das aus Nitrit gebildete **NO**, weshalb z. B. Nitrat zunächst reduziert werden muss, was durch Nitratreductasen enthaltende Mikroben geschieht (zur Umrötung s. ► Abschn. 16.2.5). Zu ihrer Unterstützung wird gerne etwas Zucker zugegeben. **Nitritpökelsalz** enthält üblicherweise 0,4–0,5 % Natriumnitrit. Bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen darf eine Höchstmenge von 150 mg Nitrit pro Kilogramm zugesetzt werden. Bei Rohschinken – einem auf traditionelle Weise gepökeltem Fleischerzeugnis – ist die Dosierung von Nitrit so abzustimmen, dass am Ende des Produktionsvorganges nicht mehr als 50 mg/kg enthalten ist. **Nitrat** kann auch zu Hartkäse und eingelegten Heringen zugesetzt werden. Erheblich höhere Mengen können in vielen Salat- und Gemüsesorten aus (zu später) Düngung gespeichert werden.

Eine **Pökellung** bringt für Fleisch nicht nur die erwünschte Farbveränderung, sondern zusätzlich einen Konservierungseffekt, der sich vor allem auch auf *Clostridium botulinum* erstreckt, dessen Toxin (Botulismus-Toxin) das stärkste bekannte Gift darstellt.

Bei der Pökellung sind drei Verfahren bekannt:

- **Nasspökellung** Einlegen der Fleischstücke in eine 20–25%ige Pökellake
- **Trockenpökellung** Übersichten von Fleisch mit Pökelsalz



■ Abb. 10.1 Reaktion von Pyrokohlensäuredimethylester

— Schnellpökellung Einspritzen von Pökellake in die Adern oder den Muskel

Nitrit ist für den Menschen toxisch. So führen beim Erwachsenen schon 0,5 g Kaliumnitrit zu **Methämoglobinämie**. Hierbei entsteht aus **Hämoglobin** das **Hämiglobin**, das dann für den Sauerstoff-Transport ausfällt. Besonders sind Säuglinge in den ersten drei Lebensmonaten stark gefährdet, da bei ihnen die Häminreductasen noch nicht voll ausgebildet sind.

Bei Zusatz von 15–25 g Nitritpökelsalz zu einem Kilogramm Wurstbrät sind theoretisch Nitrit-Gehalte von 60–125 mg/kg in der Wurst zu erwarten. Die tatsächlichen Nitrit-Gehalte in Wurst dürften allerdings noch darunter liegen. Darüber hinaus darf nicht verkannt werden, dass Nitrit mit sekundären Aminen beim Erhitzen die stark cancerogenen **Nitrosamine** (► Abschn. 11.5.2) bildet. In der Tat werden in gepökelten Fleischwaren erhöhte Nitrosamin-Gehalte gefunden. Vor allem aber dürfen Fischwaren wegen der in ihnen enthaltenen Methylamine keinesfalls mit Pökelsalzen behandelt werden.

Natamycin (E 235, Pimaricin) ist ein **Makrolid-Antibiotikum**, das sich besonders zur Oberflächenbehandlung von Wurst und Käse eignet, wo es den Schimmelansatz behindert. In dieser Wirksamkeit übertrifft es die Sorbinsäure bei weitem. In der EU darf es für die Konservierung der Oberfläche von Hartkäse und getrockneter Rohwurst (Salami-Typ) angewandt werden.

Nisin (E 234) und **Lysozym (E 1105)** sind enzymaktive **Polypeptide** (auch als Bakteriozine bezeichnet) mit stark keimhemmender Wirkung. Sie werden durch genetisch optimierte Bakterien fermentativ gewonnen und stabilisieren Käse, Sahne, Desserts bzw. erlauben mildere Konservierungsbedingungen. In Wein verhindern sie Nachgärungen und den biologischen Säureabbau.

Ethyl-Lauryl-Arginat (E 243) zeigt als Neutralester von Aminosäuren durch Detergentienwirkung einen keimhemmenden Effekt, z. B. bei Fleischwaren, Feinkostsalaten und Erfrischungsgetränken.

Pyrokohlensäuredimethylester (E 242, Dimethyldicarbonat, DMDC) ist ein ideales Mittel zur Bekämpfung von Hefen und Keimen in Fruchtsäften und Limonaden, da es sehr schnell wirkt und innerhalb weniger Stunden in Methanol und Kohlendioxid zerfällt (■ Abb. 10.1).

Neben der Reaktion mit Wasser zu Methanol (I) kann DMDC auch mit anderen Bestandteilen von Getränken reagieren (■ Abb. 10.1). In Anwesenheit von Ammoniumsalzen entsteht das nicht cancerogen wirkende **Methylcarbamat** (II); mit Ethanol bildet sich **Methylethylcarbonat** (III).

Die Anwendung von DMDC wird jedoch auf alkoholfreie Getränke begrenzt, weil in Gegenwart von Ethanol eine Umsetzung zu **Ethylurethan** (III) denkbar ist, das (in allerdings relativ hohen Dosen) krebserregend sein kann.

10.3 Weitere, konservierend wirkende Stoffe

In einigen Nicht-EU-Ländern sind weitere Konservierungsstoffe in Gebrauch oder finden zum Entkeimen von Kosmetika, Arzneimitteln, Verpackungen oder anderen Bedarfsgegenständen Verwendung.

Ameisensäure entfaltet besonders starke Wirksamkeit gegenüber Bakterien, Schimmelpilzen und Hefen. Sie muss möglichst in undissoziierter Form angewandt werden, weshalb sie nur im sauren Bereich einsetzbar ist (z. B. Obstsaft, Sauergemüse). In pektinreichen Lebensmitteln kann sie nicht angewandt werden, da sie Pektine ausfällt.

Borsäure (E 284) wurde früher vor allem zum Konservieren von **Krabben** verwendet. Sie wird noch in mild gesalzenem russischen **Kaviar (Malossol)** gefunden. Borsäure stört den Phosphat-Metabolismus von Mikroorganismen und blockiert die Decarboxylierung von Aminosäuren. Darüber hinaus bildet sie mit Vitamin B₆ (Pyridoxal) einen Komplex und wirkt so als Antagonist. Da Borsäure im Fettgewebe und Zentralnervensystem des Menschen kumuliert wird und zu pathologischen Krankheitsbildern Anlass gibt, ist sie in der EU nur noch für Kaviar zugelassen, weil dessen Verzehrsmengen niedrig genug sind, um die Ausscheidungsrate von ca. 40 mg Borsäure pro Tag nicht zu überschreiten.

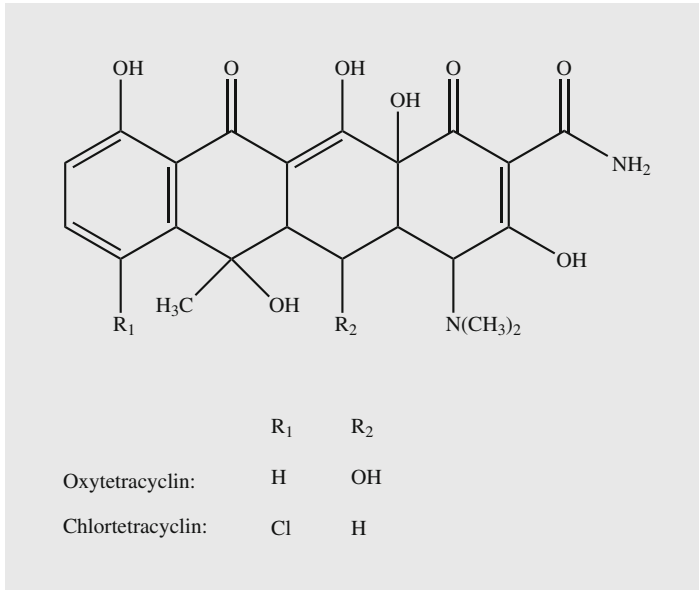
Bromessigsäure wurde früher in Frankreich zum Konservieren von süßem Wein benutzt. Ihre Wirkung beruht auf der Reaktion mit SH-Gruppen, wodurch Enzymblockierungen ausgelöst werden. Da dieser Effekt auch beim Menschen zu erwarten ist, ist sie nicht mehr zugelassen. Die weniger giftige **Monochloressigsäure** wurde vor einigen Jahren missbräuchlich in Bier angewandt. Sie wird auch zur Reinigung von Bierleitungen verwendet.

Die Wirksamkeit von **Hexamethylentetramin (E 239)** beruht auf der pH-abhängigen Abspaltung von **Formaldehyd**. Dieser Konservierungsstoff wirkt weitgehend spezifisch gegen Bakterien, während ein konservierender Effekt gegenüber Hefen und Schimmelpilzen ganz besonders hohe Konzentrationen erfordern würde. Bewährt hatte sich Hexamethylentetramin in Mengen von 250–800 mg/kg zur Konservierung von Kaltmarinaden, Krebsfleisch und ähnlichen Erzeugnissen. Der Effekt beruhte auf einem Angriff des abgespaltenen Formaldehyds auf NH₂-, SH- oder OH-Gruppen von Proteinen, die dadurch soweit verändert werden, dass sie z. B. durch Proteasen schwerer gespalten werden. Weil Formaldehyd als cancerogen gilt, ist seine Anwendung ebenso wie die von Hexamethylentetramin in der EU verboten. Kleine Restmengen in der italienischen Käsesorte **Provolone** werden allerdings toleriert.

Salicylsäure wurde früher bei der haushaltsmäßigen Herstellung von Marmelade als Konservierungsstoff verwendet. Die auch in der Natur (Beerenfrüchte, einige Gemüse, ► Abschn. 20.10.4 und 21.2) vorkommende Verbindung wirkt wesentlich schwächer konservierend als Benzoesäure. Da bei ihrer Anwendung die Gefahr einer Decarboxylierung besteht und das freie Phenol zur Schädigung von Schleimhäuten und des Zentralnervensystems führen kann, ist Salicylsäure international als Konservierungsstoff verboten.

Wasserstoffperoxid wurde früher zum Entkeimen von Milch (bis 0,04 %) verwendet, in den Tropen z. T. heute noch. Es dient zum Bleichen bzw. Farbstabilisieren bei der Herstellung von Stärken, Gelatine, Pflanzenprotein und Fischfilets, sowie zum Entkeimen von Packmaterial und Bedarfsgegenständen. Überschüsse werden durch Katalase, Sulfite oder Erhitzen beseitigt.

Antibiotika. Während die bisher behandelten Konservierungsmittel vorwiegend an den Bakterienmembranen bzw. an SH-Gruppen von Enzymen (Primärhemmung NAD-abhängiger Reaktionen) angreifen, inhibieren Antibiotika die Ribosomentätigkeit und damit die Protein-



■ Abb. 10.2 Strukturformeln von Tetracyclinen

biosynthese. **Nisin** und **Natamycin** sind Beispiele für Antibiotika, die im Lebensmittelbereich eingesetzt werden. Weitere Substanzen aus dieser Gruppe sind **Tetracycline**, **Terramycin (Oxytetracyclin)** und **Aureomycin (Chlortetracyclin)**. Die Strukturformeln sind in ■ Abb. 10.2 dargestellt.

So bewirken 5 mg/kg **Oxytetracyclin** auf Eis zum Kühlen von Fisch erhebliche Haltbarkeitsverlängerungen. Ebenso waren Frischfleisch und Hähnchen nach Tauchen in wässriger Lösung mit 10 mg/kg Oxy- bzw. Chlortetracyclin (**Acronisations-Verfahren**) sehr viel länger haltbar. Das **Makrolid-Antibiotikum Tylosin** wird in Ostasien zum Konservieren von Fischzubereitungen verwendet.

Antibiotika werden beim Kochen der Lebensmittel nicht vollständig abgebaut. In Deutschland ist die Behandlung von Lebensmitteln mit solchen Antibiotika nicht erlaubt. Über Antibiotika als Rückstände von Tierarzneimitteln ► Abschn. 12.2.2.

Ethylenoxid und **Propylenoxid**, wichtige Grundstoffe zur Herstellung u. a. von Tensiden und Emulgatoren, wurden früher zur Schädlingsbekämpfung und zur Konservierung von Trockengewürzen und Trockenfrüchten eingesetzt. Seit einigen Jahren sind diese stark alkylierend wirkenden Mittel nicht mehr in der Anwendung, weil ihre Reaktion mit Chloriden zu stark cancerogenen Chlorhydrinen führt.

Biphenyl, **Orthophenylphenol** und **Thiabendazol** zur Nacherntebehandlung (Schimmelverhütung) von Frischobst galten bislang als Konservierungsstoffe **E 230–233**, gelten jetzt aber als **Pflanzenschutzmittel** und bleiben als solche deklarationsfrei.

In der EU zum Konservieren von Lebensmitteln nicht zugelassene (jedoch evtl. als Technische Hilfsstoffe eingesetzte) Stoffe sind in ■ Tab. 10.2 zusammengestellt.

■ **Tab. 10.2** In der EU zum Konservieren von Lebensmitteln nicht zugelassene Stoffe

Stoff	Formel	Evtl. Verwendungen
Formaldehyd, Paraldehyd	HCHO	Fischerzeugnisse, Kosmetika, Reinigungsmittel
Perhydrol u. a. Peroxide	HOOR	Milch, Fleisch, Backwaren, Entkeimungsmittel
Ethylenoxid, Propylenoxid	$(\text{CH}_2)_2\text{O}$	Kräuter, Gewürze, Tees, Entwesungsmittel
Chlor- und Bromessigsäure	BrCH_2COOH	Bier, Wein, Erfrischungsgetränke
Pyrokohlensäurediethylester	$\text{O}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	Erfrischungsgetränke, Bier, Wein
Salicylsäure	Ortho-Hydroxybenzoesäure	Konfitüren
Ameisensäure, Formiate	HCOOH	Obst- und Gemüse-Zubereitungen
Dehydracetsäure + Salze	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	Kosmetika, Emulsionen, Trockenobst
Chlor, chlorabspaltende Verbindungen		nur zur Trinkwasserentkeimung
Ozon	O_3	nur zur Trinkwasserentkeimung

10.4 Antioxidantien

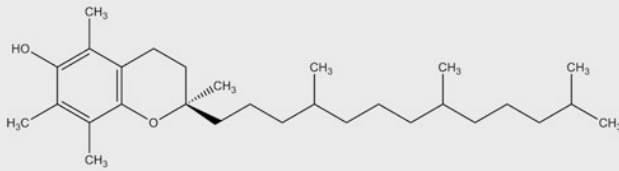
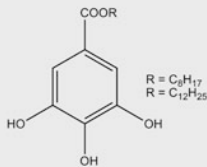
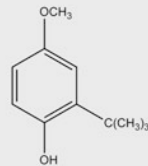
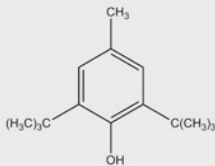
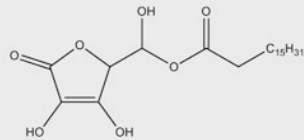
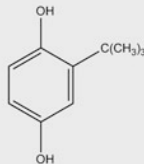
Fette, die ungesättigte Fettsäuren enthalten, können sehr leicht durch **autoxidative Prozesse** des Luftsauerstoffs geschädigt werden (► Abschn. 6.6.2). Es wird versucht, dem durch entsprechende Reinigung und geeignete Verpackung der Fette vorzubeugen. Dennoch kann in einigen Fällen die Anwendung spezieller Antioxidantien notwendig sein. Dabei handelt es sich meistens um Lebensmittel, in denen Fett großflächig dem Angriff von Luftsauerstoff ausgesetzt ist, wie Trockensuppen und -soßen, Kartoffeltrockenprodukte, Knabbererzeugnisse und Walnusskerne. Auch ätherische Öle und andere Essenzen sowie Kaumassen dürfen mit Antioxidantien gegen Autoxidation geschützt werden, die hier schon in geringem Ausmaß zu erheblichen geschmacklichen Beeinträchtigungen führen würde.

In ■ Tab. 10.3 sind diejenigen Antioxidantien aufgeführt, die einzelnen Lebensmitteln unter Kenntlichmachung zugesetzt werden dürfen. Die natürlich vorkommenden **Tocopherole (E 306, ► Abschn. 3.8, ► Abb 3.1)** sind allgemein als Zusatzstoffe zugelassen. Das gilt u. a. auch für **L-Ascorbinsäure (E 300)** und ihre synthetischen Pendanten (**E 307–309**) sowie für fettlösliche **6-Palmitoyl-L-Ascorbinsäure (E 304)**, die alle synergistisch wirken und Sauerstoff abfangen können. Auch **Citronen-** und **Weinsäure** wirken synergistisch, weil sie Schwermetallionen komplex binden können. Zur besseren Fettlöslichkeit werden sie mit Fettsäuren (Stearylcitrat) oder Monoglyceriden verestert (Weinsäuremonoglycerid) eingesetzt.

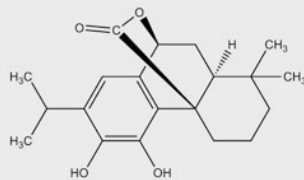
Die Wirkung phenolischer Antioxidantien wird mit ihrer Fähigkeit erklärt, radikalische Bruchstücke abzufangen und zu binden, wobei sich die Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung positiv auswirkt (■ Abb. 10.3). Ihre Wirkung wird erheblich unterstützt durch Komplexbildner (z. B. Phosphate, Citrate, EDTA), die pro-oxidativ wirkende Metallionen (Fe, Mn, Cu) komplex binden und so deaktivieren.

■ Tab. 10.3 Im Lebensmittelverkehr zugelassene Antioxidantien

Tocopherole

Gallate
(Octyl-,
Dodecyl-)Butylhydroxy-
anisol (BHA)Butylhydroxy-
toluol (BHT)6-Palmitoyl-
L-ascorbinsäure
(Ascorbyl-
palmitat)tert. Butylhydro-
chinon (TBHQ)

Carnosol

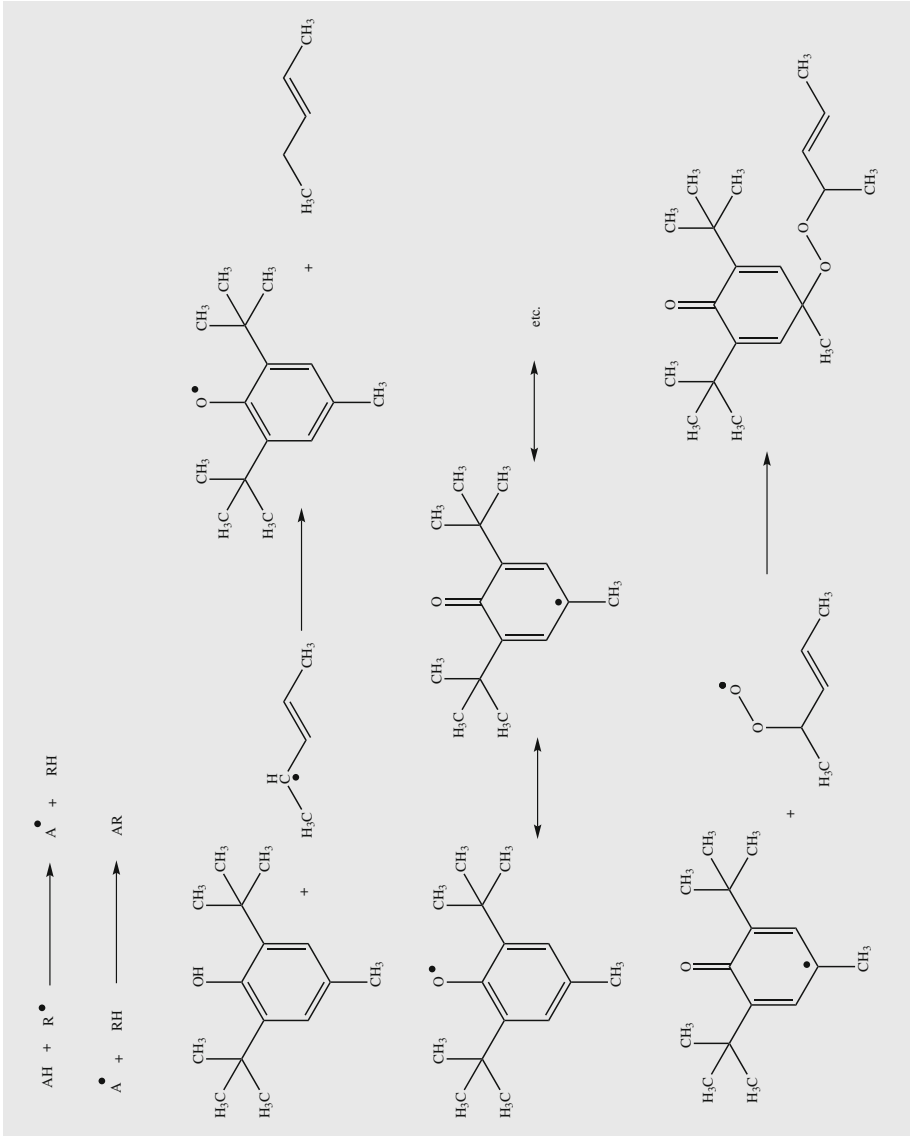


Aus ■ Abb. 10.3 ist ersichtlich, dass Antioxidantien im Verlaufe autoxidativer Einflüsse verbraucht werden. Daher werden günstige Ergebnisse nur dann zu erwarten sein, wenn das Antioxidans ins frische Fett gegeben wird, um seine Wirkung bereits innerhalb der Induktionsperiode entfalten zu können. Abgesehen von den vom Verordnungsgeber tolerierten Höchstmengen besitzen Antioxidantien optimale Wirkung innerhalb bestimmter Konzentrationen. Nach Zusatz zu großer Mengen sollen sie pro-oxidativ wirken können, wobei sie in größere Molekülverbände mit eingebunden werden.

Die Ester der natürlich vorkommenden **Gallussäure** besitzen ausgezeichnete antioxidative Eigenschaften. Neben den in der EU zugelassenen **Propyl-, Octyl- und Dodecylestern** (E 310–312) werden auch andere Gallate gehandelt. Wegen der geringen ADI-Werte von 0,5 mg ist die Anwendung auf 200 mg pro kg Fett für bestimmte Lebensmittel begrenzt.

Butylhydroxytoluol (BHT, E 321), **Butylhydroxyanisol (BHA, E 320)** und **tert.-Butylhydroxychinon (TBHQ, E 319)** sind synthetische Antioxidantien mit recht guter antioxidativer Wirksamkeit. Sie werden häufig im Gemisch mit Gallaten und Tocopherolen eingesetzt, und zwar nicht nur

■ Abb. 10.3 Wirkungsmechanismus von Antioxidantien. Ungepaarte Elektronen



in Lebensmitteln, sondern auch in Verpackungsmaterialien. Toxikologisch scheint BHT nicht ganz unproblematisch zu sein, da nach Verfütterung an Ratten Störungen im Fettstoffwechsel der Leber auftraten. Sie werden offenbar vorübergehend mit dem Fett resorbiert, jedoch recht schnell wieder ausgetauscht und ausgeschieden. Ihr ADI-Wert liegt vorläufig bei 0,5 mg/kg Körpergewicht. Auch BHA wurde in letzter Zeit wegen schädlicher Nebenwirkungen angegriffen. Hier handelte es sich offensichtlich darum, dass im toxikologischen Experiment zu große Konzentrationen angewandt worden waren, die an der Magenschleimhaut der Ratten zu Irritationen geführt hatten.

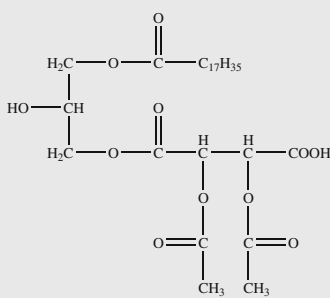
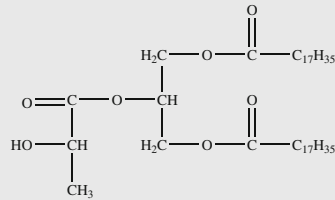
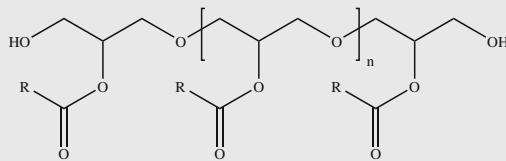
Carnosol in Extrakten aus Rosmarin (**E 392**) und andere pflanzliche Polyphenole wirken – wie Gallate – stark antioxidativ durch vicinale OH-Gruppen am Phenolring.

10.5 Emulgatoren

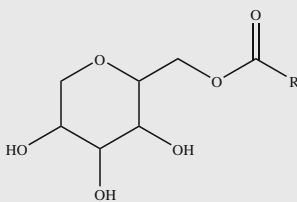
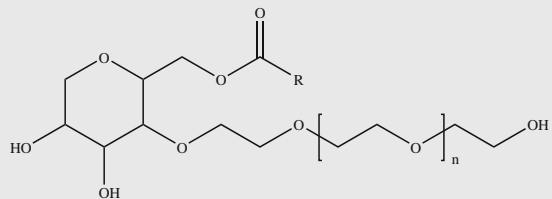
Unter **Emulgatoren** werden amphiphile Verbindungen verstanden, die in der Lage sind, Grenzflächenspannungen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten zu verringern. In Lebensmitteln vermitteln sie zwischen den **hydrophoben** Kohlenwasserstoffteilen der Fettsäuren und den **hydrophilen** Kohlenhydraten (Glycerin, Zucker, Stärken und deren Hydratformen). Natürlich vorkommende Emulgatoren sind z. B. die **Lecithine**, die in ihrem Phosphat-Rest eine stark hydrophile und in den Fettsäureketten stark lipophile Gruppen besitzen. Sie werden hauptsächlich aus Sojabohnen und Eigelb gewonnen. Auch **Sterole** können als Emulgatoren wirksam sein, da sie ein beträchtliches Wasserbindungsvermögen bei allerdings nur mäßiger Grenzflächenaktivität besitzen.

Die **Mono-** und **Diglyceride** (**E 471**) sind als teilverseifte Fette natürliche Emulgatoren (► Abschn. 6.5.1). **An-Estern** von **Hydroxysäuren** (**E 472a-e**) oder **An-Ethern** von **Polyglycerinen** (**E 475+476**) an die freien OH-Gruppen des Glycerins verstärkt den hydrophilen Teil; polare Anteile fördern auch das Einbinden von Gasen zu schaumigen Dreiphasensystemen. Die Konstitution einer Reihe derartiger Emulgatoren ist in ■ Abb. 10.4 dargestellt.

Emulgatoren finden in der Lebensmitteltechnologie vielfältige Anwendung. So können sie die plastischen Eigenschaften eines Lebensmittels positiv beeinflussen, indem sie z. B. die Streichfähigkeit von Margarine oder die Plastifizierung von Kaugummi-Massen erleichtern. Auch können sie die Einarbeitung von Luft in halbfeste Systeme wie z. B. Softeis unterstützen. Vor allem aber verbessern sie die Benetzung fetthaltiger Partikel, wie sie z. B. in Milch-, Ei- und Getränkepulvern, Kartoffeltrockenmassen und anderen Instantprodukten vorliegen, deren Auflösung in Wasser durch sie beschleunigt wird. Auch in Stärkeerzeugnissen wirken sie sich positiv aus. So werden Emulgatoren zu Feinen Backwaren in Mengen bis 2 % zugesetzt, womit eine gleichmäßige Porung erreicht wird. Da sie die Rückkristallisation gequollener Stärke (**Retrogradation**) verzögern, können sie gleichzeitig dem **Altbackenwerden** von Gebäck entgegenwirken. Auch in Schokolade verzögern sie die Kristallisation von Kakaobutter, die sich manchmal als **Fettreif** äußert. Besonders positive Wirkungen zeigen sie bei Überzugsmassen von Früchten, Nüssen und Käse, wo sie Aromaverlust und einem Austrocknen entgegenwirken.

Diacetylweinsäure-
monostearinsäureglyceridMilchsäure-
distearinsäureglycerid

Polyglycerin-Fettsäureester

Sorbitan-6-Fettsäureester
"Span"-Typ4-Polyoxyethylen-sorbitan-6-Fettsäureester
"Tween"-Typ

■ Abb. 10.4 Chemischer Aufbau wichtiger Emulgatoren

Retrogradation und Altbackenwerden

Retrogradation bedeutet das Unlöslichwerden verkleisterter Stärke bzw. Stärkeregeln. Dies ist praktisch eine Rückbildung zuvor verkleisterter Stärke vom gelösten, stark gequollenen Zustand in einen unlöslichen, entquollenen Zustand. Dies betrifft hauptsächlich die Amylose (weniger das Amylopektin), die aus einem dreidimensionalen Glucosemolekül-Netz aufgebaut ist und daher Wassermoleküle nicht sehr gut fixieren kann.

Altbackenwerden von Backwaren hat seine Ursache in der Retrogradation. Die Stärke des Mehls gibt die gebundenen/eingelagerten Wassermoleküle teilweise wieder ab und geht in einen kristallinen Zustand über. Die Backware wird durch die veränderte Textur (sprödere Konsistenz) altbacken.

■ **Tab. 10.4** Emulgatoren, die *quantum satis* für Lebensmittel allgemein zugelassen sind

E-Nummer	Verkehrsbezeichnung	Handelsname	HLB-Wert
322	Lecithine	Sojalecithin	3–4
		Lysolecithin	7–11
405	Fettsäureester der Ascorbinsäure	Ascorbylpalmitat	8
470	Salze der Speisefettsäuren	Seife	Sauer: 3
			Neutral/alkalisch: 16–18
471	Mono- und Diglyceride von Speisefettsäuren (MDG)	Monoglycerid	3–4
472 a	Essigsäureester von MDG	Acetofette, Acetem®	3–4
472 b	Milchsäureester von MDG	Lactoglyceride, Lactem®	4–6
472 c	Citronensäureester von MDG	Citroglyceride, Citrem®	4–12
472 d	Weinsäureester von MDG	–	–
472 e+f	Mono- und Diacetylweinsäureester von MDG	Dawe®	8–10
1450	Stärkeoctenylsuccinat	Na-SOS	14–18

HLB-Wert: s. Text

– keine Angabe

quantum satis: ■ Tab. 10.1

Nicht zulassungsbedürftig sind natürlich Eidotter und Sahne. Aber auch teilverseifte und teilhydrolysierte Fette sowie aufgeschlossenes Protein und Casein sind nicht zulassungsbedürftig. In ■ Tab. 10.4 sind die zugelassenen Emulgatoren aufgelistet. Nicht zugelassen sind detergentien-ähnliche sulfonierte Verbindungen und weitere Ethoxylate.

HLB-Wert

Der **HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance)** drückt rechnerisch und auch experimentell die Wirkungsweise von Emulgatoren aus.

In einem Wasser-Öl-System entstehen – auf einer Skala zwischen Paraffin HLB=0 und Wasser HLB=20 ausgedrückt – durch Emulgatoren mit HLB=2–8 bevorzugt Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Typ), mit HLB=14–18 wird Öl in Wasser emulgiert (O/W-Emulsion mit durchgehenden wässrigen Phasen).

■ Tabelle 10.4 und 10.5 listen die zugelassenen Emulgatoren mit ihren Handelsnamen und HLB-Werten auf.

■ **Tab. 10.5** Emulgatoren, die mit Mengenbegrenzung nur für einige Lebensmittel zugelassen sind

E-Nummer	Verkehrsbezeichnung	Handelsname	HLB-Wert
432–436	Polysorbate	Tween®	10–16
442	Ammonphosphatide	Emulgator YN®	4–6
473	Zuckerester von Speisefettsäuren	Saccharoseester	3–16
474	Zuckerglyceride	E473 + E471	3–15
475	Polyglycerinester von Speise-FS	Polyglycerinester	6–11
476	Polyglycerinpolyricinoleat	PGPR, Emulgator WOL	6–11
477	Propylenglycolester von Speise-FS	PG-Ester	2–3
479b	Thermoxidiertes Sojaöl mit MDG	TOSOM®	3–4
481	Natriumstearoyllactylat	NSL	18
482	Calciumstearoyllactylat	CSL	7–9
491–495	Sorbitanester von Speise-FS: Mono-FS-Ester Tri-FS-Ester	Span®	5–9 2–3

FS: Fettsäuren

Quelle: Schuster (1985)

■ **Tab. 10.6** Eigenschaften und Einsatz von Verdickungs- und Geliermitteln

Funktion	Wirkung	Anwendung
Verdickungsmittel	Viskositätserhöhung	Suppen, Cremes, Füllungen, Soßen
Bindemittel	Verhindert Entmischung	Speiseeis
	Verhindert Synärese	Joghurt, Wurst, Käse,
	Verbessert Textur	Tiefgefrierkost, Speiseeis, Kekse
Stabilisator	Emulsionsbildung und -erhaltung	Mayonnaisen, Dressings
	Suspensionserhaltung	Trübsaft- und Schokoladengertränke
	Rekristallisationsverhinderer	Eiscreme, Zuckersirup, Tiefkühlprodukte
Geliermittel	Gelbildner	Pudding, Aspik, Fruchtgelees

10.6 Verdickungs- und Geliermittel

Eine Reihe höhermolekularer, den Kohlenhydraten strukturell nahestehender Verbindungen hat in wässriger Lösung die Eigenschaft, bereits in Konzentrationen von 1–3 % die restlichen 97 bis 99 % Wasser zu binden. Daher sind solche **Verdickungsmittel**, die aus bestimmten Pflanzensäften, Samen und Algen gewonnen werden, in der Lebensmitteltechnologie weit verbreitet. Eingesetzt werden sie in Soßen, Suppen, Desserts, Cremes, Geleeartikeln, Gummibonbons und ähnlichen Produkten, in denen stabile **Gele** und Emulsionen bzw. Viskositätserhöhungen erwünscht sind (■ Tab. 10.6).

Gele: Synärese, Textur

Gel: Verfestigter Zustand einer kolloidalen Lösung (Sol), wobei das Dispersionsmittel fest an meistens vernetzte Makromoleküle gebunden ist. Der Begriff entstand in Anlehnung an das Wort Gelatine.

Synärese: Entquellung von Gelen unter Austritt des Dispersionsmittels, wobei die Struktur erhalten bleibt, jedoch schrumpfen kann.

Textur: Gefüge

Ihre Wirkung leitet sich aus ihren Strukturen ab (► Abschn. 7.7). So ist bekannt, dass Gele bevorzugt von großen, fadenförmigen Molekülen gebildet werden, wenn sie sich unter ganz bestimmten Bedingungen ineinander verknäulen, wobei das sich bildende Gerüst das umgebende Wasser wie ein Schwamm in sich einschließt. Erst nach starker mechanischer oder thermischer Beanspruchung tritt die Fließfähigkeit wieder ein.

Die Bedingungen für eine Gelbildung können recht unterschiedlich sein. So wird bei **Pektinen** zwischen hoch- und niederveresterten Produkten unterschieden. Bei den hochveresterten Produkten sind mehr als 50 % der vorhandenen Carboxyl-Gruppen als Methylester gebunden. Solche Pektine setzen zur Gelbildung einen bestimmten Zucker- und Säuregrad voraus, wobei letzterer die Eigendissoziation der noch freien Carboxyl-Gruppen herabsetzen soll. Je länger die Pektinkette ist, desto fester wird das entstehende Gel. Auch bezüglich der Geliergeschwindigkeit gibt es Unterschiede. So sind im schnell gelierenden Pektin 70–75 %, in der langsam gelierenden Variante 60–65 % der Carboxyl-Gruppen methyliert. Schnell gelierendes Pektin wird z. B. in Konfitüren verwendet, die nach Abfüllung schnell erstarren sollen, um ein Aufschwimmen der Früchte zu unterbinden.

Niederveresterte Pektine mit einem Veresterungsgrad unter 50 % sind dagegen in ihrer Gelierkraft von Zucker- und Säuregrad weitgehend unabhängig. Vielmehr ist es hier die Verknüpfung zweier Ketten durch Calcium-Ionen, die zum Gelieren führt. Dabei sind 25–80 mg Calcium-Ionen für 1 g Trockenpektin ausreichend.

In diesem Verhalten ist es den **Alginaten** (Salzen der Polymannuronsäure) ähnlich, die ebenfalls erst nach Bindung an Calcium-Ionen Gele bilden. Beide, sowohl niederverestertes Pektin als auch Alginat, werden u. a. zum Gelieren milchhaltiger Produkte verwendet. Letzteres wird vor allem wegen seiner emulsionsstabilisierenden Eigenschaften gerne eingesetzt, um z. B. Sauer Milchprodukte, wie Joghurt, Kefir und Sauer Milch, beim Pasteurisieren stabil zu halten. Daneben wird es vor allem in Speiseeis, Suppen und Soßen eingesetzt.

Auch **Agar Agar** und **Carrageen** sind Geliermittel von hervorragender Wirksamkeit. Letzteres bildet mit dem Casein der Milch komplexe Agglomerate, was zum Andicken von Frucht-/Milch-Getränken oder zum Stabilisieren von Kakaobestandteilen in Trinkschokolade ausgenutzt werden kann.

Verzweigte Moleküle bilden dagegen nicht so leicht Gele, da das zur Gerüstbildung erforderliche Zusammentreffen geeigneter Gruppen sterisch behindert ist. Zum Beispiel eignen sich solche Verbindungen wie das kugelförmige *Gummi arabicum* lediglich zur Bereitung fließfähiger Lebensmittelzubereitungen erhöhter Viskosität, die sie allerdings über einen weiten Konzentrationsbereich bilden. Zu dieser Gruppe gehören auch **Guarmehl**, das schon in sehr geringen Konzentrationen die Viskosität wässriger Lösungen erhöht, und **Johannisbrotkernmehl (Carubin)**, das sich vor allem als Wasserbindemittel bewährt hat. Es wird in den USA u. a. in Würstchen und Salami angewandt, deren Austrocknung es zuverlässig verzögert.

■ Tab. 10.7 In Lebensmitteln zugelassene Verdickungsmittel

Zugelassene Stoffe		Zugelassene Stoffe	
E 400	Alginsäure	E 466	Carboxymethylcellulose-Na
E 406	Agar	E 468	Vernetzte Carboxymethylcellulose
E 407	Carrageen		
E 410	Johannisbrotkernmehl		
E 412	Guarkernmehl	E 1404	Oxidierter Stärke
E 413	Tragant	E 1410	Monostärkephosphat
E 414	<i>Gummi arabicum</i>	E 1412	Distärkephosphat
E 415	Xanthan	E 1413	Phosphatiertes Distärkephosphat
E 417	Tarackernmehl	E 1414	Acetyliertes Distärkephosphat
E 418	Gellan	E 1420	Acetylierte Stärke
E 440	Pektine	E 1422	Acetyliertes Distärkekeadipat
E 460	Cellulose	E 1440	Hydroxypropylstärke
E 461	Methylcellulose	E 1442	Hydroxypropyl-distärkephosphat
E 463	Hydroxypropylcellulose	E 1450	Stärkeoctenylsuccinat
E 464	Hydroxypropylmethylcellulose	E 1451	Acetylierte oxidierte Stärke
E 465	Ethylmethylcellulose		
Nur für einige Lebensmittel zugelassen und in der Anwendungsmenge beschränkt:			
E 405	Propylenglycolalginat	E 427	<i>Cassia-Gummi</i>
E 416	Karaya-Gummi	E 1204	Pullulan
E 425	Konjak-Gummi	E 1452	Stärkealuminiumoctenylsuccinat
E 426	Sojabohnen-Polyose		

Seit 1998 sind neben **Methylcellulose** und **Natriumcarboxymethylcellulose (CMC)** noch weitere **Celluloseether** als Verdickungsmittel in Lebensmitteln allgemein zugelassen. Sie wirken sowohl als Stabilisatoren als auch als Schaumbildner, Kristallisationsverzögerer, Emulgatoren und Aufschlagmittel. Sie werden in Konzentrationen von 0,5–2 % angewendet. Ihre Eigenschaften sind ebenfalls aus ihren Strukturen ableitbar. So können ihre Emulgatoreigenschaften sowohl aus dem gleichzeitigen Vorkommen von hydrophilen Hydroxyl-Gruppen als auch hydrophoben Gruppen erklärt werden. Diese Kombination begünstigt die Bildung von O/W-Emulsionen und wirkt dadurch z. B. in Speiseeis und Mayonnaisen stabilisierend. Gleichzeitig setzt Methylcellulose die Oberflächenspannung in Wasser herab. Natriumcarboxymethylcellulose ist demgegenüber eine ionische Verbindung. Sie wirkt besonders als Suspendiermittel in trüben Limonaden und Kakaogetränken, während sie in Speiseeis als Rekrystallisationsverhinderer eingesetzt wird.

Die in ■ Tab. 10.7 aufgeführten **modifizierten Stärken** verbessern die Eigenschaften nativer Stärke. So erhält Stärke durch partielle Veresterung mit Essigsäureanhydrid eine bessere Alterungsstabilität, indem die **Acetat-Gruppen** offenbar die Assoziation der Moleküle unter-

einander hemmen. Die Vernetzung durch Phosphorsäure bzw. Adipinsäure soll nicht nur die Quellung verzögern und die z. B. bei Kartoffelstärke beobachtete Viskositätsabnahme nach längerem Kochen verhindern, sondern auch die Widerstandsfähigkeit gequollener Stärkekörner gegen Scherkräfte erhöhen, die **Gefrier-Auftaufestigkeit** von Emulsionen sichern und im Säuern zur Stabilisierung beitragen. Während damit auch saure Suppen dauerhaft angedickt werden können, würde z. B. unmodifizierte Kartoffelstärke bei pH 5 abnehmende Viskosität zeigen.

Die modifizierten (auch vernetzten) Stärken sind voll verdaulich. Dagegen bleiben **modifizierte Cellulosen** unverdaulich, auch wenn sie löslich gemacht wurden. Die Verdickungs- und Geliermittel aus Algen (Alginate, Agar, Carrageene), die aus Pflanzensäften (*Gummi arabicum*, Traganth) oder Samen gewonnenen (Guar, Johannisbrot) Stoffe sowie Pektine werden von den Verdauungs-Enzymen nicht angegriffen. Sie können aber von der Dickdarmflora gespalten und dann kalorisch nutzbar gemacht werden.

10.7 Stabilisatoren

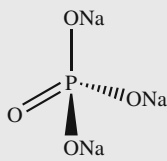
Hier sollen Verbindungen behandelt werden, die ähnlich wie Emulgatoren und Verdickungsmittel die Zustandsform eines Lebensmittels oder einer Zubereitung mechanisch stabilisieren. Während die Emulgatorwirkung auf einen teilweisen Ausgleich von Polaritätsunterschieden der in Emulsionen enthaltenen Lebensmittelinhaltsstoffe beruht und Verdickungsmittel die Viskosität eines Lebensmittels durch Bindung des Wassers beeinflussen, wirken die hier behandelten Stoffe mehr oder weniger direkt auf Proteine ein, die sowohl als **Sol** wie auch im **Gelzustand** vorliegen können. Auch Farbstabilisatoren, die Verfärbungen verhindern, ohne selbst bleichend oder färbend zu wirken, zählen zu den Stabilisatoren.

Phosphate sind Verbindungen der Phosphorsäure und in der Natur weit verbreitet; ihre Alkalisalze wirken z. B. im physiologischen Bereich als Puffersysteme. In Lebensmitteln werden die folgenden in ■ Abb. 10.5 dargestellten Verbindungen eingesetzt (bzw. in Form der Kalium- und teilweise auch Calcium-Verbindungen).

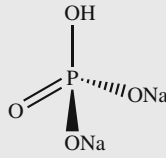
Die Salze der vorbezeichneten Strukturen haben folgende Effekte:

- **Beeinflussung des pH-Wertes:** 1%ige Lösungen solcher Salze besitzen z. B. folgende pH-Werte:
 - Trinatriummonophosphat 12,3
 - Tetranatriumdiphosphat 10,7
 - Pentanatriumtriphosphat 10,1
 - Graham'sches Salz 3,6
- **Puffervermögen:** Es ist besonders hoch bei Monophosphaten und nimmt mit dem Polymerisationsgrad ab
- **Bindungsvermögen für mehrwertige Ionen:** Diese sind ähnlich wie an Ionenaustauscher gebunden (z. B. Ca^{2+})

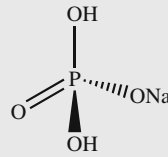
Die dadurch gebotene Möglichkeit einer **Proteinmodifizierung** wird vielfältig ausgenutzt. So kann die Bindung von Calcium an Phosphat zu einer Stabilisierung von Kondensmilch führen, die durch das Eindampfen höhere Calciumionen-Konzentrationen als Milch aufweist, was letztlich zu einer stärkeren Vernetzung von Casein und damit zum Ausflocken führt. Der Zusatz von etwa 0,2–0,5 % eines Gemisches aus **Mono-** und **Polyphosphat** kann somit einer Hitzegerinnung bzw. der Gefahr eines Nachdickens vorbeugen. Auch bei der **Schmelzkäsebereitung** wird Phosphat eingesetzt. Hierbei wird Hartkäse, der ein Gel aus Calcium-Paracaseinat darstellt, durch Behand-



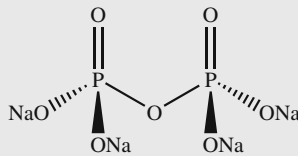
Trinatriumphosphat



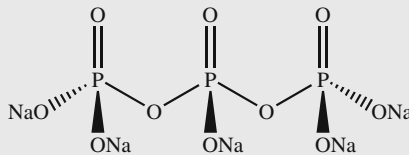
Dinatriumphosphat



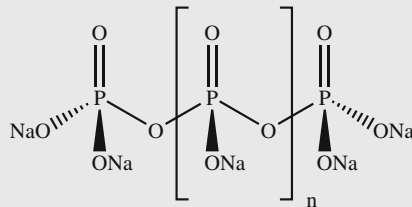
Mononatriumphosphat



Tetranatriumdiphosphat (Natrium-pyrophosphat)



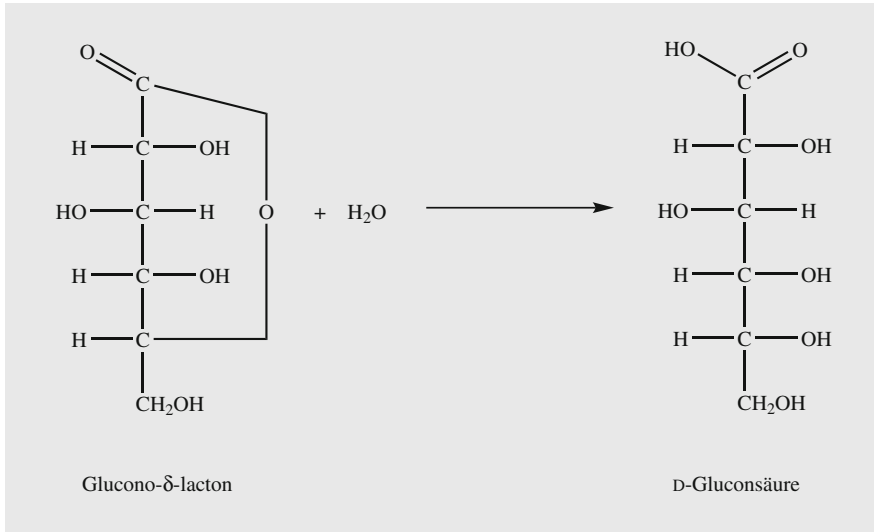
Pentatriumtriphosphat (Natrium-tripolyphosphat)

Polyphosphat (n bis 2000)
(z.B. Grahamsches, Kurrolsches oder Madrellsches Salz)

■ Abb. 10.5 Strukturformeln einiger Phosphate

lung mit Natriumpyrophosphat in ein Sol aus Natrium-Paracaseinat umgewandelt. Gleichzeitig quillt das in Form kleinerer Micellen vorliegende Casein und ist nun befähigt, Milchfett oder auch Wasser zu binden. Da dieser Effekt durch Polyphosphate eine besondere Förderung erfährt, wird das Phosphat in den sogenannten **Schmelzsalzen** mit **Graham'schem Salz** sowie mit Salzen der Citronensäure verschnitten, um eine bessere Prozesssteuerung zu gewährleisten.

Besondere Bedeutung haben Phosphate bei der **Brühwurst**-Herstellung erlangt. Diese Produkte (z. B. Wiener Würstchen, Jagdwurst etc.) werden am besten aus schlachtwarmem Fleisch hergestellt, das ein besonders hohes Wasserbindungsvermögen besitzt. Nachdem jedoch



■ **Abb. 10.6** Reaktion von Glucono- δ -lacton

schlachtwarmes Fleisch nur in den seltensten Fällen für die Wurstbereitung zur Verfügung steht, wird **Mono-** und **Pyrophosphat** zur Erhöhung des Wasserbindungsvermögens eingesetzt. Neben einer erwünschten Erhöhung und Pufferung des pH-Wertes scheint vor allem aber auch die Dissoziation des **Actomyoglobins** geschlachteten Fleisches in **Actin** und **Myoglobin** die Erhöhung des Wasserbindungsvermögens zu bewirken. Gleichzeitig wird Fleisch teilweise in den Solzustand überführt, so dass es nun als gut verarbeitbarer Teig („**Brät**“) vorliegt. Auf diese Weise kann der natürliche Wassergehalt in Fleisch erheblich heraufgesetzt werden. So bewirken Phosphat-Zusätze in Pökelsalz eine größere Saftigkeit von Schinken (z. B. Kochschinken).

Neben diesen näher erläuterten Beispielen werden Phosphate in Lebensmitteln für vielerlei Zwecke eingesetzt. Hierzu gehören die Erhöhung des Aufschlagvolumens in Schlagsahne und die Erzielung der Süßgerinnung bei Instant- und Kochpuddings. Beiden Verfahren gemeinsam ist die Modifizierung des milcheigenen Caseins durch Binden von Calcium. Ähnliche Effekte werden durch Phosphatzugabe zu Speiseeis, Kakao- und Malzgetränken erreicht, während die Steuerung der Gelierung von pektin- und alginathaltigen Speisen über eine Maskierung zugesetzter Calcium-Verbindungen abläuft.

Phosphate sind nicht toxisch, vielmehr stellen sie einen essenziellen Mineralstoff dar.

Glucono- δ -lacton (GDL, E 575) ist ein innerer Ester oder ein Anhydrid der **Gluconsäure**, die hieraus hydrolytisch wieder langsam zurückgebildet werden kann (■ Abb. 10.6).

Auf diese Weise kann eine schonende Säuerung erreicht werden, die nicht nur bei **Rohwurst** die Reifung und eine verzögert einsetzende Umrötung beschleunigt, sondern auch bei Brühwürsten die Schnittfestigkeit steigert. GDL ist ebenso wie Gluconsäure untoxisch (ADI: „not limited“).

10.8 Feuchthaltemittel

Eine Reihe von hygroskopischen Verbindungen werden solchen Lebensmitteln zugesetzt, denen durch Wasserentzug eine Veränderung ihrer Konsistenz und damit eine Qualitätsminderung drohen. Als Beispiel sei Marzipan angeführt, das häufig durch Zusatz von **Sorbit** oder **Sorbis-**

rup (E 420) feucht und plastisch gehalten wird. Weitere Feuchthaltemittel sind **Glycerin (E 422)** und **2,3-Propylenglykol (E 1520)**. Feuchthaltemittel werden aber auch dann eingesetzt, wenn pulverförmigen Lebensmitteln eine bessere Benetzbarkeit durch Wasser verliehen werden soll. Als weitere Feuchthaltemittel sind u. a. zugelassen: **Lactate (E 325–327)**, **Milchsäure (E 270)**, **Lecithine (E 322)**, **Magnesiumchlorid (E 510)**, **Polysorbate (E 432–436)**, **Zuckerester (E 473)**, **Triethylcitrat (E 1505)**, **Glycerinacetate (E 1518)** und **Maltit** bzw. **Maltisirup (E 965)**, als Netzmittel auch **Polysorbate (E 432–436)** und **Zuckerester (E 473)**.

10.9 Geschmacksstoffe

10.9.1 Einführung

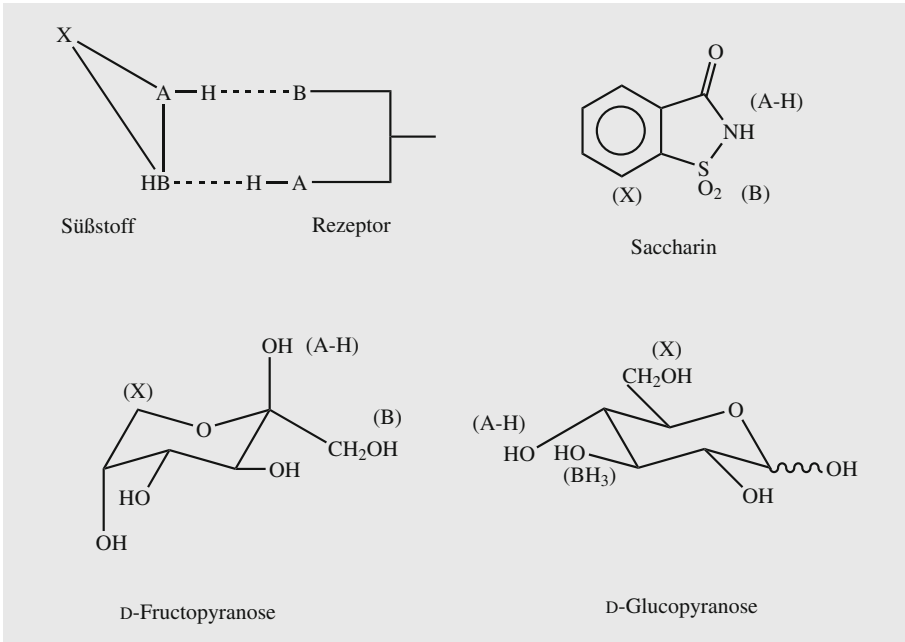
Lebensmittel ohne relevante Konzentrationen an wichtigen Geschmacksstoffen (und Aromastoffen) sind nicht attraktiv. Bei ungenügender Entwicklung während des Herstellungs- und des Zubereitungsprozesses können daher bestimmte Stoffe zugesetzt werden. Die Verbindungen dieses Abschnitts sind nicht durchweg Zusatzstoffe im Sinne des Lebensmittelrechts der EU, das in Art. 3 der Zusatzstoff-Verordnung (EG) 1333/2008 Stoffe, die i. d. R. selbst als Lebensmittel verzehrt oder als charakteristische Zutat verwendet werden, aus der Zusatzstoffregelung ausdrücklich herausnimmt.

Abgesehen von der **Schärfe** (z. B. durch Paprika, ► Abschn. 22.2) können die Geschmackspapillen im Mund des Menschen fünf Grund-Geschmacksrichtungen wahrnehmen: **salzig, sauer, süß, bitter** und **umami**.

Umami

Umami bedeutet „fleischig“, „herzhaft“, „wohlschmeckend“ und kennzeichnet „Vollmundigkeit“. Als verantwortlich für den umami-Geschmack wird die Aminosäure Glutaminsäure angesehen, die natürlich in proteinhaltigen Lebensmitteln wie Hefeextrakt, Käse (Parmesan), Tomaten, Fleisch und Pilzen, vorkommt. Daneben gibt es auch künstlich hergestelltes Glutamat (sogenanntes Monosodium-L-glutamat, MSG). MSG wird als Zusatzstoff mit der Bezeichnung Geschmacksverstärker (► Abschn. 10.9.8) in der Zutatenliste aufgeführt.

Heute sind die Orte der verschieden wirkenden Geschmackspapillen auf der Zunge bekannt. Auch ist schon einiges über den Mechanismus der **Geschmackswahrnehmung** bekannt. Besonders gut ist das für die süß schmeckenden Verbindungen bearbeitet worden. Demnach schmeckt eine Verbindung immer dann süß, wenn sie im Abstand von 0,3 nm einen Protonendonator A–H neben einem Protonenacceptor B sowie eine hydrophobe Gruppe X in spezieller räumlicher Anordnung zueinander besitzt. Passt dagegen eine der polaren Gruppen (Protonendonator bzw. -akzeptor) nicht in dieses Modell, so entsteht Bittergeschmack. Demnach besitzen also die Geschmackspapillen speziell gebaute Rezeptoren, in die eine Verbindung hineinpassen muss, um geschmacklich wahrnehmbar zu werden. ■ Abbildung 10.7 zeigt schematisch die Voraussetzungen für das Auftreten des Süßgeschmacks (nach Kier) sowie die Lage der entsprechenden Gruppen in Molekülen süßer Verbindungen. In ■ Tab. 10.8 wird zusätzlich gezeigt, wie durch Modifizierung des Aufbaues gewisser Aminosäuren ein Süßgeschmack in die Geschmacksnote bitter umschlagen kann.



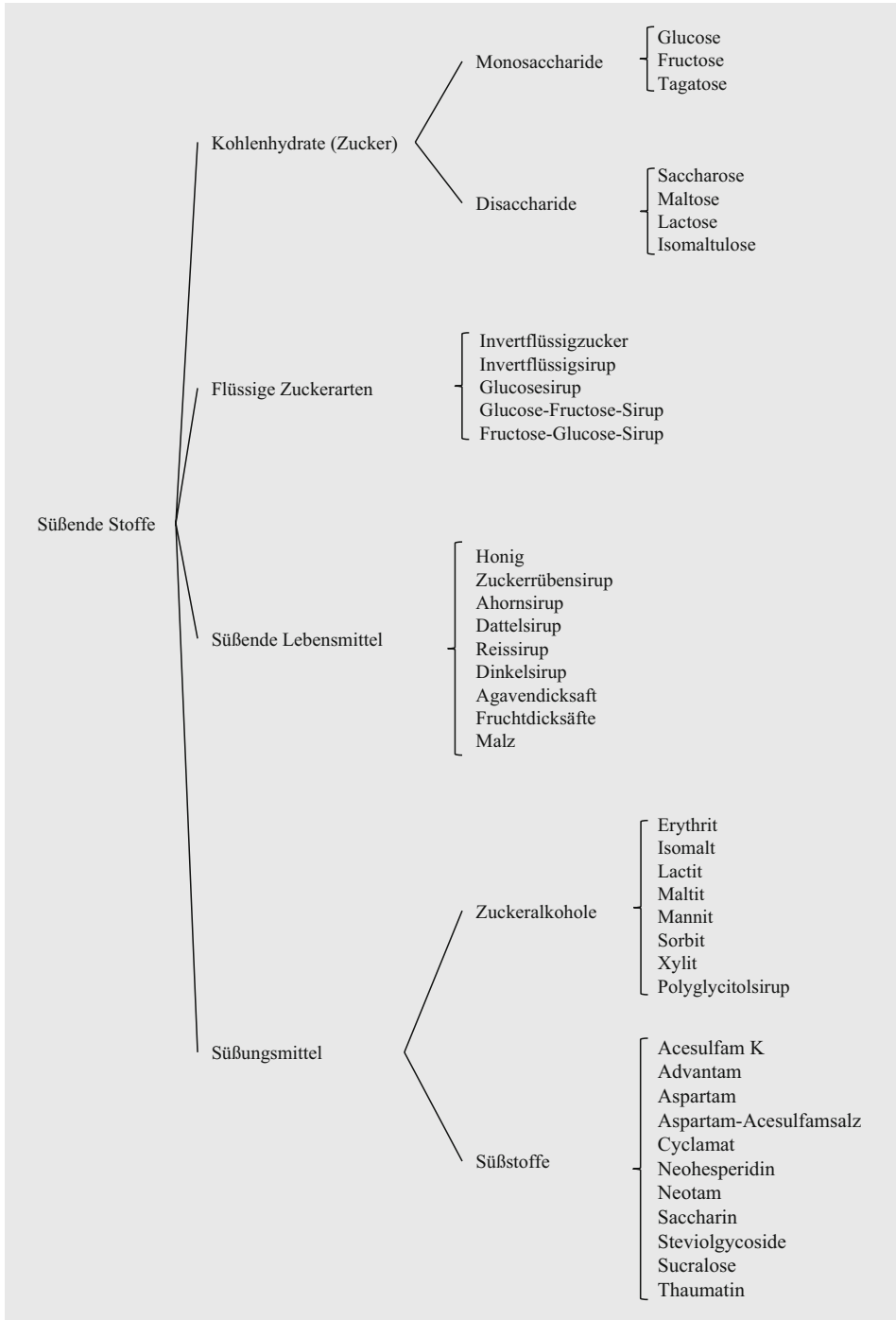
■ Abb. 10.7 Schematischer Aufbau süß schmeckender Verbindungen mit einigen Beispielen

■ Tab. 10.8 Abhängigkeit des Süß- bzw. Bittergeschmacks der Aminosäuren von ihrem Aufbau

$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_3^+ \\ \\ \text{R} \end{array}$ D-Aminosäure	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ ^*\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$ L-Aminosäure	Geschmacksqualität	Geschmacksschwellenkonzentration in mmol/L Wasser	
			Süßgeschmack	Bittergeschmack
R = H	R = H	süß	25-35	-
R = CH ₃	R = CH ₃	süß	12-18	-
R = C ₂ H ₅	R = C ₂ H ₅	süß/bitter	12-16	95-100
R = C ₃ H ₇	R = C ₃ H ₇	süß	12-16	-
R = C ₆ H ₅ -CH ₂	R = C ₆ H ₅ -CH ₂	bitter	-	45-50
		süß	3-5	-
		bitter	-	5-7
		süß	1-3	-

Eine Übersicht über die Einteilung und Zuordnung der süßenden Stoffe ist in ■ Abb. 10.8 zusammengestellt.

Es ist davon auszugehen, dass die Geschmacksempfindung umso intensiver sein wird, je besser die getestete Verbindung in die Rezeptoren hineinpasst. So ist Glucose weniger süß als Fructose und diese wieder süßer als Saccharose. Die Stärke des Geschmacks wird durch den **Geschmacks-Schwellenwert** ausgedrückt, das ist die niedrigste Konzentration, bei der der Geschmack noch wahrgenommen werden kann. Hingegen sollen für spezielle Aroma-Wahrnehmungen (engl. **flavour**) eigene Riechzellen im Nasenraum verantwortlich sein. Bekannt sind einige Verbindungstypen für die primären Geruchsnoten campherartig, moschusartig, blumig, minzig, etherisch, stechend, faulig.



■ **Abb. 10.8** Einteilung der süßenden Stoffe. (Quelle: nach Lobitz et al. 2014)

10.9.2 Kochsalz und Kochsalzersatz

Kochsalz (NaCl) ist das salzig schmeckende Prinzip unserer Nahrung und als solches lebensnotwendig. Dennoch ist bei verschiedenen Krankheitssymptomen (Bluthochdruck, Ödeme, Nierenerkrankungen) die Verabreichung einer kochsalzarmen Kost geboten. Dabei kommt es ausschließlich auf eine Eliminierung von Natrium an. In der Diät-Verordnung sind daher die Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalze der Adipin-, Bernstein-, Glutamin-, Kohlen-, Milch-, Salz-, Wein- und Citronensäure neben Kaliumsulfat und einigen Cholinsalzen als Ingredienzien für **Kochsalz-Ersatzpräparate** zugelassen worden.

10.9.3 Saure Verbindungen

Diese sind in erster Linie **Essig-, Milch-, Äpfel-, Wein- und Citronensäure** und ihre sauren Salze. Auf sie wird in ► Abschn. 22.12 näher eingegangen. Zusatzstoffe sind auch **Glucono- δ -lacton** (für Backpulver, Puddingpulver und Fischhalbfertigerzeugnisse) und **Orthophosphorsäure** (für Erfrischungsgetränke). Für Stärke- und Proteinhydrolysen sowie die Saccharose-Inversion werden neben Enzymen auch **Salz-** bzw. **Schwefelsäure** verwendet.

10.9.4 Zuckeraustauschstoffe

Süßungsmittel

Zuckeraustauschstoffe und **Süßstoffe** (► Abschn. 10.9.5) werden unter dem Begriff **Süßungsmittel** zusammengefasst.

Zuckeraustauschstoffe werden bevorzugt in kalorienverminderten Lebensmitteln eingesetzt und ersetzen dadurch die eigentlichen Zucker. Da sie auch zur „Körper-Bildung“ in den Produkten dienen, also in den für Zucker üblichen Mengen eingesetzt werden, werden diese auch als **bulk sweeteners** bezeichnet. Die Zuckeralkohole **Sorbit** und **Xylit** besitzen reinen Süßgeschmack und belasten den Blutzuckerspiegel innerhalb bestimmter Konzentrationen nicht, da Sorbit nur langsam resorbiert und zu **Fructose** umgewandelt wird, während Xylit über den Pentose-Phosphat-Stoffwechsel abgebaut wird. In höheren Dosen erzeugt Sorbit wie im Übrigen alle **Zuckeralkohole** Durchfälle. Über die Herstellung von Sorbit ► Abschn. 7.3.3.

Vorwiegend unter dem Aspekt einer Verminderung des Kariesrisikos durch Bonbons und andere Süßwaren werden seit einiger Zeit neben **Isomalt** und **Xylit** auch höhermolekulare Zuckeralkohole angeboten, die durch Hydrierung von Glucosesirupen mit bis 75 % Maltose, also von Produkten des Stärkeabbaus, hergestellt werden (■ Abb. 10.9).

Die dabei entstehenden **Maltitsirupe** unterschiedlicher Zusammensetzung (z. B. 18 % Sorbit, 50–80 % Maltit, 10–20 % Maltotriit und 10–30 % hydrierte Oligosaccharide) werden unter Namen wie Malbit® (Melida), Maltidex® (Cerestar), Lycasin® (Roquette Freres) oder Finn malt® (Finn sugar) gehandelt. Ein weiteres Produkt ist Isomalt (Palatinit®, Südzucker AG, Mannheim), das durch Reduktion von **Palatinose** (Glucopyranosido-(1 $\rightarrow$ 6)-D-fructose), die man durch enzymatische Isomerisierung aus Saccharose erhält, gewonnen wird. Es stellt ein Gemisch aus **Isomaltit** und **Glucopyranosido-(1 $\rightarrow$ 6)-mannit** dar (■ Abb. 10.10). Die genannten Verbindungen sind nicht

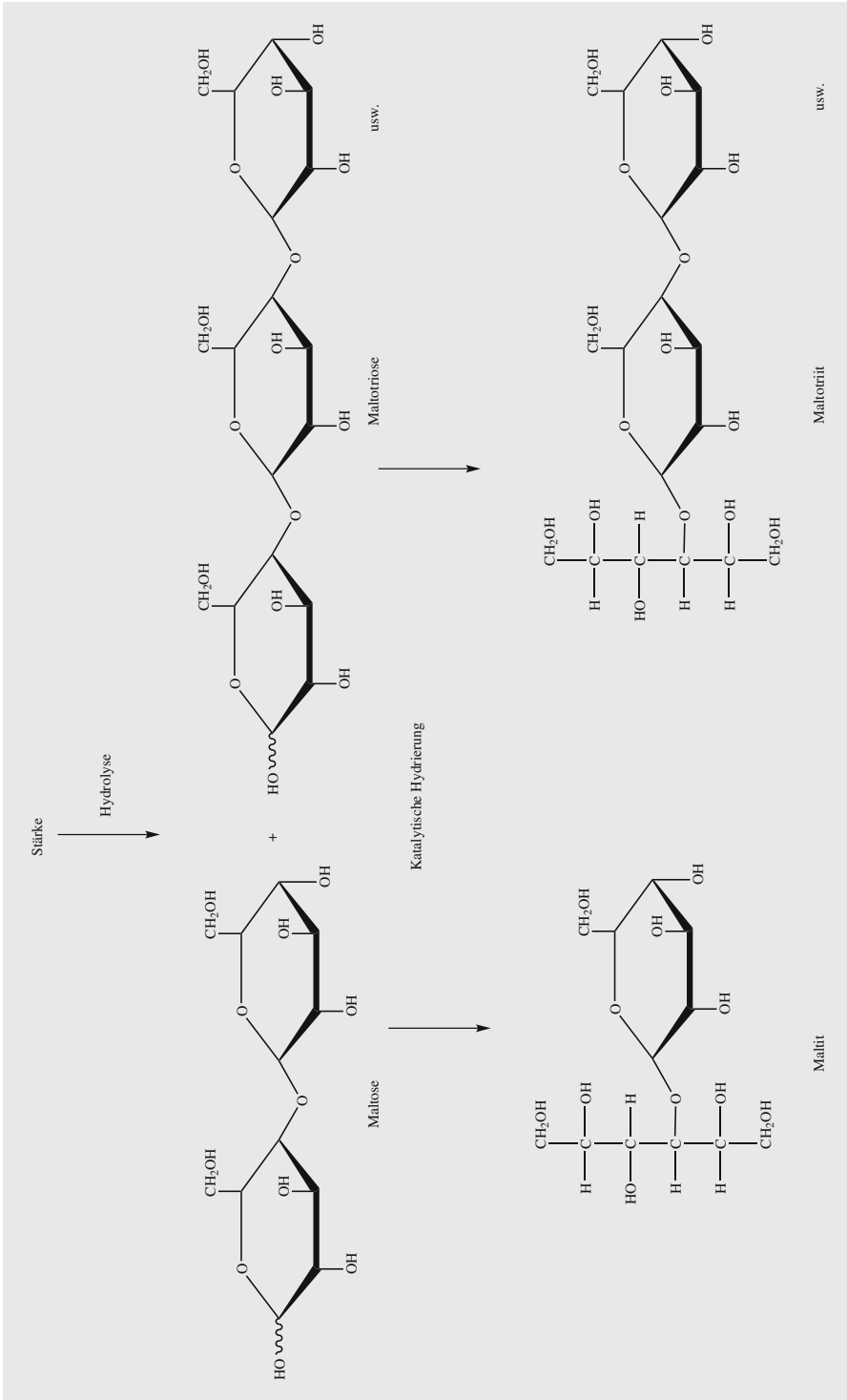
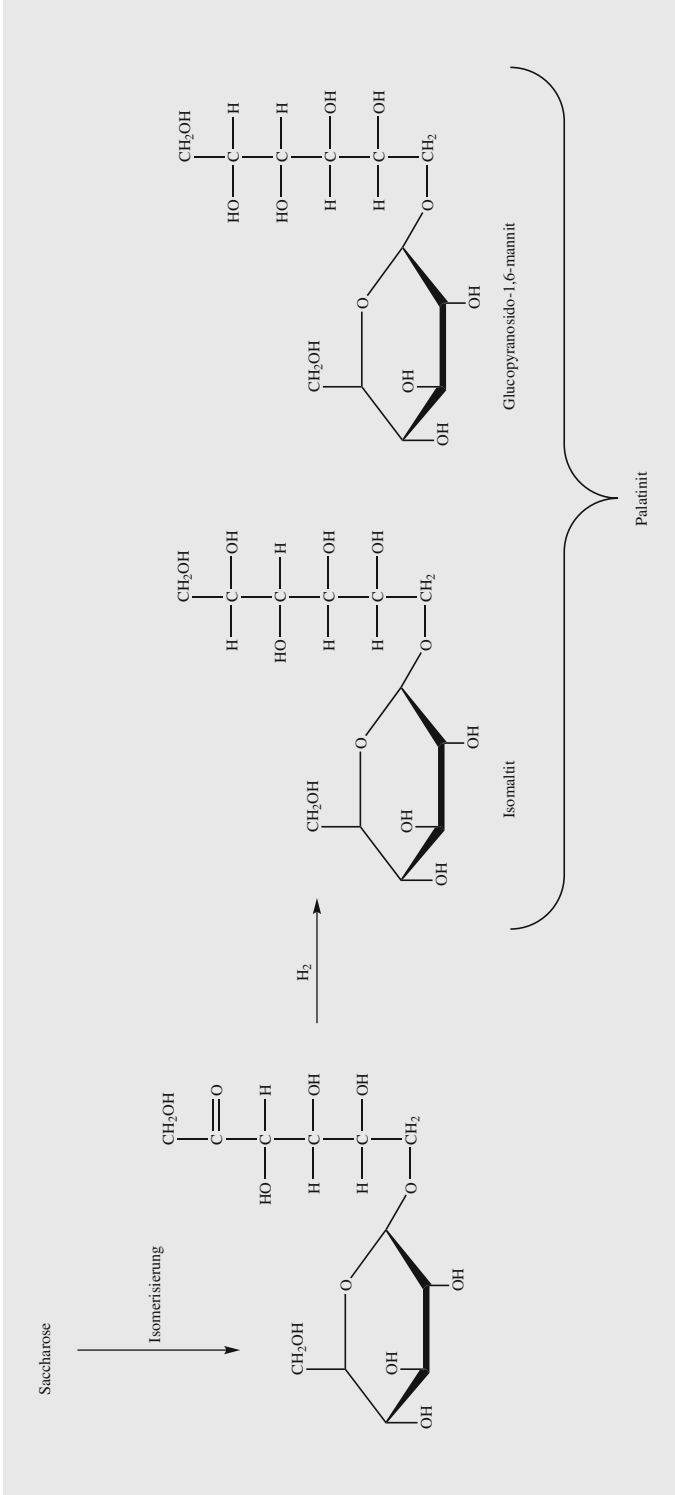


Abb. 10.9 Herstellung von Zuckeralkoholen aus Stärkehydrolysaten



■ Abb. 10.10 Herstellung von Isomalt (Palatinit®). Der besseren Übersicht halber wurde der Fructoseteil der Palatinoseformel in der offenen Form dargestellt

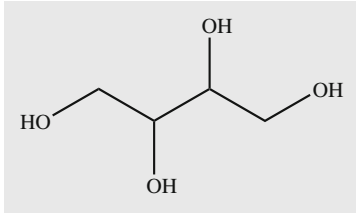
■ Tab. 10.9 Süßende Kohlenhydrate und ihre physiologischen Wirkungen

Zucker (alkohole)		Süßkraft	kal/g	Kariogen	Insulinpflichtig	Prebiotisch
Saccharose		1	4	++	+	–
Glucose		0,6	4	++	++	–
Maltose		0,3	4	+	+	–
Fructose		1,2	4	++	–	–
Invertzucker, Honig		1,1	4	++	+	–
Lactose		0,4	4	–	+	(+)
Hydrolysierte Lactose		0,6	4	+	+	–
Tagetose		0,9	1,5	–	–	+
Palatinose		0,5	(4)	–	(+)	–
E 420	Sorbit	0,6	2	–	–	+
E 421	Mannit	0,5	2	–	–	+
E 640	Glycin	0,6	4	–	–	–
E 953	Isomalt	0,5	2	–	–	+
E 965	Maltit	0,8	2	–	–	+
E 966	Lactit	0,3	2	–	–	++
E 967	Xylit	1	2	–	–	–
E 968	Erythrit	0,6	0	–	–	–
E 1200	Polydextrose	0,1	1	–	–	(–)

++ sehr starke Wirkung
+ starke Wirkung
– keine Wirkung

kariogen und beeinflussen den Blutzuckerspiegel kaum. Diese Zuckeralkohole sind als Süßungsmittel *quantum satis* (Erläuterung ► Abschn. 10.2) für kalorienverminderte Lebensmittel und für einige Lebensmittel mit geringen Verzehrsmengen, ferner auch für einige andere Zwecke, z. B. als Füllstoffe oder Feuchthaltemittel zugelassen. Hiervon sind indes Getränke ausgenommen, da mit ihnen so große Mengen aufgenommen werden können, dass die laxierenden Wirkungen durchschlagen (20–50 g). Über die Eigenschaften von Zuckeralkoholen unterrichtet ■ Tab. 10.9.

Lactit wird aus Lactose durch katalytische Hydrierung gewonnen, wobei der Glucoserest im Molekül in einen Sorbitrest umgewandelt wird. **Lactulose** entsteht aus Lactose dagegen durch Einwirkung von Natriumaluminat im Verlauf einer Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung (► Abb 7.16). Chemisch ist sie 4-O-β-D-Galactopyranosyl-D-fructose, stellt also durch ihren Fructoserest ein reduzierendes Disaccharid dar. Lactulose wird im Körper nicht resorbiert. Ihr wird aber eine günstige Beeinflussung der Bifidus-Biota u. a. des Säuglingsdarms zugeschrieben, doch ist ihre abführende Wirkung recht stark.



■ Abb. 10.11 Erythrit

Erythrit (Erythritol), ein C4-Zuckeralkohol (■ Abb. 10.11), wird im Dünndarm rasch resorbiert, aber durch die Niere rasch wieder ausgeschieden und bringt somit Null Kalorien; daher der Handelsname „Zerose“. Es ist hitze- und hydrolysestabil, hat 60 % Süßkraft und kann auch als feuchtereulierender Füllstoff eingesetzt werden.

Unter der Bezeichnung **Lev-O-Cal** verbirgt sich ein Gemisch ausgesuchter Zucker mit L-Konfiguration, die deshalb weder verdaulich noch kariogen sind.

Inulin stellt ein lineares Polysaccharid aus etwa 30 Fructoseresten dar, die durch β -1 $\rightarrow$ 2-Bindung gebunden in furanoider Form vorliegen. Inulin wird aus Zichorien-, Schwarzwurzeln bzw. Topinambur durch Auslaugen mit Wasser gewonnen. Inulin und Oligofructoside, die durch partiellen Säureabbau aus Inulin hergestellt werden, spielen neuerdings als sog. Probiotika eine Rolle bei funktionellen Lebensmitteln (functional food).

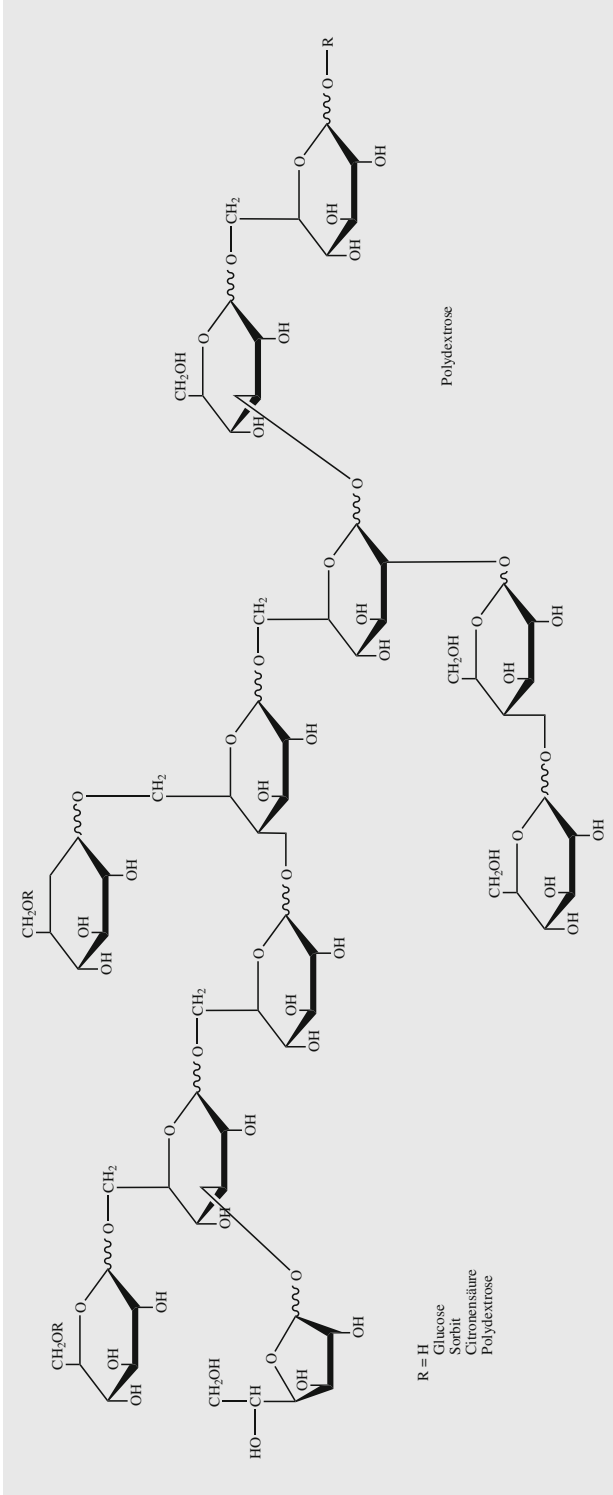
Polydextrose ist ein polymeres Saccharid mit Molmassen bis 20 kDa. Das Molekulargewicht des Hauptteils (80 %) liegt bei 5 kDa. Polydextrose wird durch Kondensation aus 90 % Glucose und 10 % Sorbit in Gegenwart von Citronensäure hergestellt und liefert ein helles, gut wasserlösliches Pulver, das als Zuckeraustauschstoff und vor allem als „**bulking agent**“ in Süßwaren, Schokoladen, Gebäck usw. eingesetzt wird. Diese sog. „bulking agents“ sind Füllstoffe, die Lebensmitteln zugesetzt werden, um ihnen Körper und Textur zu verleihen, ohne ihren Energiegehalt signifikant zu verändern. Hierzu zählen u. a. auch quellende Kohlenhydrate, die im Verdauungstrakt an Volumen zunehmen und so ein Sättigungsgefühl vermitteln. Süße und Kariogenität von Polydextrose sind gering, der Brennwert dürfte etwa ein Viertel des von Zucker betragen. Die Struktur von Polydextrose zeigt ■ Abb. 10.12.

10.9.5 Süßstoffe

Während Fructose und die genannten **Zuckeraustauschstoffe** Sorbit und Xylit durch den körpereigenen Stoffwechsel abgebaut werden und Energie liefern, bringen synthetische Süßstoffe keine Kalorien. Sie sind daher für Übergewichtige besonders zu empfehlen. Während Zuckeraustauschstoffe vorwiegend dann eingesetzt werden, wenn letztere auch funktionelle Eigenschaften neben dem Süßgeschmack einbringen sollen, können Süßstoffe dann vorteilhaft Verwendung finden, wenn das Süßungsmittel außer seinem Süßgeschmack keine weiteren Funktionen im Lebensmittel übernehmen muss. Da die Süßstoffe wegen ihrer großen Süßkraft auch nur in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden, werden sie auch als **intense sweeteners** (engl.) bezeichnet.

Die Strukturen einiger wichtiger Süßstoffe sind in ■ Abb. 10.13 dargestellt, über die relative Süßkraft unterrichtet ■ Tab. 10.10.

Der älteste und bekannteste Süßstoff ist das **Saccharin** (■ Abb. 10.13), das schon vor 100 Jahren entdeckt wurde. Es hat die Struktur von Benzoesäuresulfimid und ist in Form seines Natriumsalzes in Wasser löslich, wobei es eine etwa 500 mal so starke Süßkraft wie Saccharose entwickelt. Allerdings haftet ihm ein unangenehmer, metallischer Beigeschmack an, der



■ Abb. 10.12 Aufbau von Polydextrose (nach Angaben des Herstellers Pfizer Inc.)

■ Tab. 10.10 Zugelassene Süßstoffe: Süßkraft und ADI-Wert

Zugelassene Süßstoffe	Süßkraft (Saccharose $\hat{=}$ 1)	ADI (mg/kg · d) ^a	$\hat{=}$ g Zucker täglich
E 950 Acesulfam	200	9	126
E 951 Aspartam	200	40	560
E 952 Cyclamat	45	11	25
E 953 Aspartam/Acesulfam-Salz	210	20	300
E 954 Saccharin	500	5	175
E 955 Sucralose	600	15	630
E 957 Thaumatin	2.500	n.s.	–
E 959 Neohesperidin	600	5	210
E 960 Steviosid	150	4	30
E 961 Neotam	2.000	2	280
E 969 Advantam	2.000	–	–

^a berechnet für eine 70 kg-Person, n.s. not specified, – keine Angaben

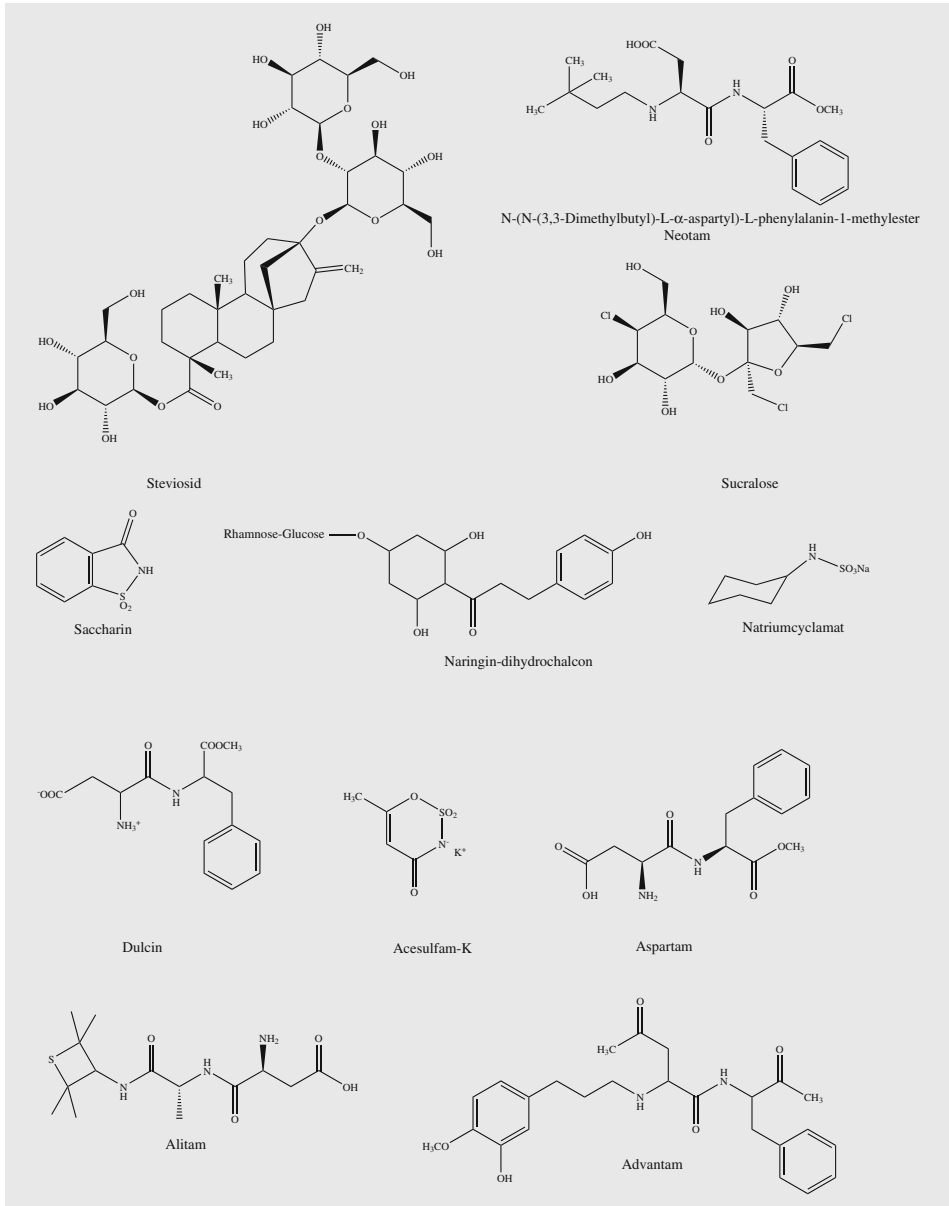
durch Kombination mit anderen Süßstoffen teilweise eliminiert werden kann. Saccharin wurde wiederholt wegen cancerogener Nebenwirkungen angegriffen, die zu Blasenkrebs führen sollen. Untersuchungen entkräfteten diese Vorwürfe, ergaben jedoch Hinweise auf eine mögliche Krebsauslösung durch **o-Toluolsulfonamid**, das ein Zwischenprodukt der Saccharin-Herstellung ist und früher dem Saccharin bei ungenügender Reinigung anhaften konnte. Die Synthese von Saccharin ist in ■ Abb. 10.14 dargestellt.

Ein weiterer wichtiger Süßstoff ist das **Cyclamat (Na-Cyclohexylsulfamid)** (■ Abb. 10.13). Es entwickelt reineren Süßgeschmack als Saccharin, ist allerdings nicht so süß. 1970 wurde es in den USA von der GRAS-Liste gestrichen und verboten, nachdem starke Überdosierungen an Ratten Blasenkrebs erzeugt hatten. Spätere Experimente vermochten diese Befunde indes nicht zu erhärten.

Aspartam (L-Aspartylphenylalaninmethylester, ■ Abb. 10.13) ist als Dipeptid toxikologisch harmlos. Beim Kochen oder bei langer Lagerung in wässrigen Lösungen sowie bei seiner Metabolisierung im Körper kann es Phenylalanin freisetzen, was nur **Phenylketonurie**-Kranke bedenken müssen. Im Übrigen verliert es durch hydrolytische Spaltung an Süßkraft, so dass es zum Kochen ungeeignet ist.

Acesulfam K (■ Abb. 10.13), ein Oxathiazinondioxid, besitzt etwa die gleiche Süßkraft, ist aber kochstabil. Es ist untoxisch und besitzt reinen Süßgeschmack. Im Aspartam-Acesulfam-Salz verstärken und verbinden sich der rasche Angeschmack des Acesulfams mit der länger anhaltenden Süße des Aspartams.

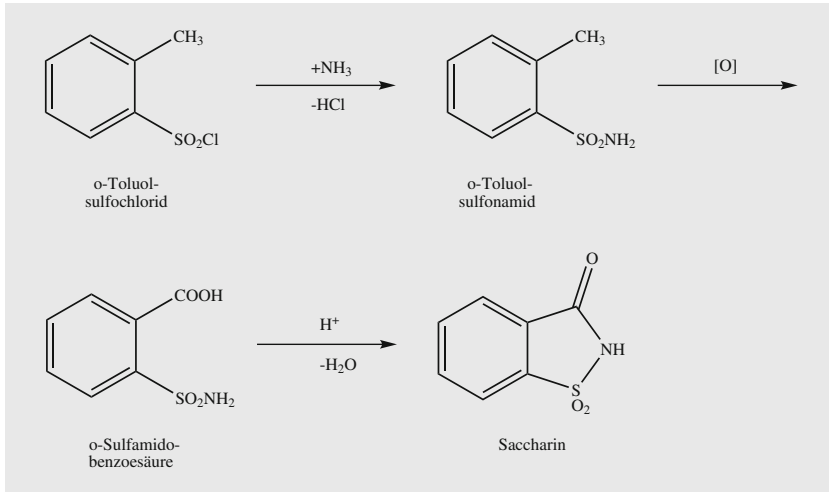
Ein weiterer Süßstoff ist das **Thaumatococcus Danielii Benth** gewonnen wird. Die Beeren dieser in Westafrika beheimateten Pflanze enthalten fünf süße Proteine mit verschiedenen isoelektrischen Punkten. Thaumatococcus I, dessen Süßkraft 3000 mal größer als die von Saccharose ist, verdankt seine Zulassung wahrscheinlich der Erkenntnis, dass seine Anwendungsmenge eben sehr gering ist. Seine Aminosäuresequenz zeigt gewisse Übereinstimmung mit der des **Monellins**



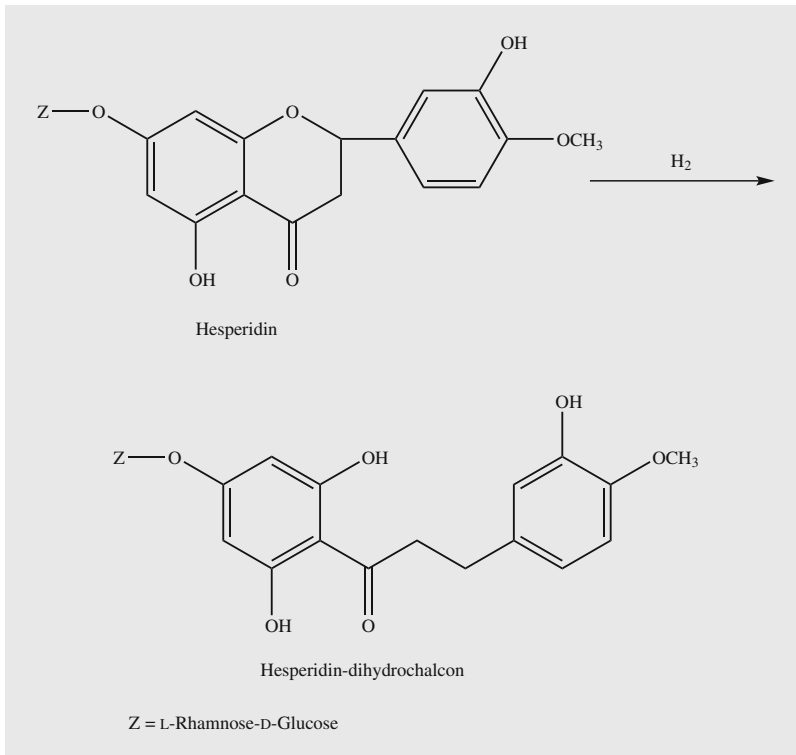
■ **Abb. 10.13** Wichtige Süßstoffe

(molekulare Masse 11,5 kDa), das aus zwei Proteinketten besteht, die nicht kovalent miteinander verbunden sind und nur gemeinsam süß schmecken. Monellin ist als Zusatzstoff nicht zugelassen.

Durch Hydrierung einiger Citruschalen-Bitterstoffe (Naringin, Hesperidin) entstehen ebenfalls stark süß schmeckende Verbindungen (**Naringin** und **Neohesperidin-dihydrochalcon**) (■ Abb. 10.13), indem bei dieser Behandlung jeweils der Pyron-Ring dieser Flavanonglycoside geöffnet wird (■ Abb. 10.15). Auch hier entwickelt sich kein reiner Süßgeschmack, sondern dieser wird von mentholartigen Geschmacksnoten begleitet.



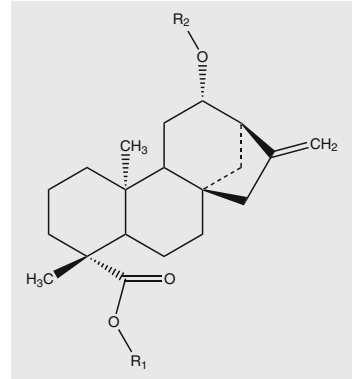
■ Abb. 10.14 Synthese von Saccharin



■ Abb. 10.15 Darstellung des Süßstoffs Hesperidin-dihydrochalcon durch Hydrierung von Hesperidin

Steviosid, das in Paraguay schon seit Jahrhunderten als Süßungsmittel dient, wird aus den Blättern des im Gran Chaco vorkommenden und nun auch hier feldmäßig angebauten Strauch *Stevia Rebaudiana* gewonnen. Darin sind etwa neun verschiedene, süße Verbindungen, die

■ Abb. 10.16 Allgemeine Struktur der Steviolglycoside



■ Tab. 10.11 Übersicht der 10 zugelassenen Steviolglycoside (nach Kienle 2012)

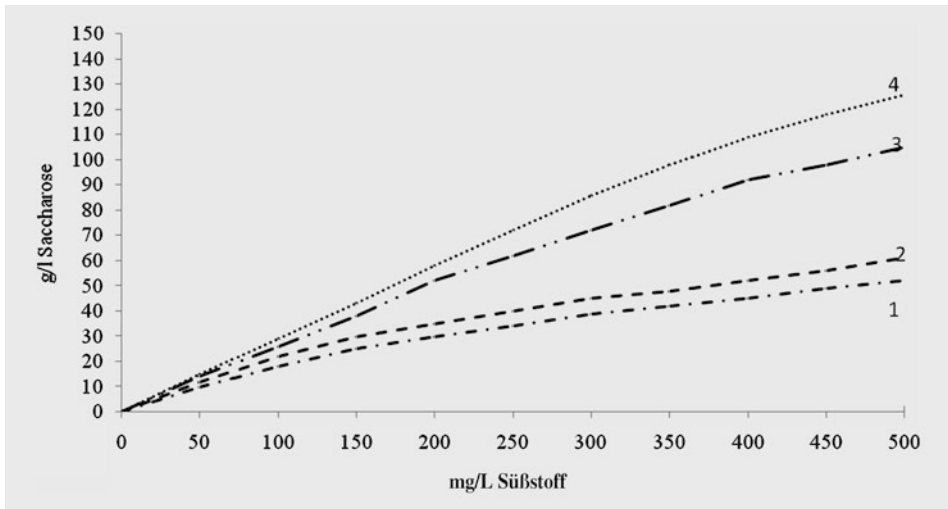
Steviolglycosid	R-Gruppen in ■ Abb. 10.16		Summenformel	Molekulare Masse [g/mol]	Süßkraft im Vergleich zu Zucker (Saccharose = 1)
	R ₁	R ₂			
Rebaudiosid A	β-glc-	(β-glc) ₂ -β-glc-	C ₄₄ H ₇₀ O ₂₃	967,01	200–300
Rebaudiosid B	H	(β-glc) ₂ -β-glc-	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₈	804,88	150
Rebaudiosid C	β-glc-	(β-glc, α-rha-)-β-glc	C ₄₄ H ₇₀ O ₂₂	951,01	30
Rebaudiosid D	β-glc-β-glc-	(β-glc) ₂ -β-glc-	C ₅₀ H ₈₀ O ₂₈	1129,15	221
Rebaudiosid E	β-glc-β-glc-	β-glc-β-glc-	C ₄₄ H ₇₀ O ₂₃	967,01	174
Rebaudiosid F	β-glc-	(β-glc, β-xyl)-β-glc-	C ₄₃ H ₆₈ O ₂₃	936,99	200
Steviosid	β-glc-	β-glc-β-glc-	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₈	804,88	210
Steviolbiosid	H	β-glc-β-glc-	C ₃₂ H ₅₀ O ₁₃	642,73	90
Rubusosid	β-glc-	β-glc-	C ₃₂ H ₅₀ O ₁₃	642,73	114
Dulcosid A	β-glc-	β-rha-β-glc	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₇	788,87	30

Quelle: Kienle (2012)

an der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe der Hydroxytriterpensäure Steviol unterschiedlich derivatisiert sind, enthalten (sog. Steviolglycoside, ■ Abb. 10.16 und ■ Tab. 10.11). Steviol ist das Aglykon des Steviosid und ist geschmacklos. Das in ■ Abb. 10.13 dargestellte Steviosid hat reinen Süßgeschmack.

Sucralose (Chlorsucose, 1,6-Dichlor-β-D-fructofuranosyl-4-desoxy-4-chlor-α-D-galactopyranosid) (■ Abb. 10.13), ein unverdaulicher Süßstoff, der gegen saure und enzymatische Spaltung stabil und 650 mal süßer als Zucker ist, wurde nun auch für den Verkehr in Lebensmitteln freigegeben.

Neotam (■ Abb. 10.13) und **Alitam** (■ Abb. 10.13) sind Weiterentwicklungen von Acesulfam, also Süßstoffe auf der Basis von Dipeptiden und haben damit auch ähnliche Stabilitätsprobleme in den Lebensmitteln. **Advantam** ist eine weitere Neuentwicklung eines Süßstoffes



■ **Abb. 10.17** Erzielung gleicher Süße durch Acesulfam und Aspartam, bezogen auf Saccharose. 1 Acesulfam, 2 Aspartam, 3 Mischung Acesulfam/Aspartam (2:1), 4 Mischung Acesulfam/Aspartam (1:1) (Quelle: v. Rymon-Lipinski 1990)

(■ Abb. 10.19). Es handelt sich um ein Derivat des Aspartams und zeigt strukturelle Ähnlichkeit mit den natürlich vorkommenden Stoffen Neohesperidin und Phylloolulcin.

Eine interessante Verbindung ist das aus tropischen Früchten gewonnene **Miraculin** (■ Abb. 10.13). Diese Verbindung mit Glycoproteinstruktur besitzt die Eigenschaft, saure Speisen als intensiv süß erscheinen zu lassen. Hier liegen ganz offensichtlich Wechselwirkungen mit den Geschmacksrezeptoren vor.

Glycyrrhizin (■ Abb. 7.23) wird aus Süßholz gewonnen. Es ist etwa 50 mal süßer als Saccharose. Seine Verwendung ist indes wegen des ihm anhaftenden Lakritzgeschmacks sehr begrenzt.

Die Süßstoffe in ■ Tab. 10.10 sind in der EU für einige brennwertverminderte Lebensmittel und einige Lebensmittel mit kleinen Verzehrsmengen zugelassen. Die Höchstmengen wurden so festgelegt, dass hier für eine volle Süßung stets einige Stoffe zu kombinieren sind, wobei eine gegenseitige Verstärkung der Süßkraft im Sinne eines Synergismus ausgenutzt werden soll. In ■ Tab. 10.10 sind die relativen, auf Saccharose bezogenen Süßkräfte angegeben. Sie sind häufig konzentrationsabhängig. Ferner verstärken sich zwei Süßstoffe gegenseitig in ihrer Wirkung im Sinne eines synergistischen Effektes, wovon z. B. Gebrauch gemacht wird, um den bitteren Nachgeschmack des Saccharins zu überdecken. Die synergistische Verstärkung von Süßgeschmack kann auch für niedrigere Dosierungen ausgenutzt werden. ■ Abbildung 10.17 ist zu entnehmen, dass die Süße von 50 g Saccharose erreicht wird mit:

- 320 mg Aspartam/L
- 380 mg Acesulfam-K/L
- 190 mg einer Mischung von Aspartam/Acesulfam-K (1:1)/L
- 175 mg Aspartam-Acesulfam-Salz (2:1)/L

10.9.6 Fettersatzstoffe

Der zu hohe Fettanteil in unserer Nahrung hat Überlegungen ausgelöst, einen Teil der Nahrungsfette durch Fettersatzstoffe mit niedrigem oder ohne physiologischen Brennwert zu subs-

■ Tab. 10.12 Fettersatzstoffe auf Kohlenhydratbasis

Handelsname	Hersteller	Hergestellt aus
Maltrin®	Grain Food Corp., USA	Hydrolisierter Maisstärke
Paselli SA2®	Avebe, Niederlande	Hydrolisierter Kartoffelstärke
Avicel®	FMC Corp., USA	Mikrokristalliner Cellulose
N-Oil®	Natl. Starch Corp., USA	Hydrolisierter Tapiokastärke
Nutrifat C®	Res. Assoc., USA	Mischung aus hydrolisierter Mais-, Kartoffel- und Tapiokastärke
Oatrin-10®	ConAgra Foods, USA	Haferkleie
Olestra®	Procter&Gamble, USA	Saccharose, Fettsäuren

tituieren. Doch wurde bisher kein Stoff gefunden, der bei voller Verträglichkeit alle geschmacklichen und technologischen Aufgaben der Fette übernehmen könnte.

Saccharosepolyester (SPE), die unter dem Namen Olestra® angeboten werden, entstehen durch Veresterung aller OH-Gruppen von Saccharose mit Speisefettsäuren. Wird die Veresterung vorwiegend mit ungesättigten Fettsäuren vorgenommen, entstehen flüssige Produkte, während mit langkettigen, gesättigten Fettsäuren feste Erzeugnisse erhalten werden. In Aussehen, Aromaretention, Geschmack, Löslichkeit usw. entsprechen solche Produkte den natürlichen Fetten, und in sensorischen Tests soll die Substitution von Fett durch SPE nicht bemerkt worden sein. Sie sind allerdings enzymatisch nicht spaltbar. Das führt dann zur Ausbildung eines Ölfilms im Darmkanal, wodurch die Resorption fettlöslicher Stoffe (z. B. Vitamine A und E, Cholesterin) beeinträchtigt wird. Außerdem wurden „anal leakages“ beobachtet, die sich in einem Durchtritt geringer Mengen des nun sehr gleitfähigen Stuhls durch den geschlossenen Anal-Schließmuskel äußerten. Ökologische Probleme können dadurch entstehen, dass die SPE vermutlich auch in der Natur nicht abgebaut werden. Olestra® soll nach Vorstellungen der Hersteller bis zu 35 % zu Bratfetten und Salatölen und bis zu 75 % zu Frittierölen zugesetzt werden. Es ist derzeit nur in den USA für bestimmte Lebensmittel zugelassen.

Fettähnlich glatt wirkende Pasten aus **Stärke-** und **Cellulosederivaten** oder Verdickungs- und Geliermitteln sind in ■ Tab. 10.12 kurz zusammengefasst. Soweit sie nur aus Stärke hergestellt wurden, besitzen sie vorwiegend Dextrinstruktur und bilden in wässriger Lösung thixotrope Gele, die weitgehend temperatur- und pH-beständig sind und sich mit Fetten und Ölen gut mischen lassen. Sie können zur Herstellung von Dressings und Mayonnaisen, Füllungen, Frischkäse, Speiseeis usw. verwendet werden und besitzen physiologische Brennwerte von 1–4 kcal/g. Soweit sie aus Stärken hergestellt wurden, sind sie rechtlich als Lebensmittel anzusehen und werden in der Zutatenliste als Stärke deklariert. Gemahlene und **mikrokristalline Cellulose (Avicel®)** ist völlig unverdaulich.

Eine dritte Gruppe von Fettersatzstoffen basiert auf der Erkenntnis, dass auch Protein im Mund den Eindruck von Fett hervorrufen kann, wenn es in Form kleiner Teilchen mit einheitlichem Durchmesser vorliegt. So wird **Simplese®** aus Hühner-, Magermilch- bzw. Molkenprotein durch Mikropartikulation (gezielte Zerkleinerung auf 4–10 µm, Ultrafiltration und gezieltes Erhitzen auf 80–90 °C) hergestellt. Solche Produkte erscheinen wie Cremes und können vorteilhaft in Sahne, Joghurt, Aufstrichen, Salatdressings und Margarine eingesetzt werden, wo sie Fett vortäuschen. Beim Aufkochen verliert Simplese® allerdings die fettähnliche Konsistenz.

Der physiologische Brennwert liegt (anstelle von 9 kcal/g bei Fetten) bei 4 kcal/g, der durch die starke Wasserbindung auf 1 kcal/g sinken kann.

Die Behauptung, manche Stoffe könnten die Resorption von Fetten wesentlich verringern, hat einer wissenschaftlichen Prüfung durch die EFSA nicht standgehalten.

10.9.7 Bitterstoffe, Bitterblocker

Zahlreiche Lebensmittel besitzen bitteren Geschmack, der teils gewollt ist oder an den sich der Konsument gewöhnt hat (z. B. **Grapefruit** → Naringin, **Wermut** → Absinthin). Einige Aminosäuren und Peptide besitzen Bittergeschmack, der z. B. bei Proteinhydrolysen auftreten kann (z. B. in Käse). Bier wird durch den zugefügten Hopfen (→ Humulon, Lupulon) bitter, und in bitteren Branntweinen (Magenbitter, Campari®) entsteht der bittere Geschmack durch Kräuter und Gewürzauszüge (z. B. aus Wacholderbeeren, Calmuswurzel, Wermutkraut, Enzianwurzeln). Bitterwässer erhalten ihren bitteren Geschmack durch Magnesiumsulfat (Bittersalz). Als einer der bittersten Stoffe gilt **Coffein**.

In **Tonic Water**, einer speziellen Limonade, ist **Chinin**, das Alkaloid der bitter schmeckenden **Chinarinde**, enthalten. Chinin darf auch in Form seines salz- bzw. schwefelsauren Salzes in Mengen bis 85 mg/L, bei Erfrischungsgetränken und bei Spirituosen bis 300 mg/L zugefügt werden.

Vor kurzem wurde ein erster spezifischer **Bitterblocker** identifiziert, der den bitteren Beigeschmack z. B. von Süßstoffen (Saccharin, Acesulfam K) mindert. Es handelt sich dabei um einen Stoff mit der Bezeichnung 4-(2,2,3-Trimethylcyclopentyl)-Buttersäure, der reversibel sechs von achtzehn untersuchten menschlichen Bitterrezeptoren hemmt und künftig zur Geschmacksverbesserung von z. B. Getränken oder Medikamenten eingesetzt werden könnte (Slack et al. 2010).

10.9.8 Geschmacksverstärker

Einige Verbindungen haben die Eigenschaft, spezielle Geschmacksnoten zu verstärken, weshalb sie Lebensmitteln zugesetzt werden können. So kann **Kochsalz** über seinen Eigengeschmack hinaus andere Geschmacksnoten betonen und verstärken.

Ein wichtiger Geschmacksverstärker ist **Mononatriumglutamat** (engl. **mono-sodium glutamat, MSG**), das in Konzentrationen von 0,1 bis 0,3 % den Eigengeschmack salziger Speisen wie Fleisch und Gemüse verstärken kann, ohne selbst geschmacklich hervorzutreten. Es wird zum Aromatisieren von Fleischzubereitungen aller Art, Würzen, Suppen sowie verschiedener pflanzlicher Lebensmittel angewandt (**umami**, ► Abschn. 10.9.1). Seine größte Wirksamkeit entfaltet es im Bereich von pH 5,5–6,5, der bei den meisten Fleischbrühen und Suppen angetroffen wird. Zu reichlicher Genuss von Natriumglutamat soll kurz nach der Mahlzeit zu Störungen des Wohlbefindens führen, wie z. B. Kopfschmerzen und Taubheitsgefühl im Nacken, die allerdings nach 1 bis 2 Stunden wieder abklingen (**China-Restaurant-Syndrom**). Nationale und internationale Lebensmittelsicherheitsbehörden (BfR, EFSA, FAO/WHO) haben Glutamate gesundheitlich bewertet und sie zur Verwendung in Lebensmitteln akzeptiert. Dabei wurde auch der Aspekt der Überempfindlichkeit überprüft. Es wurde festgestellt, dass zwar ein geringer Prozentsatz der Bevölkerung überempfindlich reagieren kann, dies aber lediglich bei völlig untypischen Verzehrsmengen von drei Gramm Mononatriumglutamat und mehr, auf nüchternen Magen und in Abwesenheit einer Lebensmittelmatrix.

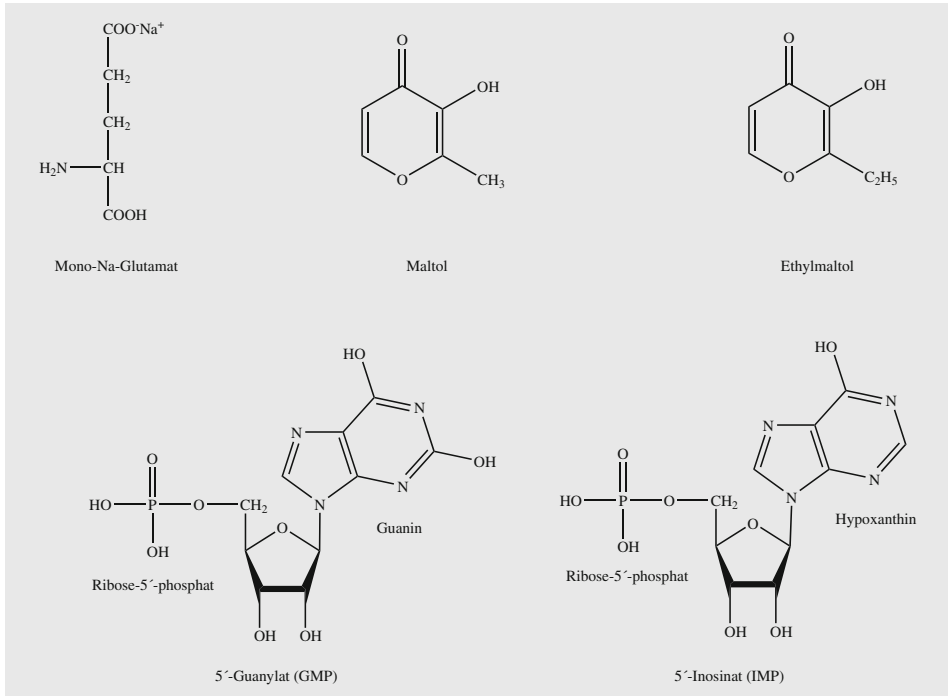
■ **Tab. 10.13** Natürliche Glutamatkonzentrationen in verschiedenen Lebensmitteln (Quelle: Stein et al. 2011)

	Proteingebundenes Glutamat [mg/kg]	Freies Glutamat [mg/kg]
<i>Milch/Milchprodukte</i>		
Kuh	819	2
Muttermilch	229	22
Parmesankäse	9.847	1.200
<i>Geflügel/Geflügelprodukte</i>		
Eier	1.583	23
Huhn	3.309	44
Ente	3.636	69
<i>Fleisch</i>		
Rind	2.846	33
Schwein	2.325	23
<i>Fisch</i>		
Kabeljau	2.101	9
Makrele	2.382	36
Lachs	2.216	20
<i>Gemüse</i>		
Erbsen	5.583	200
Mais	1.765	130
Rüben	256	30
Karotten	218	33
Zwiebeln	208	18
Spinat	289	39
Tomaten	238	140
Grüne Paprika	120	32

Natürliche Vorkommen von Glutamat

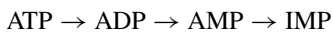
Recht hohe Konzentrationen an Glutamat (freie Glutaminsäure) kommen von Natur aus vor z. B. in Parmesan (6,8 %), Erbsen, Mais, Tomaten und Muttermilch (■ Tab. 10.13).

In ungleich stärkerem Maße wird Fleischgeschmack durch einige **5′-Ribonucleotide** verstärkt, die allerdings eine Hydroxyl-Gruppe in 6-Stellung besitzen müssen, um diese Wirkung entfalten zu können. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind 5′-Inosinsäure (**5′-Inosinmonophosphat, IMP**) und 5′-Guanylsäure (**5′-Guanylmonophosphat, GMP**). Da sie gleichzeitig



■ Abb. 10.18 Geschmacksverstärker und Synergisten

die geschmacksverstärkende Wirkung von Glutamat steigern, werden sie auch als **Synergisten** (■ Abb. 10.18) bzw. in Japan wird die durch derartige Verbindungen hervorgerufene Geschmacksempfindung als **umami** (= köstlicher Geschmack) bezeichnet. IMP kommt in Fleisch und Fisch vor und entsteht hier aus ATP während der Reifung:



Dabei spaltet ATP zunächst Phosphat-Reste ab, wobei das während des *rigor mortis* entstandene Actomyosin als ATPase wirksam ist. Der wesentliche Schritt ist dann der Austausch der Amino-Gruppe in 6-Stellung des Adenins in eine Hydroxyl-Gruppe (Hypoxanthin).

GMP kommt vorwiegend in Pilzen vor.

In Ostasien werden die Natriumsalze von IMP und GMP schon seit langem als Zusatz zu Suppen- und Soßenprodukten angewandt. Sie verstärken in Konzentrationen von 0,01–0,06 % Art und Fülle des Aromas und vermitteln die Empfindung einer größeren Viskosität bei flüssigen und halbflüssigen Produkten. Die beste Wirkung sollen sie nach Zugabe zu Trockensuppen auf Rindfleisch- und Geflügelbasis sowie in Tomatensuppen, Pflanzenhydrolysaten und in getrockneten Pilzen entfalten. Sie sind relativ stabil gegen hydrolytische Einflüsse und vertragen bei pH-Werten normaler Lebensmittel Temperaturen bis 100 °C. Ihre Herstellung geschieht durch Behandlung von Hefeextrakt mit Nuclease oder durch Elektrodialyse von Trockenfischextrakten.

So vermag **Maltol** den Eigengeschmack süßer Speisen anzuheben. Maltol entsteht bei der Karamellisierung von Zucker und ist demnach ein Inhaltsstoff von Karamell. Wird in Maltol die Methyl-Gruppe durch einen Ethyl-Rest ersetzt, wird die verstärkende Wirkung um das 4- bis 6fache gesteigert. Obwohl **Ethylmaltol** bei Röstprozessen aus Kohlenhydraten nicht entsteht,

ist es als Zusatzstoff zugelassen. Beide Stoffe sind als Aromastoffe für Lebensmittel *quantum satis* zugelassen.

Geringe Süßstoffmengen (mit einer Süßkraft von 1–3 % Zucker vergleichbar) können auch nicht-süßen Geschmack verstärken.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass auch Süßstoffgemische synergistische Wirkungen entfalten, also gegenseitig ihren Süßgeschmack verstärken. So setzen sich Süßstofftabletten aus einem Gemisch von Saccharin und Cyclamat (z. B. 4 mg Saccharin plus 40 mg Cyclamat) zusammen.

10.10 Lebensmittelfarbstoffe

Fast alle Lebensmittel(rohstoffe) haben einen charakteristischen Farbton, der ihre Reife, Frische und Eignung signalisiert. Manche zubereiteten Lebensmittel, wie Süßwaren, Desserts, Getränke, Snacks oder Überzüge werden durch Färben attraktiver und signalisieren so ihre spezielle Geschmacksnote. Gern werden hierzu Lebensmittel wie Rote Bete-Saft, Kirschsafte, Heidelbeersafte, Curcuma und Safran verwendet. Die aus ihnen isolierten Farbstoffe sind indes Zusatzstoffe, deren Verwendung einer Zulassung bedarf.

17 natürliche oder naturnahe **Farbstoffe** sind *quantum satis* für Lebensmittel allgemein zugelassen (Erläuterung Kasten in ► Abschn. 10.2), wovon aber eine große Liste von Lebensmitteln und Rohstoffen ausdrücklich ausgenommen sind. 24 vorwiegend synthetische Farbstoffe sind nur für einige Lebensmittel mit entsprechenden Höchstmengen zugelassen.

Alle 41 Farbstoffe wurden von der EFSA zuvor auf die Grenzen ihrer Verträglichkeit überprüft, so dass von ihrer Verwendung für den Gesunden kein messbares Risiko ausgeht.

Für eine Zulassung ist aber auch entscheidend, dass eine Färbung nicht zu einer Täuschung des Verbrauchers führen oder eine beginnende Wertminderung überdecken kann. Zudem muss jede Färbung kenntlich gemacht werden; bei offen angebotenen Lebensmitteln durch ein Schild „mit Farbstoff“; bei verpackten Lebensmitteln in der Zutatenliste, bei Mitverwendung der Farbstoffe, die in ■ Tab. 10.14 ein „a“ tragen, zusätzlich mit einem Hinweis mit deren Namen oder E-Nummern und „kann die Aktivität und Aufmerksamkeit von Kindern beeinträchtigen“, obwohl ein Zusammenhang zwischen Farbstoff-Aufnahme und dem sog. Aufmerksamkeits-Defizit-Syndrom (ADS) oder Zappelphilipp-Syndrom nicht fundiert erwiesen ist.

Einige der natürlichen Lebensmittelfarbstoffe sind in ■ Abb. 10.19 dargestellt. Zu den wichtigsten, in Pflanzen vorkommenden Lebensmittelfarbstoffen gehören die **Carotinoide**. Ihre Farben reichen von gelb über orange bis rot. Sie sind fast durchweg fettlöslich und unlöslich in Wasser, die mit intaktem Iononring besitzen noch Vitamin A-Aktivitäten. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das **β-Carotin**, das z. B. in Mohrrüben vorkommt. **Lycopin** wird daneben in der Tomate, **Capsanthin** in Paprika gefunden. **Lutein** (Xanthophyll) ist der gelbe Farbstoff des Eidotters, es findet sich auch in den meisten grünen Blättern. **Zeaxanthin** ist der gelbe Farbstoff des Mais. **Bixin** kann heute zur Margarinefärbung verwendet werden, meistens wird allerdings β-Carotin enthaltendes Palmöl oder der Farbstoff selber eingesetzt. Bixin ist das färbende Prinzip von Annatto. **Crocetin** kommt im Safran als **Crocine** vor, in dem beide Carboxylgruppen des Crocetins mit Gentiobiose verestert sind. Dadurch wird Crocine wasserlöslich.

Die meisten Carotinoide können heute synthetisch erzeugt und entsprechend eingesetzt werden. So werden Eidotter nach Verfütterung von Maisschalen ebenso gelb, als wenn die Hühner mit Grünfütter gefüttert worden wären. **Canthaxanthin** und **Astaxanthin** wurden verschiedentlich dem Futter von Lachsforellen und Lachsen zugesetzt, wodurch deren Muskel eine

■ Tab. 10.14 Synthetische Lebensmittelfarbstoffe

Zugelassene Farbstoffe		Farbprinzip	Zugelassen	
E 100	Kurkumin, Curcumin	Polyen	B	
E 101	Riboflavin und Riboflavin-5'-Phosphat	Isoalloxazin	A	
E 102	Tartrazin	Azo	B	a
E 104	Chinolingelb	Chinophthalon	B	a
E 110	Gelborange S, Sunsetgelb FCF	Azo	B	a
E 120	Cochenille, Karminsäure, Karmin	Anthrachinon	B	
E 122	Azorubin, Carmoisin	Azo	B	a
E 123	Amaranth	Azo	B	
E 124	Ponceau 4R, Cochenillerot A	Azo	B	a
E 127	Erythrosin	Xanthen	W	
E 129	Allurarot AC	Azo	B	a
E 131	Patentblau V	Triphenylmethan	B	
E 132	Indigotin, Indigokarmin	Indigoid	B	
E 133	Brillantblau FCF	Triphenylmethan	B	
E 140	Chlorophylle und Chlorophylline	Porphyrin	A	
E 141	Kupfer-Chlorophylle und -Chlorophylline	Porphyrin	A	
E 142	Grün S	Triphenylmethan	B	
E 150 a-d	Zuckerkulöre	Melanoidine	A	
E 151	Brillantschwarz BN, Schwarz PN	Azo	B	
E 153	Pflanzkohle	Pigment	A	
E 155	Braun HT	Azo	B	
E 160 a	Carotine	Polyen	A	
E 160 b	Annatto, Bixin	Polyen	B	
E 160 c	Paprikaextrakte, Capsanthin	Polyen	B	
E 160 d	Lycopin	Polyen	A	
E 160 e	β -Apo-8'-carotin	Polyen	A	
E 161 b	Lutein	Xanthophyll	A	
E 161 g	Canthaxanthin	Xanthophyll	W	
E 162	Betenrot, Betanin	Betalain	A	
E 163	Anthocyane, Oenocyanin	Benzopyrylium	A	
E 170	Calciumcarbonat	Anorgan. Pigment	A	
E 171	Titandioxid	Anorgan. Pigment	A	

■ Tab. 10.14 (Fortsetzung)

Zugelassene Farbstoffe		Farbprinzip	Zugelassen	
E 172	Eisenoxide und -hydroxide	Anorgan. Pigment	A	
E 173	Aluminium	Metall-Pigment	W	
E 174	Silber	Metall-Pigment	W	
E 175	Gold	Metall-Pigment	W	
E 180	Litholrubin BK, Rubinpigment	Azo	W	

A Lebensmittel allgemein, *quantum satis*; B bestimmte Lebensmittel; W nur wenige Lebensmittel

^a mit speziellem Hinweis zur Kennzeichnung (vgl. hierzu Text ► Abschn. 10.10)

kräftigere Rotfärbung erhielten. Die Formel des Astaxanthins leitet sich vom Canthaxanthin ab, indem hier die Iononringe neben der Carbonylfunktion jeweils zusätzlich eine Hydroxylfunktion besitzen. Beim Menschen kann sich Canthaxanthin u. a. im Auge ablagern, weshalb die Verwendung in Lebensmitteln stark reduziert wurde. Astaxanthin kommt natürlich an Chitin von Krebstieren gebunden vor („Crustacyanin“), aus dem es beim Erhitzen freigesetzt wird und die bekannte rote Färbung bewirkt.

Anthocyane sind die Farbstoffe von verschiedenen Früchten und Gemüsen (Kirschen, Johannisbeeren, Rote Trauben, Rotkohl). Ihr chemischer Aufbau ist in ■ Tab. 20.2 beschrieben. Technologisch besitzen sie den Nachteil, dass ihre Farbe pH-abhängig ist.

Das in Rote Bete vorkommende **Betanin (Betenrot, E 162)** ist zwar pH-unabhängig, aber empfindlich gegen Licht und Hitze. Dennoch wird Betenrot gerne zum Färben von Lebensmitteln eingesetzt.

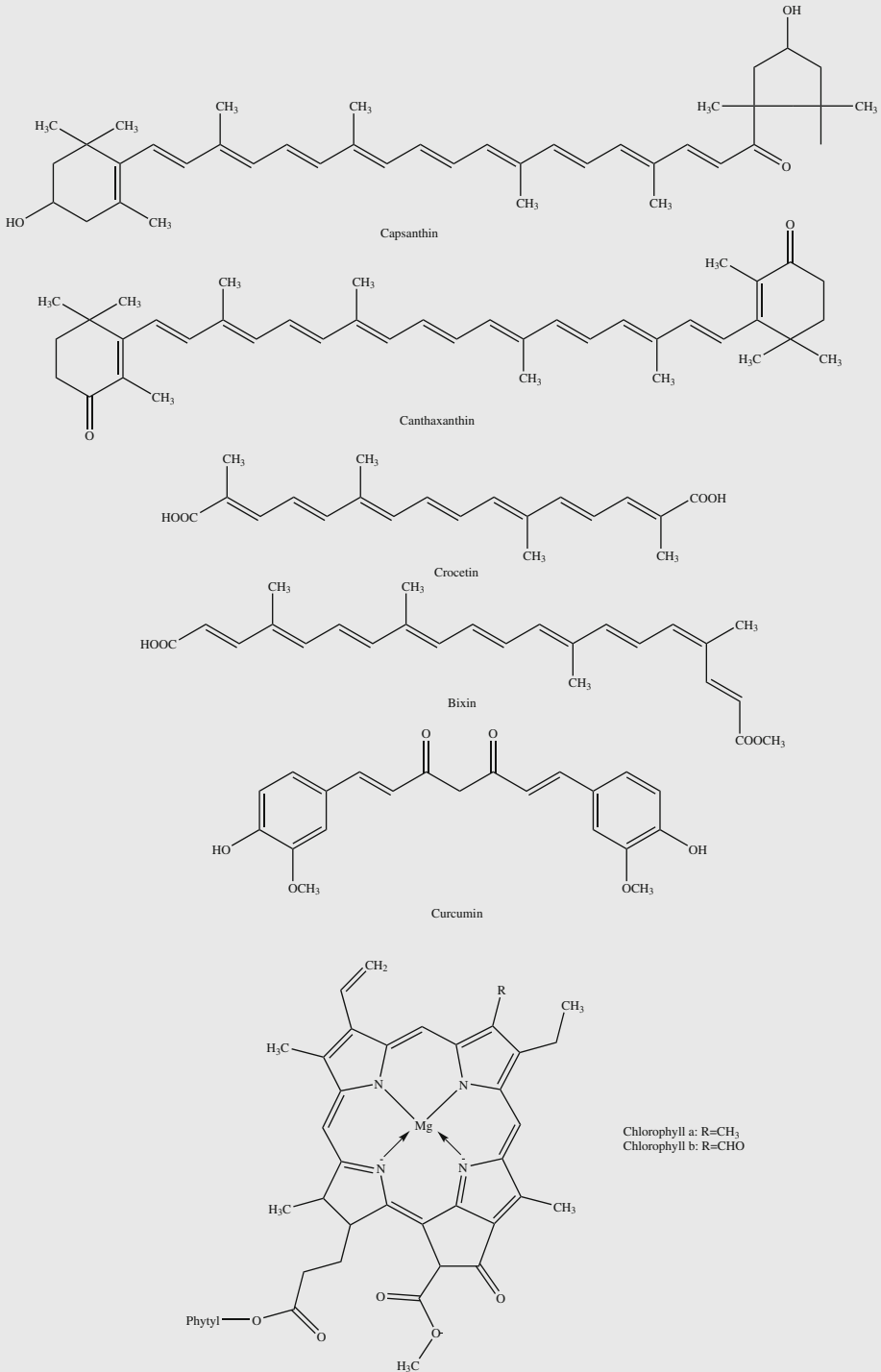
Curcumin ist der gelbe Farbstoff aus dem Rhizom der Curcuma pflanze. Curcuma pulver wird vor allem im **Curry** verwendet, dem es seine charakteristische Farbe gibt.

Chlorophyll kann zum Grünfärben von Lebensmitteln angewandt werden. Es wird aus den Blättern von Brennnesseln, Luzerne und Spinat gewonnen und ist wasserlöslich. Durch Austausch seines zentralen Magnesiumatoms gegen Kupfer entsteht intensiv grün gefärbtes Kupfer-Chlorophyllin, das in Wasser löslich und ziemlich beständig ist.

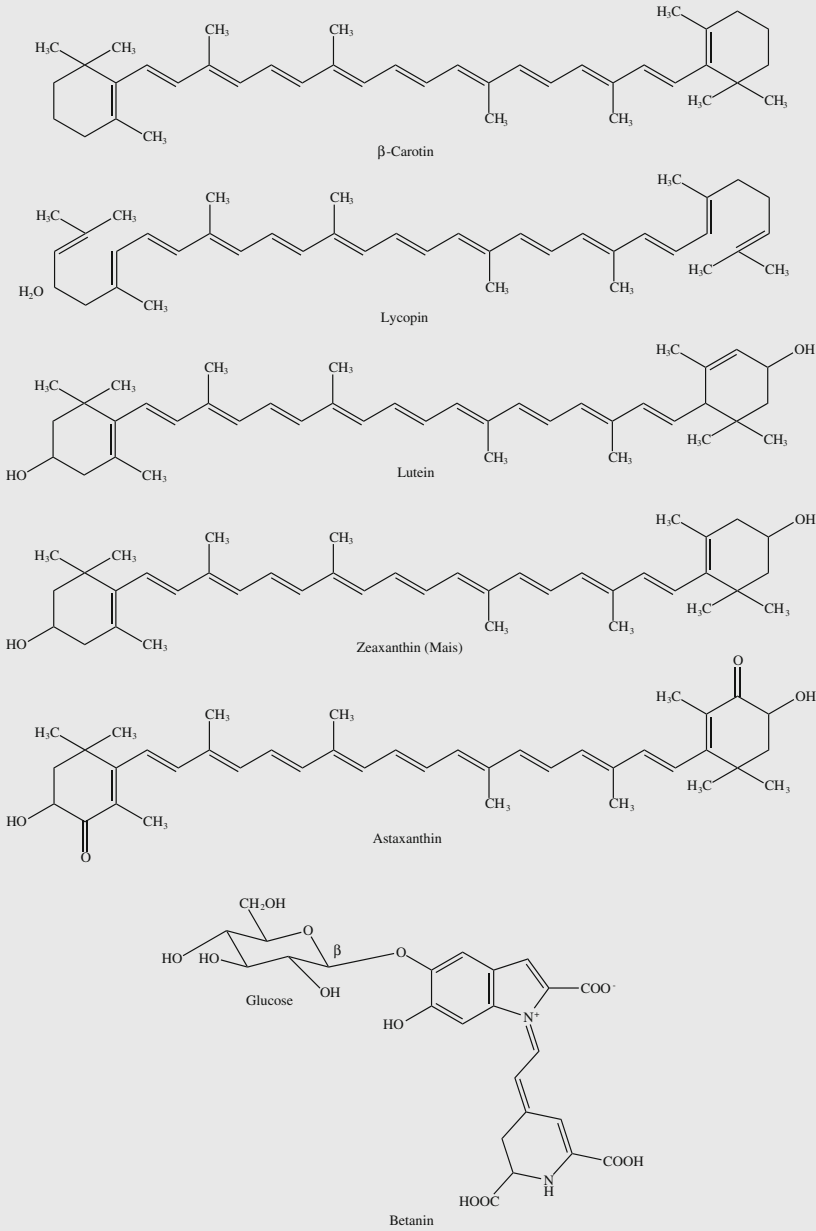
Wie die in ■ Abb. 10.20 zusammengestellten Formeln der zugelassenen künstlichen Farbstoffe zeigen, gehören die meisten von ihnen der Gruppe der **Azofarbstoffe** an.

Die meisten von ihnen tragen Sulfonsäuregruppen und sind daher ebenso wie ihre Metaboliten gut wasserlöslich. In ■ Tab. 10.14 sind neben den Namen auch die E-Nummern angegeben. Dennoch reicht dies nicht für ein zweifelsfreies Ausschließen von gesundheitlich bedenklichen, chemischen Verbindungen aus. Deshalb nennen die amtlichen Listen außerdem häufig die zugehörigen **CI (Colour Index)-Nummern**. Der Colour-Index stellt ein mehrbändiges, englisches Nachschlagewerk dar, das alle Farbstoffe, ihre Konstitution, Eigenschaften sowie ihre fünfstellige CI-Nummer enthält. Beispielsweise besitzt Tartrazin die CI-Nummer 19240.

Kontroverse Diskussionen hatten sich am **Tartrazin (E 102)** und **Amaranth (E 123)** entzündet. Danach steht Tartrazin, dessen technischer Wert in der guten Wasserlöslichkeit, Säure-, Licht- und Kochbeständigkeit liegt, im Verdacht, Überempfindlichkeitsreaktionen bzw. Allergien auszulösen, die sich als *Urticaria* (Nesselsucht) bzw. Asthma äußern können. Als Manifestationen in der Bevölkerung werden 0,03–0,15 % genannt, doch lassen sich im Probationstest



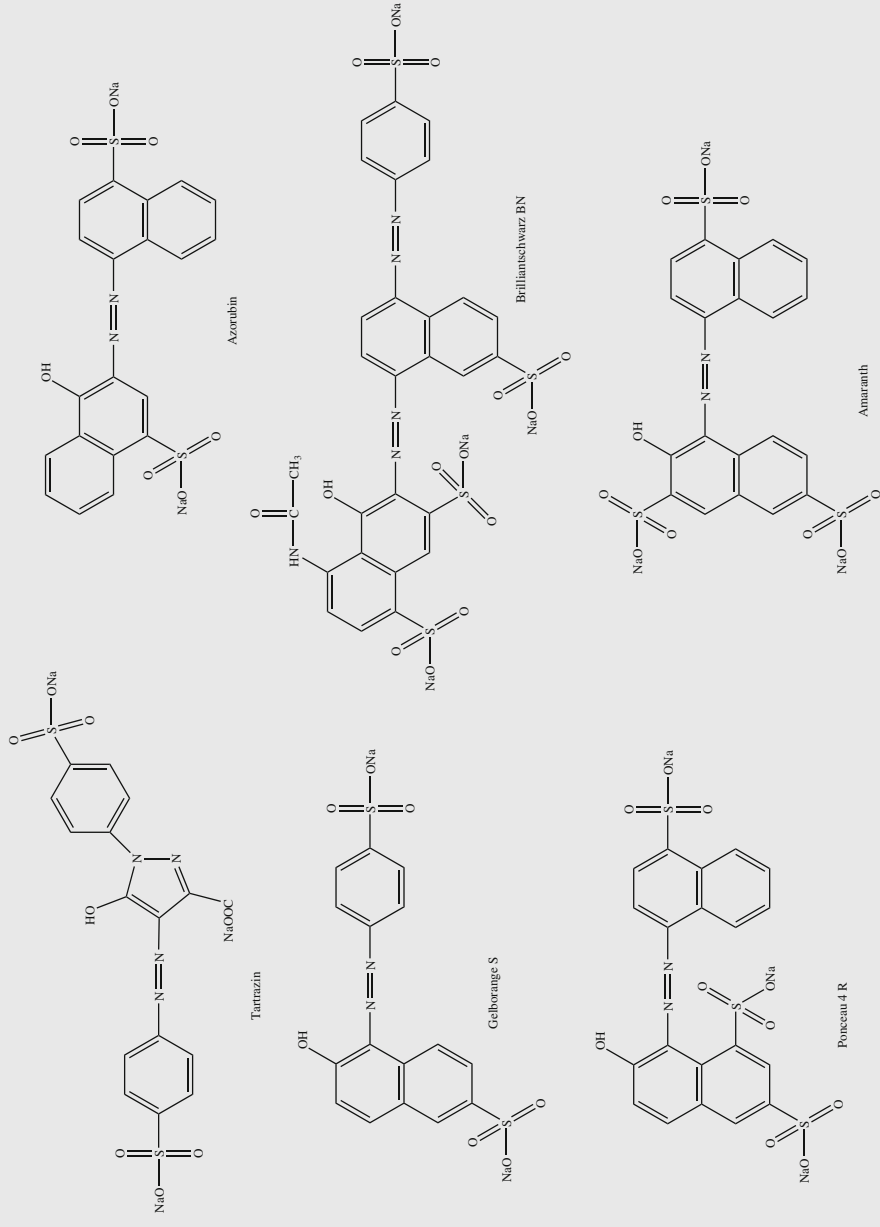
■ Abb. 10.19 Lebensmittelfarbstoffe natürlicher Herkunft

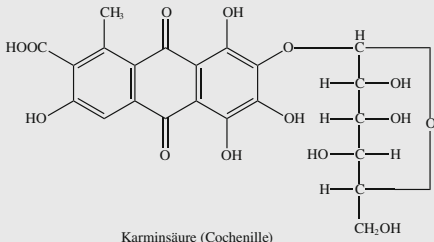


■ Abb. 10.19 (Fortsetzung)

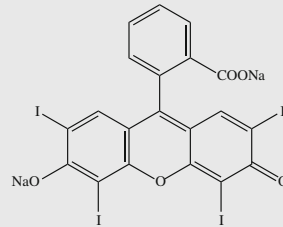
Abb. 10.20 Synthetische Lebensmittelfarbstoffe

10

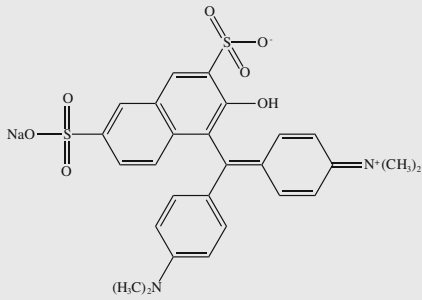




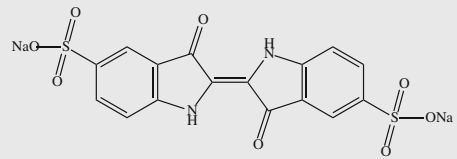
Karminsäure (Cochenille)



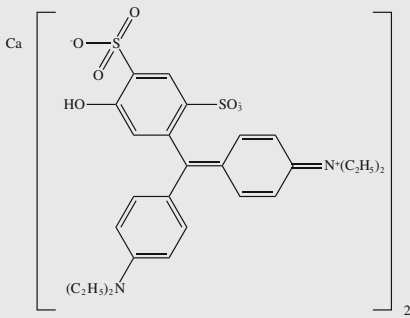
Erythrosin



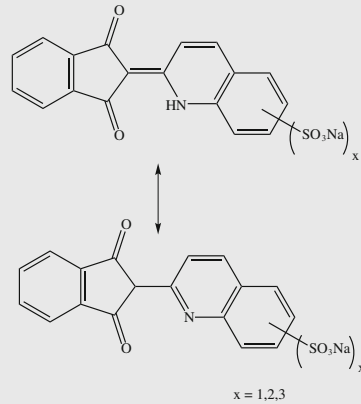
Brilliantgrün BS



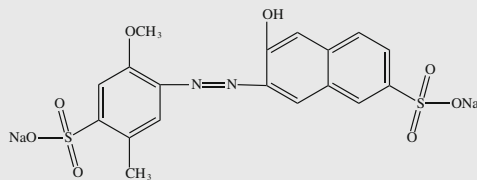
Indigotin



Patentblau V



Chinolingelb



■ Abb. 10.20 (Fortsetzung)

nur ca. 10% der vorgestellten Fälle bestätigen. Analoge Reaktionen sind von Aspirin und ähnlich gebauten Abkömmlingen der Acetylsalicylsäure bekannt. Amaranth wurde in den USA als cancerogen eingestuft. Die Europäische Union ist dieser Entscheidung nicht gefolgt, nachdem mehrfache Überprüfungen die Versuchsdurchführungen in den USA als nicht reproduzierbar und nicht sachgerecht erscheinen ließen.

■ Tab. 10.15 Klassifizierung von Zuckerkulören

E-Nummer	Klasse	Bezeichnung		Reaktionsbeschleuniger	Verwendung in
		Deutsch	Englisch		
150 a	I	Zuckerkulör (Einfacher Kulör, Kaustischer Kulör)	Plain caramel	Alkali	Brot, Spirituosen
150 b	II	Sulfitlaugen-Zuckerkulör (Kaustisches Sulfit-Kulör)	Caustic sulfite caramel	Alkali + Sulfit	Cola-Getränke, Essig, Desserts, Alkopops
150 c	III	Ammoniak-Zuckerkulör	Ammonia caramel	Alkali + Ammoniumsalze	Bier, Cola-Getränke, Lakritz, Soßen
150 d	IV	Ammoniumsulfit-Zuckerkulör	Sulphite ammonia caramel	Alkali + Ammoniumsulfit	Cola-Getränke, saure Lebensmittel

Karminsäure (Cochenille, E 120) wird aus einer auf Kakteen lebenden Läuseart gewonnen und stellt das Glucosid eines Anthrachinonderivates dar. Karmin ist sein Aluminiumlack. Cochenille ist ziemlich teuer.

Drei Verbindungen gehören der Klasse der **Triphenylmethanfarbstoffe** an: Patentblau V (E 131), Brillantsäuregrün BS (E 142) und Brilliantblau FCF (E 133). Sie werden aus dem Körper nach Aufnahme unverändert ausgeschieden und nicht resorbiert.

Wenig resorbiert werden auch **Chinolingelb (E 104)** und **Erythrosin (E 127)**, doch wurde bei Erythrosin eine spurenweise Abspaltung von Iod beobachtet, weshalb der ADI-Wert und die Zulassungen reduziert wurden.

Indigotin (E 132) kommt natürlich als Glycosid in *Indigofera*-Arten vor und wird seit Jahrtausenden auch zur Färbung von Lebensmitteln benutzt. Toxikologische Tests erwiesen sich bei Indigotin ebenso wie bei seinen Metaboliten als negativ, dagegen haben viele andere Naturfarbstoffe wie **Blauholz**, **Rotholz** und rohes **Sandelholz** und **Angkak (rotfermentierter Reis)** die toxikologischen Prüfungen nicht bestanden.

Zuckerkulöre (oder auch Zuckercouleure) (**E 150a–d**) werden durch scharfes Erhitzen von Saccharose oder Invertzucker z. B. in einem Extruder, meist mit bestimmten Reaktionsbeschleunigern, hergestellt, die nicht nur den Farbton (rotbraun bis schwarzbraun) bestimmen, sondern auch die Löslichkeit und damit die Anwendungsgebiete (■ Tab. 10.15). Die für Farbstoffe vorgeschriebene Kennzeichnung wird bei Kulören oft unterlaufen durch stark karamellisierte Malzextrakte u. ä. mit gleichen Inhaltsstoffen.

Bewertung von Zuckerkulören

Die EFSA hat 2011 für **Zuckerkulöre** Gesamt-ADI-Werte veröffentlicht:

- Danach beträgt der Gesamt-ADI für alle vier Zuckerkulöre 300 mg/kg · d
- Davon dürfen maximal 100 mg/kg KG · d von Ammoniak-Zuckerkulör (E 150 c) stammen

Bei der Herstellung der Zuckerkulöre E 150 c und E 150 d können sich im Rahmen der Maillard-Reaktion die sog. Prozesskontaminanten **4-Methylimidazol** (4-MEI) (■ Abb. 11.39) und **2-Acetyl-4-tetrahydroxybutylimidazol** (THI) (■ Abb. 11.42) bilden. Der ADI-Wert für 4-MEI beträgt nach EFSA 2011 0,8 mg/kg KG · d. Für die vorgenannten beiden Zuckerkulöre sind im Rahmen der gesetzlichen Reinheitsanforderungen (VO (EU) Nr. 231/2012) Höchstgehalte für 4-MEI bzw. THI festgelegt worden:

- Ammoniak-Zuckerkulör (E 150 c): ≤ 200 mg 4-MEI/kg*
- Ammoniumsulfid-Zuckerkulör (E 150 d): ≤ 250 mg 4-MEI/kg*

Zur Bildung von 4-MEI und THI siehe ► Abschn. 11.5.6.

Zum Färben von Lebensmitteloberflächen werden **Pigmente** wie TiO_2 , **Kalk**, **Eisenoxide** sowie **Aluminiumlacke** der sulfonierten Farbstoffe verwendet.

Kaustisch

Der Begriff stammt von lat. *causticus* ab und bedeutet „brennend, ätzend“.

10.11 Weitere, technologische Zusatzstoffe

Andere Klassen oder Anwendungsgründe für Zusatzstoffe sind:

- **Überzüge** von Wachsen, Polymeren, Zuckern, gegen Austrocknen, Farb- und Aromaverluste, zuweilen auch mit Konservierungsmitteln, für Obst, Gemüse, Backwaren, Süßwaren u. a.
- **Trennmittel** gegen Verkleben bzw. Verhärten sind teils pulverförmige Freifließmittel (= Produkttrennmittel) oder fettähnliche Formtrennmittel
- **Trägerstoffe**, **Standardisierungs-** und **Füllstoffe** formulieren andere Wirkstoffe, z. B. Aromen zu praktisch zu handhabenden, gleichmäßigen Gebrauchsmischungen
- **Mehlbehandlungsmittel** und **Backmittel** können schwankende Rohstoffqualitäten ausgleichen, die Backprozesse sichern und die Vielfalt der Produkte heben
- **Protein-Aufschlussmittel** wirken als Kutterhilfsmittel im Wurstbrät, als Schmelzsätze bei Käse, als Stabilisatoren in Soßen, Desserts und Speiseeis, indem sie Calcium binden und lösliche Protein-Natrium-Verbindungen zu wirksameren Emulgatoren und Bindemitteln werden lassen.

10.12 Technische Hilfsstoffe

Manche Stoffe werden während der Produktion und Zubereitung der Lebensmittel (Rohstoffe) verwendet, sollen aber nicht im fertigen Lebensmittel bleiben, sie werden nicht mitverzehrt. Diese **Technischen Hilfsstoffe** (engl. **processing aids**) werden zwar ähnlich wie Zusatzstoffe verwendet, sind aber zulassungs- und kennzeichnungsfrei, solange der Anwender dafür Sorge

* Der Höchstgehalt gilt bezogen auf die Farbintensität 0,1 Absorptionseinheiten. Die Farbintensität ist definiert als die Absorption einer 0,1%igen Lösung von Zuckerkulörfeststoffen in Wasser in einer 1-cm-Zelle bei 610 nm.

trägt, dass die Stoffe wieder entfernt sind und die evtl. verbleibenden Reste unbedeutend und in jeglicher Hinsicht unwirksam sind.

Technische Hilfsstoffe sind also durch ihre Anwendungsweise definiert; Zusatzstoffe hingegen durch ihre Zweckbestimmung. Jeglicher Stoff – einschließlich aller Lebensmittel und Zusatzstoffe – kann als Technischer Hilfsstoff dienen.

Die wichtigsten Technischen Hilfsstoffe sind:

- Wasser zum Transportieren, Waschen, Kühlen und Kochen
- Luft zum Transportieren, Reinigen, Trocknen, Heizen, Rösten und Kühlen
- Schutz-, Pack- und Treibgase
- Filterhilfen, Klärmittel und Absorber
- Lösungs- und Fällmittel
- Katalysatoren (metallische, mineralische oder organische)
- Enzyme als Bio-Katalysatoren.

Gase für Lebensmittel

Die EU lässt bestimmte Gase für alle Lebensmittel *quantum satis* zu. Gase sind je nach Anwendungsweise Technische Hilfsstoffe oder Zusatzstoffe und dann evtl. kennzeichnungspflichtig. (VO(EG) Nr. 1333/2008).

10.13 Nahrungsergänzungsmittel (NEM)

Den Lebensmitteln werden oft mancherlei Mikronährstoffe zugefügt, um diese Aufwertung („... mit XXX gegen YYY“) werbend hervorzuheben.

Für Vitamine, Mineralstoffe, Spurenelemente, Aminosäuren, ungesättigte Fettsäuren und einige weitere essenzielle Stoffe ist ein **Tagesbedarf** physiologisch festgelegt (Empfehlungen der DGE, Stellungnahme der EFSA, Anhang zur Nährwert-Kennzeichnungsverordnung). In unserer normalen gemischten Kost sind diese Mengen in aller Regel ausreichend vorhanden; ein weiteres Ergänzen ist dann nicht erforderlich. Ein Tagesbedarf ist keineswegs als ein Ergänzungsbedarf zu verstehen! Für Behauptungen, unsere Lebensmittel seien minderwertig oder Mikronährstoffe seien hier nur unzulänglich vorhanden, gibt es keine seriösen Belege – im Gegenteil!

Zur Nahrungsergänzung werden angeboten:

- Vitamine, Vitaminoide, Provitamine und deren Salze oder Ester
- Mineralstoffe und Spurenelemente in verschiedenen Salzformen
- Schwer- oder unverdauliche Kohlenhydrate als Ballaststoffe
- Pre- und Probiotika für eine bestimmte Zusammensetzung der Dickdarmbiota (die also streng genommen keine Nahrungsergänzungen sind)
- Fisch-, Algen- und Pflanzenöle oder deren Anreicherungen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA)
- Angereicherte sekundäre Pflanzenstoffe (Lock- und Abwehrstoffe der Pflanzen), die oft schon in der Volksmedizin eine Rolle spielten. Vor der ionisierenden Wirkung der UV-Strahlen schützen Pflanzen sich durch antioxidative Radikalfänger.

Die Aufnahme dieser natürlichen Begleitstoffe ist meist unproblematisch, jedoch sind oft die begleitenden Werbeaussagen und Heilversprechen durchaus problematisch. Deshalb hat die

EU – nach aufwendiger wissenschaftlicher Prüfung durch EFSA – in den sog. „Claims-Verordnungen“ in abschließenden Listen festgelegt, welche werbenden Aussagen (zusätzlich zu den Pflichtangaben) bei einzelnen Lebensmitteln unter welchen Bedingungen berechtigt sind. Dies sind

- zu Nährstoffgehalten und Nährwerten die VO(EG) Nr. 1924/2006n
- zu allen gesundheitsbezogenen Aussagen die VO(EG) Nr. 432/2012, deren 230 zugelassenen Aussagen nur darauf abstellen, dass die enthaltenen oder zugesetzten Stoffe den normalen Zustand bzw. das normale Funktionieren eines gesunden Körpers herbeiführen oder sichern können.

Denn das Behandeln und Vorbeugen von Krankheiten ist allein die Aufgabe von Arzneimitteln.

Die lebensmittelrechtlichen Zulassungen der Wirkstoffe erteilt die EU getrennt für Verwendungen in vorportionierten Präparaten zur Selbstmedikation und in aufgebesserten, angereicherten Lebensmitteln als **funktionelle Lebensmittel (functional foods)**. Allerdings sind dort bisher nur Vitamine und Mineralstoffe gelistet; für andere Stoffgruppen greifen noch die nationalen Vorschriften, in Deutschland die Diätverordnung.

Literatur

Verwendete Literatur

- Kienle U (2012) Steviolglycoside – Ein neuer Typ vom Süßungsmitteln. in: Matissek R (Hrsg.) Moderne Ernährung heute 3: 7–17
- v Rymon-Lipinski GW (1990) Multiple sweeteners. In: Int food marketing and technology, Bd IV, S. 22–25 (mit freundlicher Genehmigung)
- Schuster G (1985) Emulgatoren für Lebensmittel. Springer-Verlag, Berlin
- Slack J et al. (2010) Modulation of bitter taste perception by a small molecule hTAS2R Antagonist. Current Biology 20 (12): 1104–1109
- Stein J, Raithel M, Kist M (Hrsg.) (2011) Erkrankungen durch Nahrungs- und Genussmittel, Wiss. Verlagsges mbH, Stuttgart

Weiterführende Literatur

- Kuhnert P (2014) Lexikon Lebensmittelzusatzstoffe, 4. Aufl., Behr's Verlag, Hamburg
- Kuhnert P, Muermann B, Salzer UJ (Hrsg.) Handbuch Lebensmittelzusatzstoffe, Loseblattsammlung, Behr's Verlag, Hamburg

Unerwünschte Stoffe, Kontaminanten und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln

Reinhard Matissek

11.1 Einführung

Die Auswahl pflanzlicher und tierischer Rohstoffe für die Ernährung erfolgt nicht nur nach ihrem Gehalt an Nährstoffen (Kohlenhydrate, Fette, Proteine) und ihrem Genusswert, sondern natürlich auch unter dem Aspekt ihrer **gesundheitlichen Unbedenklichkeit**; Lebensmittelsicherheit, engl. food safety. Während z. B. Steinpilze als wohlschmeckendes Lebensmittel gelten, würde niemand den hochgiftigen grünen Knollenblätterpilz, der die toxischen Amantine und das Phalloidin enthält, zu den Lebensmitteln zählen. Dennoch enthalten viele Lebensmittel gewisse Giftstoffe, die sie selber gebildet oder aufgenommen haben, so dass spezielle Aufbereitungsverfahren und Dosierungen erforderlich werden, um Gesundheitsschäden zu vermeiden. Aber auch Kontaminationen durch Mikroorganismen können in Lebensmitteln zu Toxinbildungen führen.

Food Safety ↔ Food Security

Food Safety ist die angelsächsische Bezeichnung für Lebensmittelsicherheit und meint alle Maßnahmen und Konzepte, die sicherstellen, dass Lebensmittel für Verbraucher zum Verzehr geeignet sind und von ihnen keine gesundheitlichen Gefährdungen ausgehen.

Food Security lässt sich mit Ernährungssicherheit übersetzen und meint die sichere Versorgung / den jederzeitigen Zugang aller Menschen zu sicheren, nahrhaften Lebensmitteln in ausreichender Menge, um ein gesundes und aktives Leben führen zu können.

Seit jeher ist es die Hauptaufgabe der angewandten Lebensmittelchemie, **Qualität** und **Sicherheit von Lebensmitteln** zu gewährleisten. Während zeitweilig jedoch hauptsächlich gesetzte Normen kontrolliert und ihre Einhaltung überwacht wurden, tritt heute als neue Komponente die Vorsorge, also die Früherkennung möglicher Gefahren verstärkt in den Vordergrund. Dies liegt daran, dass aufgrund verschiedener Kontaminationsrisiken und durch ständig verfeinerte Analysetechniken mit extrem niedrigen Erfassungsgrenzen sowie nicht zuletzt wegen eines geschärften Umweltbewusstseins heute der Frage nach der Sicherheit der Lebensmittel vermehrte Bedeutung zugemessen wird. Beachtung findet dabei insbesondere die Problematik der Kontaminationen von Lebensmitteln durch Standort-(Umwelt)bedingungen, durch Einwirkung von Mikroorganismen, durch Zusätze, Rückstände und Verunreinigungen oder durch thermische Reaktionsprodukte. Weiterhin ist aber auch zu beachten, dass Lebensmittel aus natürlichen Prozessen oder als Folge von Verderbnisvorgängen Schadstoffe enthalten können, die nicht anthropogenen Ursprungs sind. Für die Risikobewertung ist aber neben den Stoffen selbst auch deren Exposition (d. h. die Aufnahmemenge bzw. -dosis) gegenüber den Verbrauchern von grundlegender Bedeutung.

Zur besseren Übersicht kann die Vielzahl der möglichen (gesundheitlich) *nicht erwünschten Stoffe* in Lebensmitteln wie folgt klassifiziert werden:

- **Gesundheitsschädliche Pflanzeninhaltsstoffe** (vgl. ► Abschn. 11.2): Blausäure (meist glycosidisch gebunden in Form von Cyanhydrinen), Nitrate, Oxalsäure, goitrogene Stoffe (Kropfbildung (Struma); z. B. Goitrin in Kohl- und Rübensorten), Solanin (in grünen Kartoffeln), Trypsin- und Chymotrypsininhibitoren (in Bohnen), Phytohämagglutinine (in Bohnen), Pyrrolizidinalkaloide (toxische Stoffe in essbaren Pilzen, Karotten und Honig), Tropanalkaloide (toxische Stoffe in Samenkörnern von z. B. Bilsenkraut oder Stechapfel, die als Verunreinigung von Getreide auftreten können), Furanocumarine in

- Kräutern, Cumarin (in Waldmeister, Cassia-Zimt), Thujon (in Wermutkraut), biogene Amine (in Bananen, Wein, ► Abschn. 11.4.2) u. a.
- **Toxine in Fischen und Muscheln** (vgl. ► Abschn. 11.3): Saxitoxin, Tetrodotoxin u. a.
 - **Gesundheitsschädliche Stoffe in verdorbenen Lebensmitteln** (vgl. ► Abschn. 11.4): Bakterientoxine (z. B. Botulinum-Toxin), Ergot-Alkaloide (Ergotismus durch Verzehr von Mutterkorn (*Claviceps purpurea*)), biogene Amine (in Käse, Fleisch, Fisch), Mykotoxine (z. B. Aflatoxine, Patulin, Ochratoxin A, Deoxynivalenol, Fumonisine, Sterigmatocystin, Citrinin, Trichothecene), u. a.
 - **Bildung gesundheitsschädlicher Stoffe bei der Herstellung bzw. Zubereitung von Lebensmitteln** (sog. **foodborne toxicants**, prozessbedingte Schadstoffe, thermische Reaktionsprodukte) (vgl. ► Abschn. 11.5): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, Leitsubstanz: Benzo[a]pyren), Nitrosamine, Acrylamid, Furan, 2- und 3-Monochlorpropandiol (MCPD), 3-MCPD-Ester, Glycidyl-Ester, Imidazole (2-MEI, 4-MEI, THI), Chlormethylfurfural (CMF), Methanol aus Pektinen, Benzol in Aromen, aus Protein entstehende Mutagene (z. B. „IQ-1“, Harman), u. a.
 - **Umweltrelevante Kontaminanten in Lebensmitteln** (vgl. ► Abschn. 11.6): Anorganische Kontaminanten (Schwermetalle wie Pb, Cd, Hg), leichtflüchtige Aromaten (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Polyhalogenierte Aromaten (z. B. Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD), Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), halogenierte leichtflüchtige Verbindungen (Tetrachlorethen/Perchlorethylen, Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) u. a.), Weichmacher (z. B. Phthalate), Holzschutzmittel (z. B. Pentachlorphenol) u. a.
 - **Kontaminanten aus Lebensmittelbedarfsgegenständen** (► Abschn. 11.9): Diisopropyl-naphthaline und Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH, MOAH) aus recycelten Cellulosefasern; Kontaminanten aus Kunststoffmaterialien wie Monomere (z. B. Vinylchlorid (VC)), Abbauprodukte und Hilfsstoffe
 - **Radionuklide in Lebensmitteln** (vgl. ► Abschn. 11.7): Kalium-40, Kohlenstoff-14, Tritium, Cäsium-137 und -134, Iod-131, Strontium-90 und -89, Zirkon-95, Niob-95, Radium-226, Blei-210, Polonium-210
 - **Gesundheitsschädliche Stoffe zur Streckung oder Verfälschung von Lebensmitteln** (vgl. ► Abschn. 11.8, bzw. Anmerkung in 17.3.2): Sudanrot-Farbstoffe, Melamin, Diethylenglycol (DEG) u. a.
 - **Kontaminanten und Rückstände aus multiplen Quellen** (vgl. ► Abschn. 11.10): Chlorat.
 - **Rückstände in Lebensmitteln aus der landwirtschaftlichen Produktion** (vgl. ► Kap. 12): Pestizide (Insektizide, Akarizide, Nematizide, Fungizide, Rodentizide, Molluskizide), Herbizide, Antibiotika (z. B. Tetracycline, Penicillin, Bacitracin, Chloramphenicol), Thyreostatika, β -Rezeptorenblocker, Tranquilizer, Anabolika (pharmakologische Wirkung z. B. als Sexualhormone) u. a.

11.2 Gesundheitsschädliche Pflanzeninhaltsstoffe

Diese Gruppe verschiedenster Stoffe wird auch unter dem modernen Schlagwort „**Phytochemicals**“ zusammengefasst.

11.2.1 Blausäure

Es gibt ca. 1.500 **cyanogene Pflanzen**, die in ihrem Stoffwechsel **Blausäure** bilden und diese als glycosidisch gebundene Cyanhydrine, cyanogene Lipide oder Nitriloside speichern. Besonders hohe Blausäure-Gehalte kommen in der Spitze der unreifen **Bambussprosse** (bis 8 g/kg), in **bitteren Mandeln** (2,5 g/kg), in der **Mondbohne** (*Phaseolus lunatus*, bis 3 g/kg) sowie in der Rinde der **Maniokwurzel** (2,5 g/kg) vor. Aber auch Zuckerhirse, das Ausgangsprodukt für den Sorghumzucker, Zuckerrohr, Leinsamen, Fruchtkerne und -steine vorwiegend aus Citrusfrüchten und Steinobst (z. B. von Pfirsich, Aprikose, Kirsche, Äpfeln und Pflaumen) und unsere heimische Gartenbohne (*Phaseolus vulgaris*) enthalten verhältnismäßig hohe Gehalte an cyanogenen Glycosiden. Im Vergleich dazu sind die Anteile cyanogener Glycoside in der Gemüsebohne und Gartenerbse sowie in einheimischen Getreidearten eher gering.

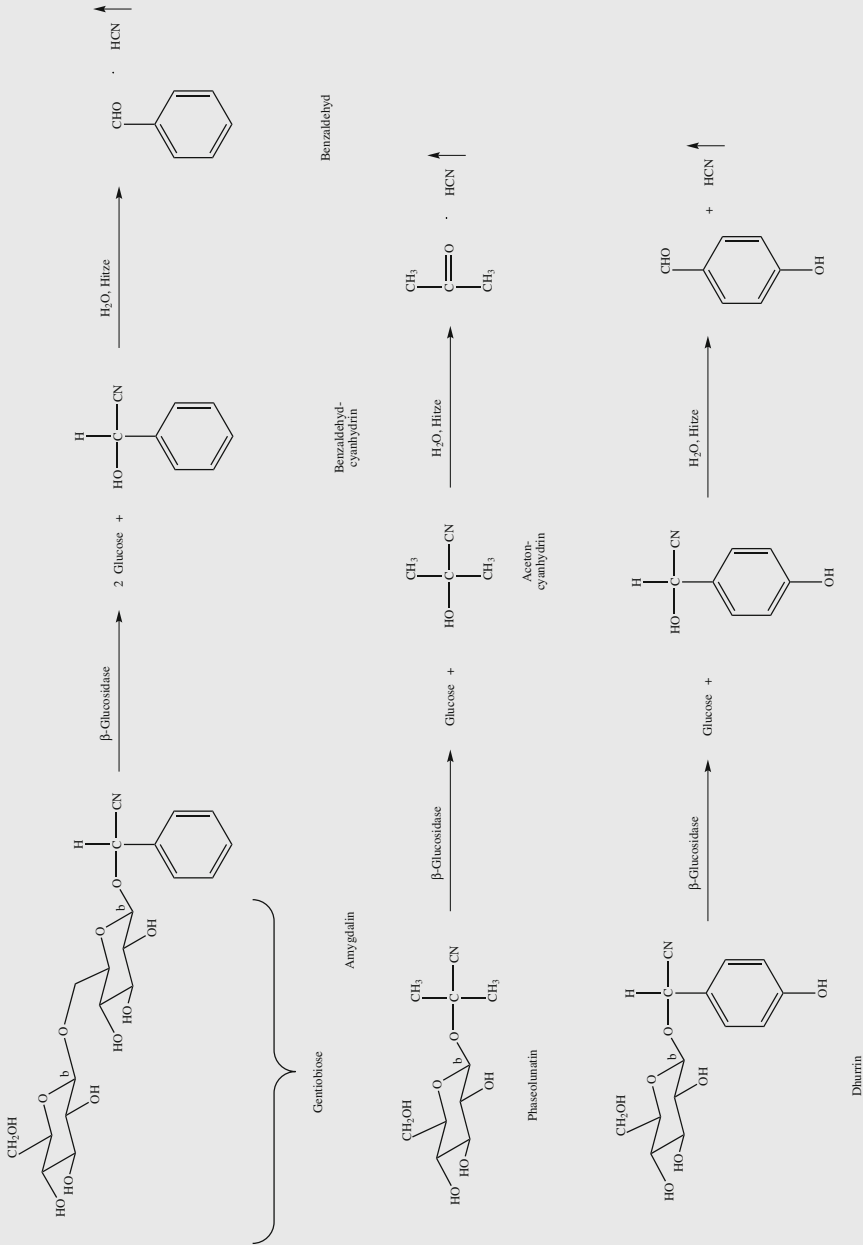
Die wichtigsten Verbindungen sind **Amygdalin** (Bittermandelöl, Citruskerne), **Phaseolunatin** (Bohnen) und **Dhurrin** (Sorghum). Wie Untersuchungen am Dhurrin ergaben, bildet die Pflanze solche Cyanide aus Aminosäuren. Sie dienen der Pflanze u. a. als Stickstoffspeicher; wichtig ist auch ihre protektive Wirkung, d. h. ihre Wirkung als Fraßschutz (Sibbesen et al. (1995)). Ihre Zusammensetzung und Spaltung geht aus ■ Abb. 11.1 hervor. Demnach wird eine Spaltung durch die in der Frucht getrennt gespeicherten β -Glucosidasen erreicht, wenn ihre Zellwände durch Zerquetschen der Frucht zerstört werden und das Enzym an das Substrat gelangt. Anschließendes Kochen dient der Spaltung der Cyanhydrine, dem Vertreiben der daraus freigesetzten Blausäure und einer Zerstörung der β -Glucosidasen. Dennoch kommt es immer wieder zu Vergiftungen, wenn ungenügend vorbereitete oder gar ungekochte Speisen aus diesen Früchten angeboten werden (z. B. in Ostasien beim Genuss von ungekochten Bambussprossen). In unseren Breiten sind vor allem Bittermandeln oder das aus ihnen hergestellte Bittermandelöl mit Vorsicht zu genießen. Schon 5 bis 10 Bittermandeln oder 10 Tropfen des Öls sollen bei Kindern tödlich wirken können.

Blausäure (HCN, Cyanwasserstoff) ist eines der stärksten Gifte. Bereits 1 mg/kg Körpergewicht können beim Menschen zum Tode führen. Ihre Wirkung erklärt sich mit einer Blockierung der Eisen(III)-cytochromoxidasen und des Hämoglobins. Der endogene Sauerstoff-Transport wird unterbunden, was ein augenblickliches Absterben besonders der Gehirnzellen zur Folge hat.

Der Toleranzbereich ist beim Menschen relativ groß (1–60 mg/kg Körpergewicht, MAK 11 mg/m³). Gefährlich kann Blausäure besonders auch für solche Personen sein, die das nach Bittermandeln riechende Gas geruchlich nicht wahrnehmen. Chronische Zufuhr kleiner Blausäuremengen mit der Nahrung (z. B. in tropischen Ländern über nitrilosidhaltiges Maniokmehl) führt zu schweren Erkrankungen: Ataxie, spastische Muskelschwäche. Der Säugetierkörper verfügt über mehrere Entgiftungsmechanismen. So überträgt das Enzym Rhodanase (Sulfurtransferase) Schwefel von Thiosulfat bzw. von Mercaptobrenztraubensäure auf Cyanid unter Bildung von Thiocyanat, das auf dem Harnweg ausgeschieden wird. Auch Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin) wird als HCN-Akzeptor diskutiert.

Bei der Hydrolyse von **Amygdalin**, das zu 2–3 % in **bitteren Mandeln** und **Aprikosenkernen** enthalten ist, tritt unter Einwirkung von **Emulsin** – einem Enzymgemisch – eine Aufspaltung in Glucose, Benzaldehyd und Blausäure ein. Ein Teil des Benzaldehyds und der größte Teil der Blausäure entweichen beim technologischen Prozess der Marzipan- bzw. Persipanherstellung. Die im Endprodukt verbleibenden Restanteile an Benzaldehyd und Blausäure werden für den arttypischen Geschmack dieser Produkte als bedeutend angesehen. Höchstmengen von Blausäure-Gehalten in bestimmten Lebensmitteln und Getränken sind innerhalb der EU in der Verordnung (EG) Nr. 1334/2008 geregelt. Blausäure wird zur Gruppe der sog. **Active Principles** (auch: biological active principles, BAP) gezählt.

Abb. 11.1
Abspaltung
von HCN aus
Naturstoffen



Tab. 11.1 Nitratgehalte einiger Gemüse

Gemüse	mg NO ₃ /kg	Gemüse	mg NO ₃ /kg
Kohlrabi	360–4.380	Kopfsalat	230–6.610
Radieschen	80–4.530	Fenchel	300–4.200
Rettich	300–4.960	Porree	40–4.480
Rote Bete	180–5.360	Spinat	20–6.700
Feldsalat	180–4.330		

Quelle: Souci et al. (2008)

Active Principles

Es handelt es sich hierbei um natürliche Inhaltsstoffe von bestimmten pflanzlichen Lebensmitteln, die zum typischen Aroma eines Lebensmittels zum Teil erheblich beitragen können, jedoch zugleich auch toxikologisch nicht unbedenklich sind (vgl. hierzu ► Abschn. 11.2.13).

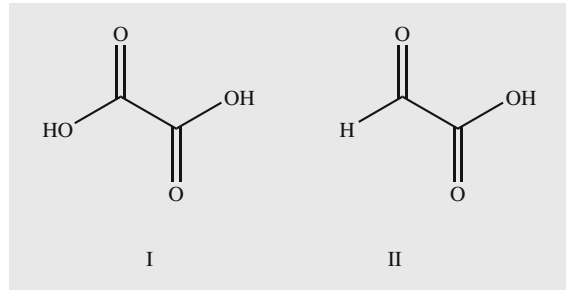
Zur Analytik von Blausäure: Da Blausäure in Pflanzen und Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft größtenteils als **Nitrilosid** gebunden vorkommt, muss zunächst der Cyanwasserstoff freigesetzt werden. Dies erfolgt meist durch enzymatische Hydrolyse mit Emulsin, jedoch ist auch die Hydrolyse mit Säuren oder eine Kombination beider Verfahren möglich. Die freigesetzte Blausäure wird durch einen Luft- oder Wasserdampfstrom in eine alkalisch reagierende Vorlage übertrieben und titrimetrisch bestimmt (Gesamt-HCN). Des Weiteren sind neben spektral-photometrischen Methoden, bei denen der gebildete Farbstoff gemessen wird, auch gaschromatographische und elektrochemische Methoden möglich. Hierfür sind jedoch cyanidsensitive Elektroden erforderlich.

11.2.2 Nitrat

Häufig werden erhöhte Nitratgehalte umweltrelevanten Ereignissen zugeschrieben. Hier muss differenziert werden: Auf der einen Seite sind überhöhte Nitratgehalte bei Überdüngung mit **Kunstdüngern** zu finden (Ammonsalpeter, Kalksalpeter oder Natronsalpeter). Teilweise ist dadurch schon Nitrat in das Grundwasser gelangt, so dass hier Proben mit Nitratgehalten weit über 100 mg/L gefunden wurden. Andererseits gelangt Nitrat auch durch **organische Düngung** (Knöllchenbakterien nach Lupinenanbau, Ausbringen von Stallmist bzw. Gülle) ins Erdreich. Vor allem ist zu bemerken, dass praktisch jede Pflanze Stickstoff in Form von Nitrat durch die Wurzel aufnimmt. Dieses wird dann in der Pflanze durch eine lichtinduzierte Reaktion während des Tages in andere stickstoffhaltige Substanzen umgewandelt. So wurde in Spinatblättern morgens über 1.600 mg Nitrat/kg Frischmasse gefunden, während sich diese Menge bis 17.30 Uhr auf 830 mg/kg reduziert hatte.

Vor allem ist es wichtig zu wissen, dass es einige Pflanzen gibt, die Nitrat speichern. Hierzu gehören Rote Bete, Spinat, Mangold, Rucola, Rettich, Radieschen und Salat. Dies ist besonders bei der Bereitung von Babykost zu beachten, auch wenn etwa 80 % des Nitrats in das Kochwasser

■ **Abb. 11.2** Strukturformeln von Oxal- (I) und Glyoxylsäure (II)



wandern. Der Nitratgehalt in pflanzlichen Lebensmitteln ist europaweit mit Höchstmengen u. a. in der Verordnung (EG) Nr. 1831/2006 geregelt. Eine kleine Übersicht über Nitratgehalte in einigen Gemüsen gibt ■ Tab. 11.1.

Nitrat ist für den Erwachsenen kaum toxisch, umso mehr aber für den Säugling. Die Gründe sind folgende:

- Hämoglobin des fetalen Blutes wird durch Oxidationsmittel doppelt so rasch in Methämoglobin verwandelt wie das von Erwachsenen
- Die Aktivität des für die Reduktion gebildeten Methämoglobins verantwortlichen, NADH abhängigen Enzyms Diaphorase ist im Erythrocyten des Säuglings niedriger

Wenn mehr als 10 % des Blutfarbstoffs als Methämoglobin vorliegen, äußert sich dies durch Cyanose, Tachycardie und Kurzatmigkeit oder Cephalgien mit möglicher Todesfolge.

Besonders toxisch ist das durch Reduktion von Nitrat entstehende **Nitrit**, das in Mengen von etwa 500 mg auch beim Erwachsenen **Methämoglobinämie** verursachen kann. Diese Reduktion wird meist bakteriell hervorgerufen, wenn z. B. nitrathaltige Speisen aufbewahrt werden und die Keimzahl auf über 10^7 /g Nahrung ansteigt. Diese Reduktion ist aber auch durch Entzündungen im Darm- oder Harntrakt möglich. Insofern sind sog. **dyspeptische Säuglinge** besonders gefährdet.

Dyspeptische Beschwerden

Dyspeptische Beschwerden sind Verdauungsbeschwerden, die mit Aufstoßen, Blähungen, Völlegefühl, Appetitlosigkeit oder Brechreiz einhergehen können.

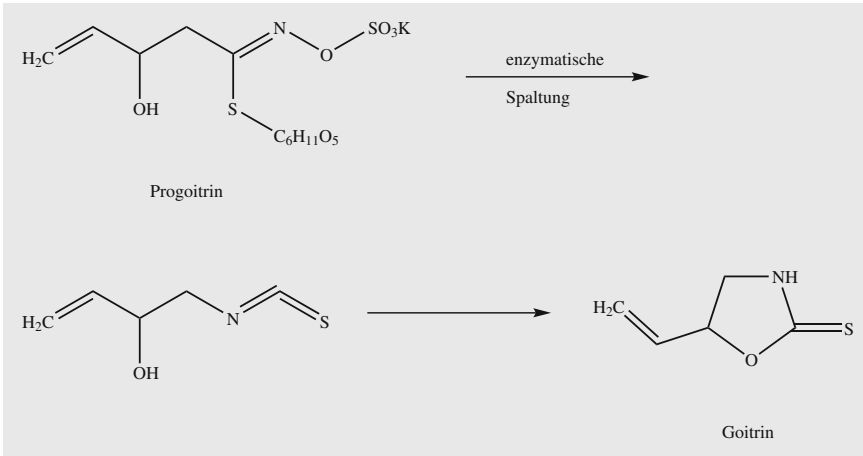
Nitrat kann in kleinen Mengen auch im Speichel zu Nitrit reduziert werden. So wurden im Speichel eines Probanden nach Genuss von 470 mg Nitrat in 250 mL Rote Bete-Saft 150 mg/kg Nitrit gemessen. Dieses kann mit sekundären Aminen im Magen/Darmtrakt in Nitrosamine umgewandelt werden.

11.2.3 Oxalsäure, Glyoxylsäure

Oxalsäure. Spinat, Sellerie, rote Rüben und Rhabarber enthalten meist nicht unerhebliche Mengen Oxalat. Sein Genuss kann sich besonders bei solchen Personen schädlich auswirken, die zur Ablagerung von Nierensteinen auf der Basis von Calciumoxalat neigen.

Glyoxylsäure kommt in Stachelbeeren vor, im Körper wird sie zu Oxalsäure metabolisiert,

■ Abb. 11.2 zeigt die Strukturformeln.



■ Abb. 11.3 Bildung von Goitrin

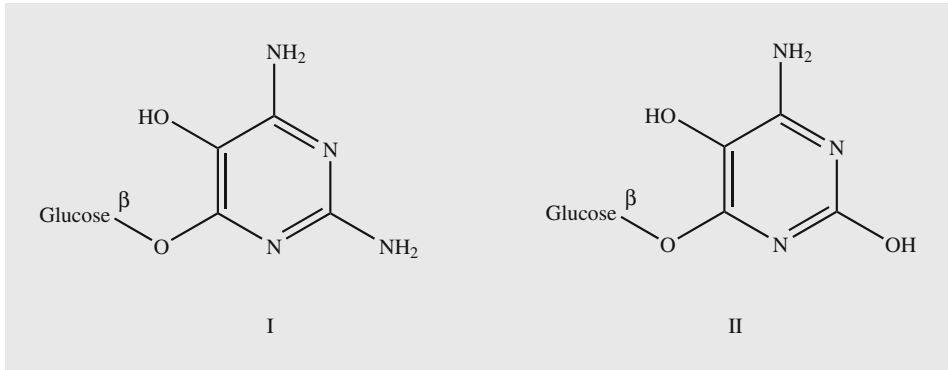
■ Tab. 11.2 Vorkommen wichtiger Thioglucosinolate

Thioglucosinolat	Vorkommen
Allyl-	Rettich, Raps, Senf, Kohlrabi, Wirsing
Benzyl-	Gartenkresse, Maniok
p-Hydroxybenzyl-	Weißer Senf
β-Phenylethyl-	Meerrettich, Rübe
3-Butenyl-	Kohlrabi, Wirsing
2-Hydroxy-3-butenyl-	Rübensamen, Wirsing, Kohlrabi
4-Methylthio-3-butenyl-	Rettich
2-Hydroxy-4-pentenyl-	Rübenknollen
2-Indolylmethyl-	Raps, Kohlrabi, Wirsing, Rettich
N-Methoxy-3-indolylmethyl-	Raps, Kohlrabi, Wirsing

11.2.4 Goitrogene Verbindungen

Dies sind Verbindungen, die die Kropfbildung fördern (Synonym für Kropf: **Struma**). Zu ihnen gehören die in einigen einheimischen Kohl- und Rübensorten sowie in Rettich, Radieschen, Zwiebeln und Senf enthaltenen **Thioglucosinolate**. Sie werden enzymatisch u. a. zu **Isothiocyanaten** gespalten, die anschließend eine Cyclisierung durchlaufen können, wie es am Beispiel des **Goitrins** gezeigt wird (■ Abb. 11.3).

In ■ Tab. 11.2 sind einige Thioglucosinolate und ihre wichtigsten Vorkommen zusammengefasst. Kohlrabi und Wirsing enthalten 27–31 mg Isothiocyanat/100 g Frischgemüse, bei anderen *Brassica*-Sorten wurden 1/10–1/3 dieser Menge gefunden. Das in ■ Abb. 11.3 dargestellte Glucosinolat wird auch als **Progoitrin** bezeichnet, da die Freisetzung des Senföls seine Cyclisierung zum **Goitrin** (Vinylthiooxazolidon) nach sich zieht. Diese Verbindung wirkt ähnlich wie Propyl-



■ **Abb. 11.4** Vicin (I) und Convicin (II), die vermutlichen Auslöser des Favismus

thiouracil antithyreoid, indem sie ebenfalls die Thyroxinsynthese hemmt. Diese Hemmung ist auch durch verstärkte Iodgaben nicht zu kompensieren. Goitrin wurde auch in der Milch solcher Kühe gefunden, die mit Rapsmehl gefüttert worden waren, wodurch ein Carry-Over-Effekt dieser Verbindungen bewiesen wurde. Auch **Isothiocyanate** (Senföle) und die dazu isomeren Thiocyanate behindern die **Thyroxin**produktion der Schilddrüse. Hier handelt es sich offenbar um eine kompetitive Hemmung der Iodaufnahme, die durch größere Iodgaben kompensiert werden kann. Aus Glucosinolaten werden nicht nur Isothiocyanate (R-NCS) und **Thiocyanate** (Rhodanide, R-SCN) gebildet, sondern auch **Nitrile** (R-CN), die teilweise recht toxisch sein können. So wird die akute Toxizität von 2-Hydroxy-3-butenitril als 10mal größer als die des Goitrins beschrieben. Nitrile gelten besonders als hepato- und nephrotoxisch. Senföle (Isothiocyanate) besitzen auch antimykotische Wirkung. Bisher sind in *Brassica*-Gewächsen über 70 Thioglucosinolate nachgewiesen worden.

Auch übermäßiger Genuss von Zwiebeln kann Kropfbildung erzeugen, ebenso zu großer Konsum von Soja und Walnüssen. Während die goitrogene Wirkung von Zwiebeln auf die in ihnen reichlich gebildeten Sulfide (z. B. Propylallyldisulfid) zurückgeführt wird, werden in Soja und Walnüssen Verbindungen vermutet, die eine Rückresorption von in den Darmkanal ausgeschiedenem Thyroxin verhindern.

11.2.5 Favismus, Lathyrismus

In der **Saubohne** (*Vicia faba*) kommen Verbindungen vor, die offenbar die Eigenschaft besitzen, reduziertes Glutathion zu oxidieren, was ein Absinken der Konzentration an Glucose-6-phosphatdehydrogenase im Körper zur Folge hat. Hieraus kann eine hämolytische Anämie resultieren, die sich nach Genuss dieser Bohne vor allem bei solchen Personen einstellt, die aufgrund eines Enzymdefektes ohnehin niedrigere Konzentrationen dieses Enzyms besitzen, der sog. **Favismus** (von lat. *faba* Bohne). Dies trifft auf etwa 100 Millionen Menschen in den Mittelmeerländern, Asien und Afrika zu, wo diese Erkrankung auch besonders häufig auftritt.

Glucose-6-phosphatdehydrogenase katalysiert die Bildung von NADPH, das seinerseits oxidiertes Glutathion in die reduzierte Form überführt. Liegt nun ein Mangel an dem erstgenannten Enzym vor, so müssen sich Substanzen, die Glutathion oxidieren, besonders schädlich auswirken. Bei den in der Saubohne enthaltenen Verbindungen mit dieser Wirkung handelt es sich offensichtlich um **Vicin** und **Convicin**, die glycosidisch gebundene Pyrimidinderivate darstellen (■ **Abb. 11.4**).

Lathyrismus (von griech. *lathyros* Erbse) sind Vergiftungserscheinungen, die sich vor allem durch Krämpfe und Lähmungen (Polymyelitis, Polyneuritis) nach Genuss von Kicher- oder Saatplatterbsen äußern. Lathyrismus ist vorwiegend in Süd- und Südosteuropa bekannt, wo diese Erbsen als Viehfutter verwendet werden. Auslöser sind in den Samen vorkommende **Lathyrogene**, von denen **α -Aminooxalylaminopropionsäure** das bedeutendste ist.

11.2.6 Toxische Bohnenproteine

Lectine (Phytohämagglutinine) haben die Eigenschaft, das Blut des Menschen und verschiedener Tiere zu agglutinieren. Bei einigen dieser Verbindungen werden sogar Blutgruppenspezifitäten beobachtet, andere wirken außerdem auf die Mitose menschlicher Leukozyten ein. Solche Verbindungen kommen vor allem in Bohnen vor, auch in der heimischen Gartenbohne (*Phaseolus vulgaris*). Es handelt sich bei ihnen um Proteine mit Molekulargewichten von etwa 100 kDa. Dieser Aufbau macht klar, dass sie beim Erhitzen ihre Wirksamkeit durch Denaturierung verlieren. Der Genuss roher Bohnen hat dagegen schon Todesfälle gefordert, wobei als Krankheitssymptome hämorrhagische Gastroenteriden und tonische Krämpfe beschrieben wurden.

Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren kommen ebenfalls hauptsächlich in Bohnen vor und haben die Eigenschaft, die genannten Proteasen zu inhibieren. Auch sie werden als Proteine beschrieben, die beim Erhitzen ihre Wirksamkeit verlieren. Der **Kunitz-Trypsininhibitor** ist ein Protein und besteht aus 181 Aminosäuren. Der Mechanismus seiner Wirkung wird als Anlagerung von Trypsin an das aus Arginin und Isoleucin (Aminosäuren Nr. 63/64 im Molekül) bestehende aktive Zentrum angesehen. Der dabei gebildete Substrat-Enzymkomplex dissoziiert nicht mehr, so dass es zu einer Änderung im hormonellen Steuerungsmechanismus kommt, als dessen Folge eine Pankreashypertrophie auftritt.

Ähnlich wirkt der **Bowman-Birk-Inhibitor**, der aus 71 Aminosäuren aufgebaut ist und 7 Disulfidbrücken enthält. Er ist relativ hitzebeständig und besitzt zwei aktive Zentren, an die in gleicher Weise Trypsin und Chymotrypsin gebunden werden können, und zwar Trypsin an Lys16–Ser17 und Chymotrypsin an Leu43–Ser44. Diese Proteaseinhibitoren bewirken beim Verzehr roher Sojaprodukte ein vermindertes Wachstum als Folge der Ausscheidung von Proteinen sowie von Trypsin und Chymotrypsin mit dem Kot.

11.2.7 Alkaloide in Lebensmittel- und Futterpflanzen

Manche unserer Kultur-Pflanzen enthalten glycosidisch gebundene Alkaloide. Unter der Bezeichnung **Alkaloide** werden Substanzen zusammengefasst, die ein oder mehrere heterocyclisch eingebaute Stickstoff-Atome im Molekül aufweisen, in erster Linie in Pflanzen enthalten sind und eine pharmakologische Wirkung innehaben. Charakteristisch für die Bildung von Alkaloiden ist u. a. die Pflanzenfamilie der Nachtschattengewächse (*Solanaceae*), zu der – neben vielen Gift- und Heilpflanzen – auch einige Lebensmittelpflanzen wie z. B. die Kartoffel gehören. Eines der bedeutendsten Alkaloide ist **Solanin** (genauer: **α -Solanin**), ein in Früchten, Sprossen und Knollen der Kartoffelpflanze (s. auch ► Abschn. 20.4) enthaltenes Steroidalkaloid, das glycosidisch an ein Trisaccharid gebunden ist.

Chemisch korrekt wird α -Solanin als Solanid-5-en-3- β -yl-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-galactopyranosid bezeichnet und besitzt eine molekulare Masse von 868,04 g/mol. In reiner Form bildet es ferner farblose Kristalle, die sich in heißem Ethanol, Ben-

zol und Chloroform lösen und bei 285 °C unter Zersetzung schmelzen. Die chemische Struktur dieser Solanum-Alkaloide besteht aus einem Aglykon (Nichtzucker-Komponente) mit Steroidstruktur und einer Kohlenhydratkomponente aus einem oder mehreren Zuckern. Aus diesem Grund werden diese Substanzen allgemein unter der Bezeichnung **Glycosidalkaloide** zusammengefasst.

Die in der Kartoffel enthaltenen Glycosidalkaloide α -Solanin und **α -Chaconin** bestehen jeweils aus demselben Aglykon mit verschiedenen Trisaccharid-Seitenketten. Unter dem Solanin-gehalt der Kartoffel ist grundsätzlich die Summe an α -Chaconin- und α -Solanin-Konzentration zu verstehen. Die Kartoffelpflanze bildet Glycosidalkaloide bevorzugt unter Stressbedingungen, da diese zu den wichtigsten Abwehrstoffen der Pflanze gegen Bakterien, Pilze, Insekten und Säuger gehören. Bei Kartoffeln reichern sich die Glycosidalkaloide in den Keimen, den Augen und den unreifen, grünen Stellen an; die Konzentrationen nehmen vom äußeren Schalenbereich zur Markschrift hin deutlich ab.

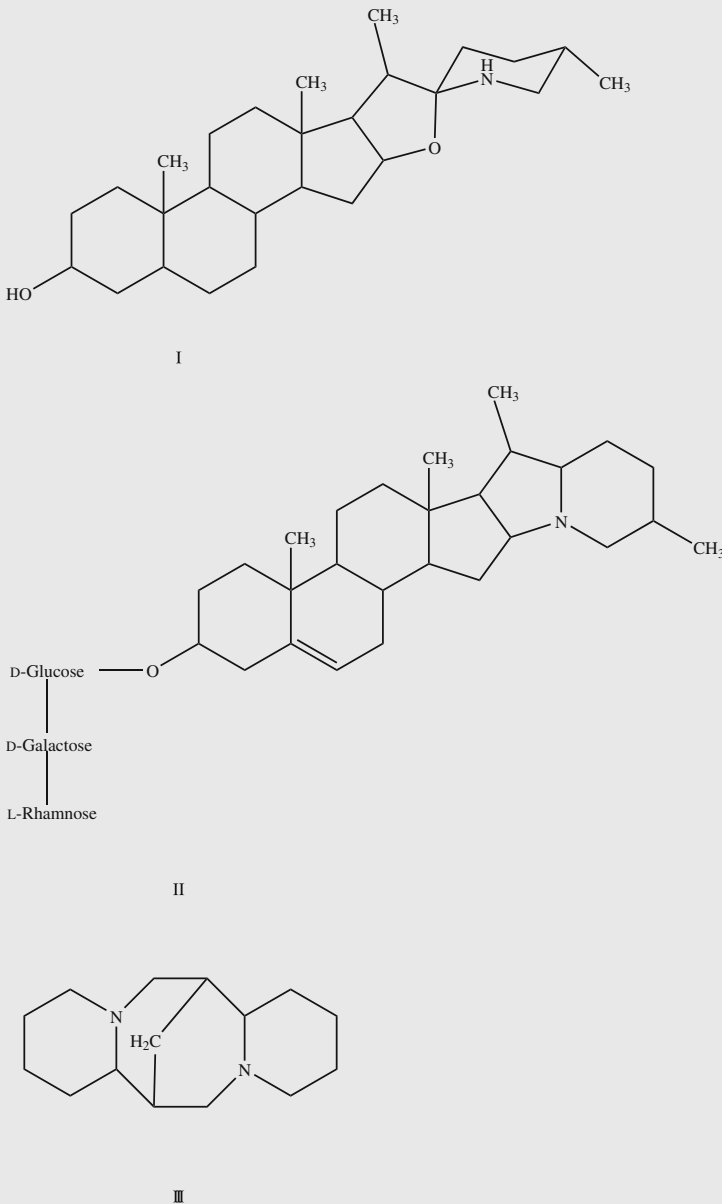
Üblicherweise liegen die Gehalte an Glycosidalkaloiden in Nahrungspflanzen zwischen 0,2 mg/kg und 1 mg/kg, einzelne Sorten bzw. Pflanzenteile erreichen jedoch auch deutlich höhere Gehalte. So können unreife, grüne Tomaten 90–320 mg, reife Tomaten dagegen nur maximal 7 mg Solanin pro kg enthalten. Geschälte Kartoffeln enthalten bis zu 100 mg Solanin/kg. Faktoren, die die Gehalte an Glycosidalkaloiden bei Kartoffeln teilweise erheblich beeinflussen können, sind neben der Kartoffelsorte auch die Wachstumsbedingungen (Hagel und Frost begünstigen die Alkaloidbildung), mechanische Verletzungen (verletzte Knollen enthalten deutlich mehr Alkaloide), Lichteinfluss (bewirkt neben dem Ergrünen einen deutlichen Anstieg des Glycosidalkaloidgehaltes), Lagerung und Temperatur (zu hohe/tiefe Lagertemperaturen; optimale Lagertemperatur: 10 °C und eine zu lange Lagerdauer begünstigen die Alkaloidbildung).

Aufgrund ihrer Hitzestabilität sind die Glycosidalkaloide α -Solanin und α -Chaconin nicht durch Kochen, Braten etc. aus dem Lebensmittel zu entfernen. Beim Kochen geht Solanin in das Kochwasser über. Glycosidgehalte in Kartoffeln von 20–100 mg/kg gelten als normal und unschädlich. In den grünen Scheinfrüchten oder durch Belichtung grün gefärbter Kartoffelknollen liegen die Konzentrationen erheblich höher (etwa 0,05 %). Ihre Zufuhr bewirkt dann Magenbeschwerden, Brennen im Hals, Erbrechen, Nierenreizungen, Hämolyse. Die letale Dosis wird mit 400 mg angegeben. Bisher gibt es weder auf nationaler Ebene noch international einen Grenzwert für Glycosidalkaloide in Lebensmitteln. Jedoch gilt bereits jahrzehntelang als traditioneller Unbedenklichkeitswert ein Glycosidalkaloidgehalt von 200 mg/kg Rohkartoffeln. Von der JECFA wird ein Wert von 100 mg/kg als machbar angesehen. Weder für α -Solanin noch α -Chaconin wurde bisher ein NOEL oder ein ADI festgesetzt.

Ähnlich aufgebaut ist das **Tomatidin**, das glycosidisch gebunden in Tomaten vorkommt. **Spartein** (Lupinidin) und das verwandte, bittere **Lupanin** kommen im Lupinensamen vor. Spartein regt in kleinen Dosen die glatte Muskulatur an, in hohen Dosen bewirkt es Lähmungen. Die Formeln einiger pflanzlicher Alkaloide zeigt ■ Abb. 11.5.

Eine toxikologisch wichtige Gruppe (chronische Toxizität) von Alkaloiden sind die **Pyrrrolizidinalkaloide** (PA, auch Senecioalkaloide genannt), von denen derzeit etwa 600 bekannt sind. Ihnen gemeinsam ist der Pyrrolizidinring, der Hydroxyl- und Hydroxymethylgruppen trägt; häufig sind diese durch Adipin- bzw. Glutarsäurederivate verestert. PA kommen in ca. 3 % aller Blütenpflanzen vor. Das Hauptvorkommen liegt in der Pflanzenfamilie *Asteraceae*, *Boraginaceae* und *Fabaceae*. Beispiele sind: *Senecio*-Arten, *Eupatorium*-Arten, Huflattich, Beinwell, Borretsch sowie *Crotolaria*- und *Heliotropium*-Arten.

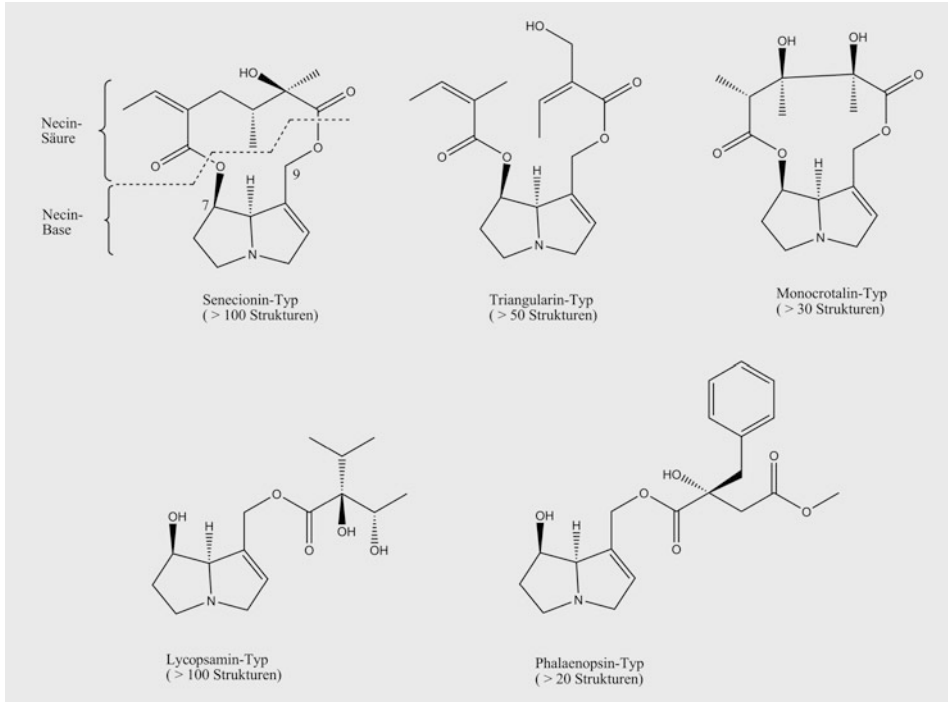
■ Abbildung 11.6 zeigt die Grundstrukturen der verschiedenen Pyrrolizidinalkaloid-Grundtypen.



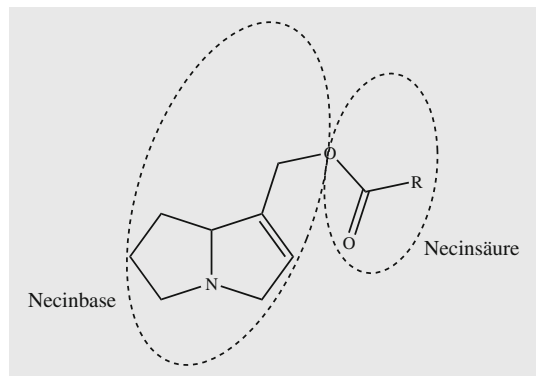
■ **Abb. 11.5** Formeln einiger pflanzlicher Alkaloide. Das Aglykon Tomatidin (I) ist in Tomatin ähnlich wie Solanin (II) glycosidisch an zwei Reste Glucose, ein Mol Galactose und ein Mol Xylose gebunden. III = Spartein (Lupinidin)

Pyrrolizidinalkaloide (PA) – building blocks

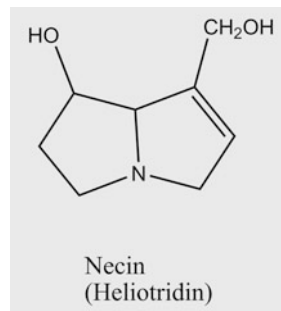
Die meisten bekannten PA lassen sich in fünf verschiedene Grundtypen mit jeweils charakteristischen Strukturmerkmalen einteilen. Generell sind PA aus zwei „building blocks“ aufgebaut: einem basischen Grundkörper **Necinbase** (■ Abb. 11.8), der mit ein bis zwei **Necinsäuren** verestert ist (■ Abb. 11.7).



■ Abb. 11.6 Grundstrukturen der verschiedenen PA-Grundtypen. (Quelle: Kempf et al. 2010)



■ Abb. 11.7 Grundstruktur der PA



■ Abb. 11.8 Grundkörper Necinbase (2010)

In die Nahrung gelangen solche Stoffe:

- über Ackerwildkräuter, z. B. durch Gewächse der Familie *Crotalaria* (Leguminosae) durch Miterntung
- mittels Übertragung durch Bienen in den Honig (z. B. aus *Senecio jacobaea*, einer Kompositen: Gehalte bis 3.900 µg/kg)
- durch Milch von Kühen (Gehalte bis 689 µg/L) und Ziegen (Gehalte bis 800 µg/L) bzw. Eiern von Hühnern (Gehalt bis 10 µg/Ei), die solche Pflanzen gefressen haben
- durch Silagefütterung
- durch Tees oder Kräutertees (Gehalte in Kamillentee bis 3.400 µg/kg, Kräutertee bis 1.470 µg/kg, Schwarzer Tee bis 1.100 µg/kg)
- durch Fremdsamen PA-haltiger Wildkräuter im Saatgut
- über „Buschtees“: Mischungen aus Pflanzenteilen von *Senecio*-, *Crotalaria*- und *Heliotrop*-Gewächsen. Diese Tees werden vor allem in Jamaika, aber auch in den USA wegen verschiedener pharmakologischer Wirkungen getrunken und sind deshalb formell keine Lebensmittel.

Auch der heimische Borretsch (*Boraginaceae*) enthält solche Alkaloide, z. B. **Lycopsamin**. Toxische Wirkungen treten nur bei regelmäßiger Zufuhr dieser Stoffe auf, so dass die Ursache häufig nicht erkannt wird. Sie äußern sich in Form von Ascites, Leber-Nekrosen und fibrotischen Venenverschlüssen in der Leber mit nachfolgender Leberzirrhose. In Tierexperimenten wurde außerdem in der Leber die Bildung von Megalocyten beobachtet. Weitere Wirkungen wurden in der Lunge registriert.

Es genügt Spuren des Samens von *Crotalaria spectabilis* (ein Ackerwildkraut) im Futter von Hühnern, um bei diesen pulmonalen Hochdruck zu erzeugen. Bei Ratten verdreifachte sich der Pulmonaldruck, die Folge war Stauungsherzinsuffizienz infolge Dilatation des rechten Ventrikels (Herzkammer). Eine andere *Crotalaria*-Art (*Crotalaria aridicola*) erzeugt bei Pferden Speiseröhrentumore; eine ähnliche Erkrankung bei Bantus in der Transkei (Südafrika) könnte möglicherweise ebenso mit dieser Pflanze in Zusammenhang stehen, die Ursache ist aber nicht gesichert.

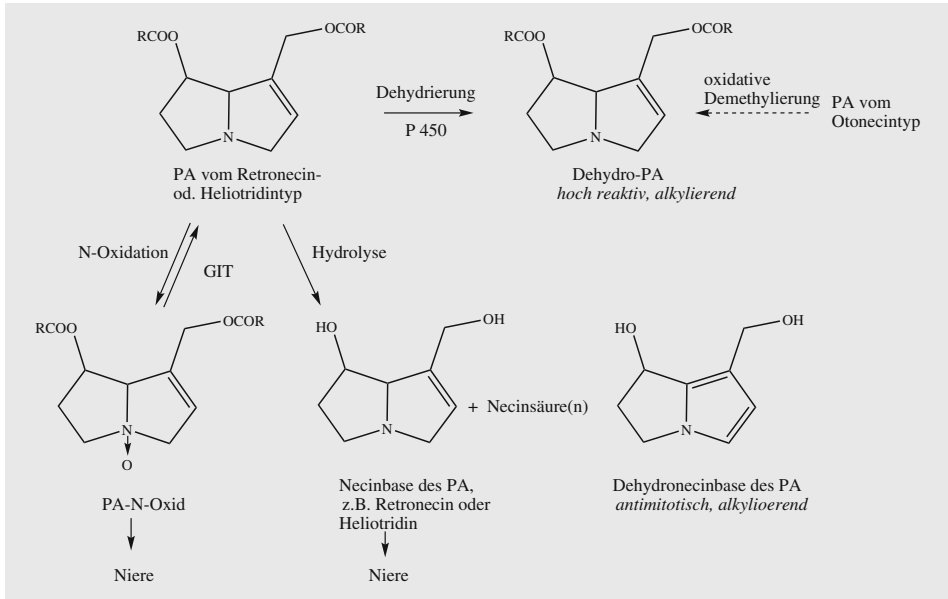
Pflanzen der Familien *Senecio* (*Compositae*), *Crotalaria* (*Leguminosae*), *Heliotropum* und *Boraginaceae* werden für eine Reihe von Erkrankungen von Weidevieh in Asien, den USA, Afrika, Australien und Neuseeland verantwortlich gemacht.

Pyrrolizidinalkaloide – Toxizität

PA sind Esteralkaloide. Sie können mutagene, teratogene, cancerogene oder retrotoxische Wirksamkeit aufweisen. Die Wirkung ist irreversibel. Obwohl die Toxizität selber als auch der Schweregrad der Toxizität abhängig ist von der jeweiligen Struktur, lassen sich folgende Verallgemeinerungen ableiten:

- Monoester: moderat toxisch
- Offenkettige Diester: toxisch
- Makrocyclische Diester: sehr toxisch
- Je verzweigter die Struktur des Säureanteils, desto toxischer
- Kleinkinder und Föten zeigen die höchste Anfälligkeit
- Männer reagieren anfälliger als Frauen (liegt wahrscheinlich an der unterschiedlichen Cytochrom P450-Ausstattung und -Aktivität)

In ■ Abb. 11.9 ist die metabolische Toxifizierung der PA schematisch dargestellt.



■ Abb. 11.9 Metabolische Toxifizierung der PA. GIT: Reduktion im Gastrointestinaltrakt. (Quelle: Lampen (2014))

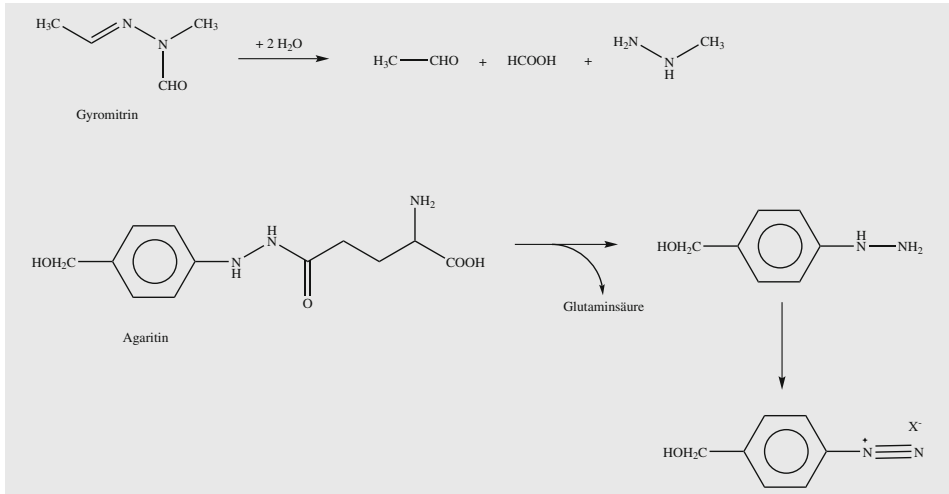
11.2.8 Toxische Stoffe in essbaren Pilzen

In der **Speiselorchel** kommt das giftige **Gyromitrin** vor, das sich beim Kochen zersetzt. Der Genuss dieser Verbindung führt zu Magen- und Darmbeschwerden, Leber- und Nierenschädigungen und eventuell sogar zum Tod durch Leberatrophie. Darüber hinaus ist Gyromitrin cancerogen. Bei Spaltung des Hydrazons entsteht nämlich neben Acetaldehyd und Ameisensäure das **N-Methylhydrazin**, dessen methylierende Wirkung auf Guanin (7-Methylguanin) in der DNA bekannt ist. Es wird angenommen, dass Methylhydrazin enzymatisch zum instabilen Methylazoniumion oxidiert wird, das letztendlich für die cancerogene Wirkung des Gyromitrins und seiner Metaboliten verantwortlich ist.

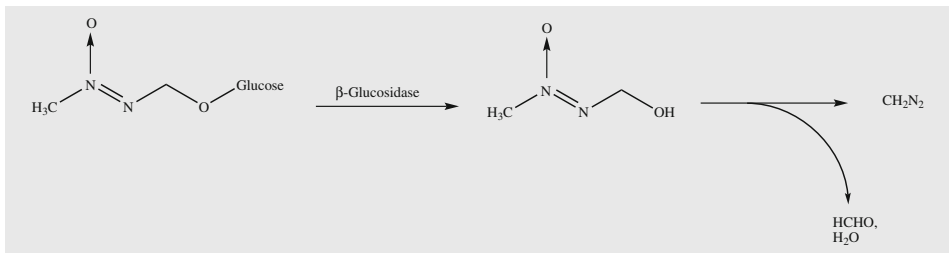
Auch **Agaritin** besitzt die Struktur eines Hydrazinderivates (γ -Glutamyl-p-hydroxymethylphenylhydrazid). Es kommt in frischen Champignons in Mengen bis 400 mg/kg vor. Beim Erhitzen (Kochen, Braten) wird Agaritin zersetzt. Dabei wird es durch Hydrolyse zu **p-Hydroxymethylphenylhydrazin** gespalten, das enzymatisch dann in das entsprechende Benzoldiazoniumsalz überführt werden kann (■ Abb. 11.10). Agaritin und seine Metaboliten erwiesen sich im Mäuseversuch ebenfalls als cancerogen.

Der **Edelreizker** (*Lactarius deliciosus*) kann nach Verspeisen ebenfalls zu Magen- und Darmbeschwerden führen. Auch hier wird das Toxin beim Kochen in das Kochwasser abgegeben.

Tintlinge (Gattung *Oprinus*) enthalten ein Toxin, das nur gemeinsam mit Alkohol wirksam wird. Ihr Genuss führt bei gleichzeitiger Alkoholeinnahme zu Sensibilitätsstörungen in den Extremitäten, zu Tachycardie und Erbrechen.



■ Abb. 11.10 Toxische Hydrazinderivate in essbaren Pilzen und deren Spaltprodukte



■ Abb. 11.11 Cycasin und seine Spaltprodukte

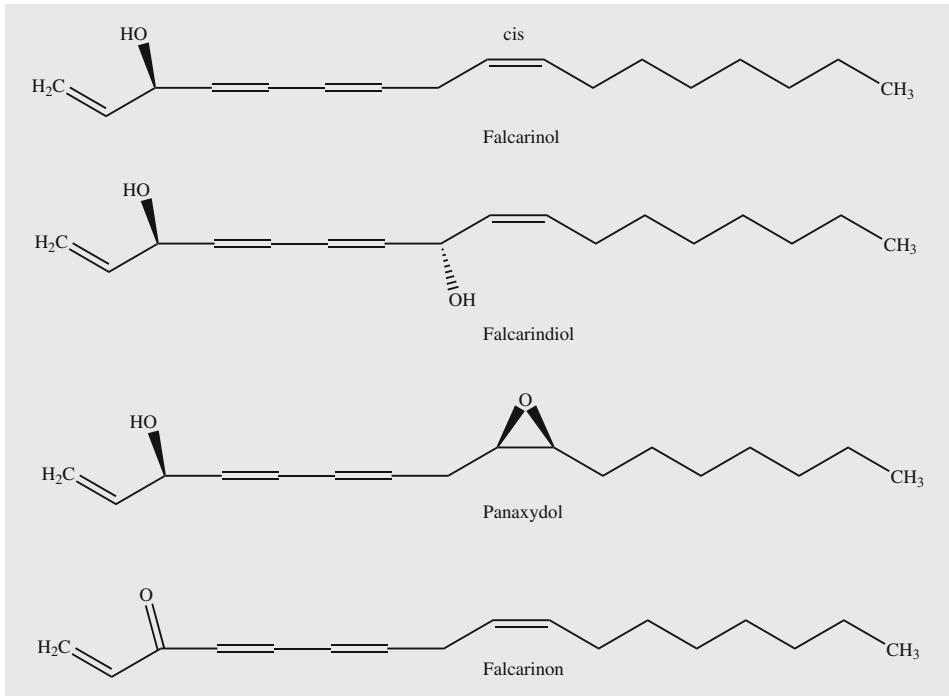
11.2.9 Cycasin

Auf den Philippinen sowie in Indonesien, Japan und Neuguinea werden Nüsse, Mark und Blätter von **Cycaspalmen** gegessen. Da diese toxische Substanzen enthalten, müssen die daraus hergestellten Lebensmittel mindestens 7 Tage lang eingeweicht werden. Ungenügende Entfernung der Toxine führte zu amyotrophischer Lateralsklerose (degenerative Erkrankung des motorischen Nervensystems). Im Tierversuch wurden Lähmungen der Hinterbeine registriert.

Inhaltsstoffe von Cycaspalmen sind u. a. **β-Methylaminopropionsäure** und **Cycasin**, ein Glucosid des Methylazoxymethanols. Das Aglykon wird unter Formaldehydabspaltung leicht in Diazomethan umgewandelt, das Guanin in 7-Stellung methyliert (■ Abb. 11.11). Dieses Verhalten, das weitgehend analog dem des Gyromitrins verläuft, macht die cancerogene Wirkung dieser Verbindung deutlich. Nach zweitägiger oraler Zufuhr von 0,4 % mit der Nahrung wurden Tumorbildungen in Leber, Niere und Colon von Ratten beobachtet.

11.2.10 Toxische Karotteninhaltsstoffe

Acetonextrakte von Karotten sind toxisch. Ihre LD₅₀ beträgt bei Mäusen etwa 100 mg/kg. Eine eingehende Analyse solcher Extrakte ergab als Inhaltsstoffe neben **Myristicin** (► Abschn. 11.2.13)



■ Abb. 11.12 Aufbau des Falcarinols und dessen Abkömmlinge

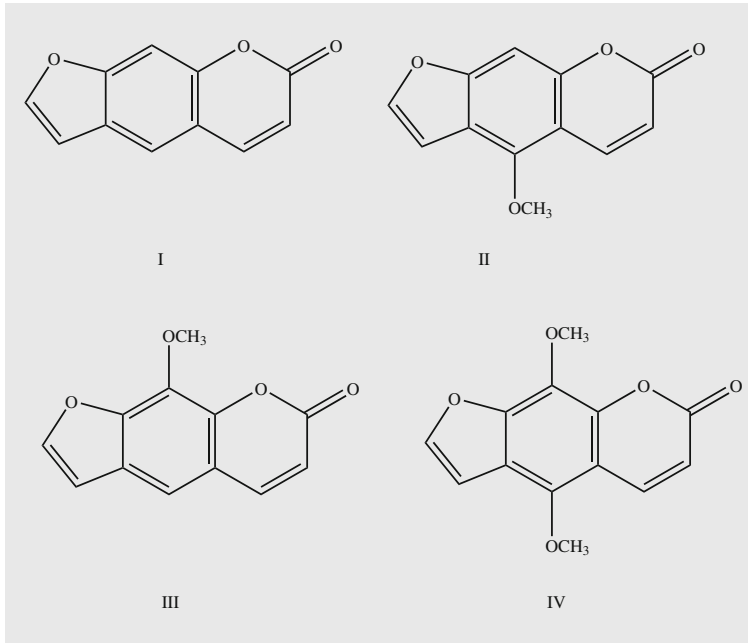
Falcarinol und einige seiner Derivate, über deren Toxikologie nur sehr wenig bekannt ist. Zum Aufbau der Falcarinole und einer seiner Derivate siehe ■ Abb. 11.12.

Die Konzentrationen liegen für Falcarinol bei 25 mg und für Falcarindiol bei 65 mg/kg Karotten.

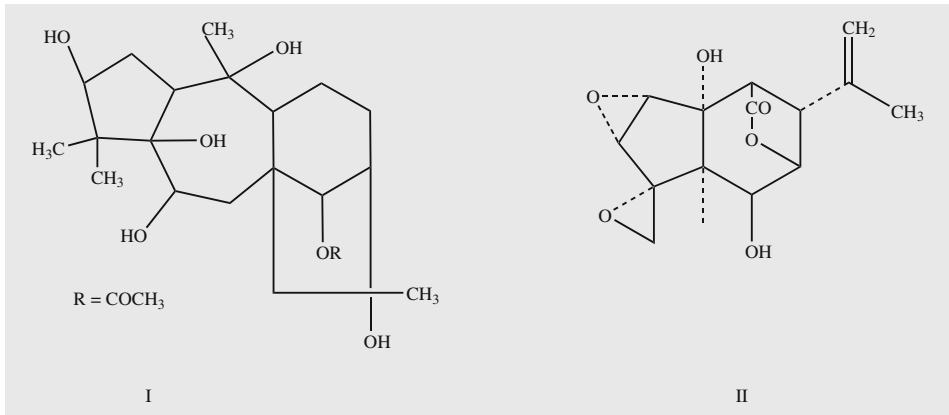
11.2.11 Furanocumarine

Sellerie, Petersilie und Pastinake enthalten **Furanocumarine**, die bei Erntearbeitern und Gemüsehändlern zu lichtinduzierten Dermatitis („Sellerie-Krätze“) geführt haben. Die Kenntnisse über diese Substanzklasse, die auch unter der Bezeichnung **Psoralene** zusammengefasst werden, sind noch unvollständig. Nachgewiesen sind fungitoxische und insektizide Wirkungen; Psoralen, **Bergapten** und **Isopimpinellin** werden in Gegenwart von UV-Strahlung auch als bakterizid beschrieben. Ferner sind sie mutagen. Wegen ihrer photoaktiven Wirkungen werden sie medikamentös gegen Schuppenflechte und als Depigmentierungsmittel eingesetzt.

Psoralene wurden auch in **Bergamotte-Öl** nachgewiesen. Am besten untersucht ist ihr Vorkommen in Sellerie (■ Abb. 11.13). In gesunden Pflanzen sind sie jeweils in Konzentrationen von 0,01–0,6 mg/kg (Summe aller Psoralene 0,04–16 mg/kg) enthalten. Ihre Konzentrationen werden bei Einwirkung verschiedener Behandlungsmittel (CuSO₄, Natriumhypochlorit), bei Lagerung in der Kälte oder unter UV-Strahlung um ein Mehrfaches erhöht. Kranke Pflanzen entwickeln ebenfalls erhöhte Psoralen-Konzentrationen, sie wirken somit offenbar als Phytoalexine. Solche niedermolekularen antimikrobiellen Verbindungen werden nach Mikroorganismenbefall von den Pflanzen selbst synthetisiert und akkumuliert.



■ Abb. 11.13 Die wichtigsten Furanocumarine aus Sellerie. I Psoralen, II Bergapten, III Xanthotoxin, IV Isopimpinellin



■ Abb. 11.14 Grayanotoxin (I) und Tutin (II), zwei toxische Honiginhaltsstoffe

11.2.12 Toxische Honig-Inhaltsstoffe

Neben den in ► Abschn. 11.2.7 beschriebenen **Pyrrrolizidinalkaloiden** (PA), die mittels Übertragung durch Bienen in **Honige** gelangen können, gibt es noch weitere Toxine, die auf Honig übertragen werden können.

Rhododendren und Azaleen besitzen in ihren Blüten Toxine, die die Biene mit einsammelt, und die auf diese Weise in den Honig gelangen. In gleicher Weise können Honige aus Neuseeland das toxische **Tutin** enthalten, das aus der Tuta-Pflanze stammt (*Coriaria arborea*). Tutin (■ Abb. 11.14) führt nach oraler Zufuhr zu Erbrechen, Krämpfen und Bewusstlosigkeit. Seine LD₅₀ liegt bei Mäusen bei 10 µg/kg (*i. v.*). Das aus der Klasse der Diterpene stammende Toxin

aus Rhododendren und Azaleen ist das **Grayanotoxin** (Andromedotoxin), das atropinartig wirkt und zu Lähmungen und der Steigerung der Herzfrequenz führt.

In Mitteleuropa ist die Gefahr einer Vergiftung nicht gegeben, da es hier keine reinen Honige aus diesen Pflanzen gibt. In der Türkei wurden aber schon Vergiftungen durch sog. **Pontische Honige** (von *Azalea ponticum* und *Rhododendrum ponticum*) registriert. Die in diesen Honigen enthaltenen Wirkstoffe sind Grayanotoxine aus der Klasse der Diterpene, die blutdrucksenkend wirken sollen.

Pontischer Honig

Aus der Geschichte ist bekannt, dass die Soldaten des römischen Konsuls Pompejus 67 v. Chr. nach Genuss von **pontischem Honig** kampfunfähig waren und besiegt wurden. Schon 401 v. Chr. war die Armee des Griechen Xenophon am Schwarzen Meer nach Aufnahme von pontischem Honig berauscht und unfähig zum Weitermarschieren. Pontisch bedeutet „zum Schwarzen Meer gehörig“ und leitet sich von lat. *pontus euxinus*, das Schwarze Meer, ab. Pontische Honige werden auch als „**Toll-Honige**“ bezeichnet.

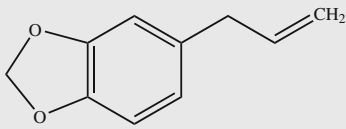
11.2.13 Ätherische Öle – Active Principles

Ätherische Öle zeichnen sich durch intensive aromatische Eigenschaften aus, weshalb sie zu Geschmackskorrekturen in Lebensmitteln angewendet werden. Auch das geschmackliche und geruchliche Prinzip von Gewürzen geht generell auf solche Verbindungen zurück. Sie setzen sich vor allem aus Kohlenwasserstoffen, Terpenen, Carbonyl-Verbindungen und Estern zusammen. Über ihren chemischen Aufbau vgl. ► Abschn. 22.2. Einige von ihnen können in größeren Mengen toxisch wirken (sog. „Active Principles“, ► Abschn. 11.2.1).

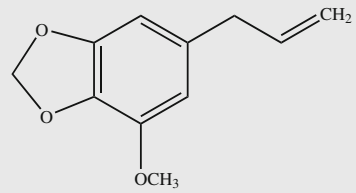
Gemäß der Definition des sog. „Blaubuchs“ des Europarats handelt es sich bei dem Begriff **Active Principles** um bestimmte Inhaltsstoffe von Gewürzen und Kräutern, die aufgrund ihres Mitwirkens am aromatischen Gesamteindruck eines Lebensmittels unvermischt oder als Ausgangsstoff eines Aroma zwar durchaus von Interesse sind, die aber aus toxikologischer Sicht von gewisser Relevanz sind. Daher darf heute kein Stoff, der in die Liste der aktiven Grundbestandteile aufgenommen ist, als eigenständiger Aromastoff einem Lebensmittel zugesetzt werden. Nur die aus den natürlichen Gehalten jener Pflanzen resultierenden Mengen sind erlaubt bzw. in der EU-Aromenverordnung teilweise durch Höchstmengen im verzehrfertigen Lebensmittel limitiert.

Zwei dieser Verbindungen kommen in der Muskatnuss vor: **Myristicin** und **Elemicin** (■ Abb. 11.15), deren Struktur der des halluzinogenen **Mescalins** sehr ähnlich ist. Wie an Rattenleberhomogenat nachgewiesen wurde, können beide unter physiologischen Bedingungen in die entsprechenden Amphetamine umgewandelt werden. Myristicin wirkt als Monooxidasehemmer, so dass seine Wirkung auch mit einer Noradrenalin- und Serotonin-Anreicherung im Zentralnervensystem erklärt wird. Die Symptome nach übermäßigem Muskatverzehr sind optische Halluzinationen, Tachykardie, Blutdruckschwankungen. Es wird vom Tod eines 8jährigen Jungen nach Einnahme von zwei Muskatnüssen berichtet.

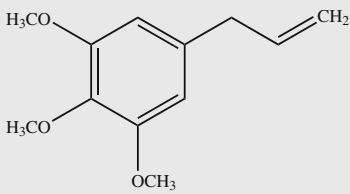
Eine ähnlich aufgebaute Substanz ist das **Apiol** (► Abschn. 22.7 und ■ Abb. 11.15) der Petersilienfrüchte, deren Extrakte giftig sein können. In Blättern ist seine Konzentration gering.



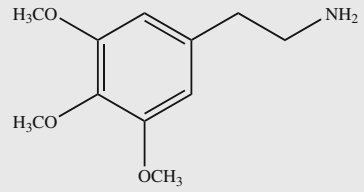
Safrol



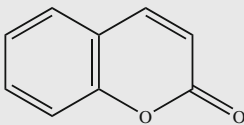
Myristicin



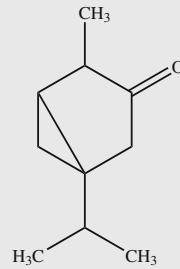
Elemecin



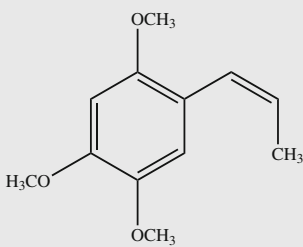
Mescaline



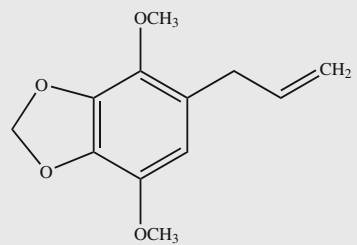
Coumarin



Thujon

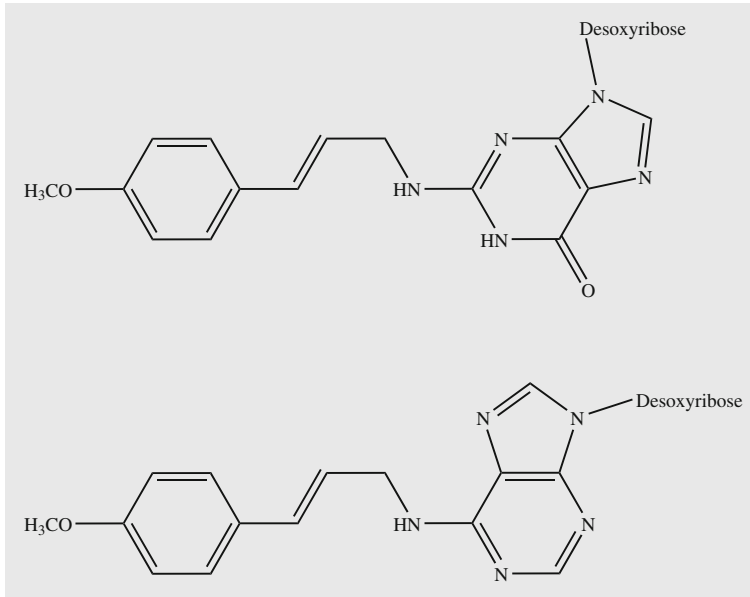


Asarone



Apiole

■ Abb. 11.15 Einige wichtige Inhaltsstoffe ätherischer Öle (Active Principles)



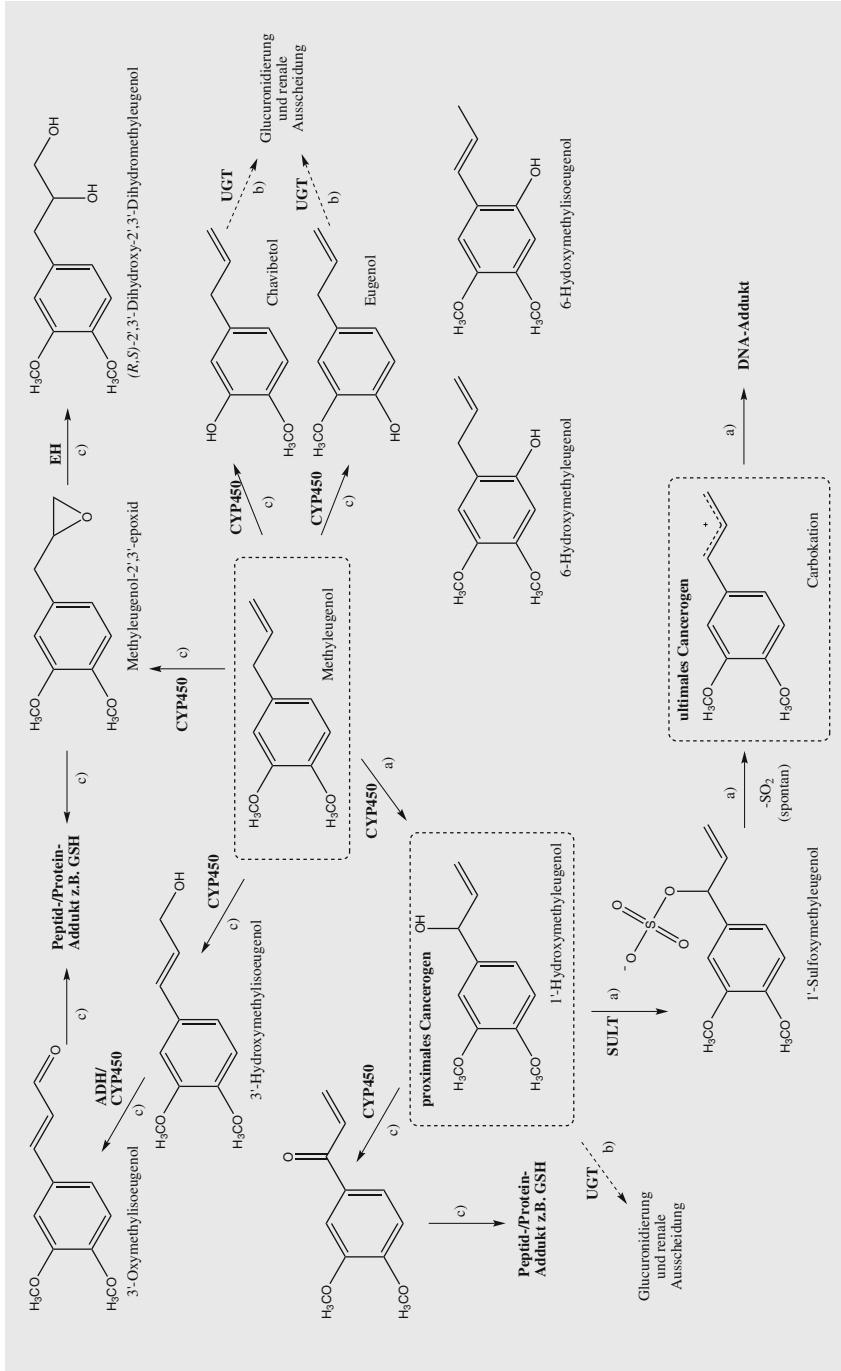
■ **Abb. 11.16** Aus 1'-Hydroxyestragol in Mäuseleber gebildete Addukte an DNA (im *in vivo*-Versuch)

Estragol (■ Abb. 11.15; international auch als Methylchavicol bezeichnet) kommt vornehmlich in Estragon (► Abschn. 22.2) vor; **Methyleugenol** (■ Abb. 11.15) dagegen in Fenchel, Basilikum, Anis, Piment, Lorbeer u. dgl.

Myristicin, Elemicin, Estragol, Methyleugenol und Safröl zählen chemisch gesehen zu Phenylpropanoiden und erwiesen sich als isolierte Substanzen im Mäusefütterungsversuch als cancerogen. Offenbar können sie über ihre Allylgruppe nach Oxidation in 1-Stellung (z. B. 1'-Hydroxyestragol) kovalent an Adenin- bzw. Guaninreste der DNA gebunden werden (■ Abb. 11.16). Metabolisierungswege von Methyleugenol sind schematisch in ■ Abb. 11.17 zusammengestellt. Neueste Studien (Nesslany et al. (2010)) wiesen nach, dass die Toxikologie der isolierten Substanz Estragol nicht mit der des Lebensmittels **Estragon** (in dem Estragol eingebettet im Zellverband mit diversen anderen Substanzen vorliegt) vergleichbar ist. Der Verzehr von Estragon als Kraut in üblichen Mengen gibt daher keinen Anlass zu Besorgnis über genotoxische Risiken beim Menschen.

Auch das in Sassafrasöl, Campheröl, Sternanis, Lorbeer, Fenchel und Anis vorkommende **Safröl** (■ Abb. 11.15) hat eine dem Myristicin ähnliche Struktur und wurde früher gerne zum Aromatisieren von Kaugummi und Zahnpasta verwendet. Seit Bekanntwerden der cancerogenen Wirkung bei Mäusen ist seine Verwendung in Lebensmitteln verboten. Auch Kalmusöl, das aus tropischen Kalmuspflanzen gewonnen wird und früher als Bitterkomponente Likören zugemischt wurde, ist wegen des in ihm enthaltenen cancerogenen **Asarons** (■ Abb. 11.15) vom Gebrauch in Lebensmitteln ausgeschlossen worden.

Cumarin, ein 1-Benzopyran-2-on, (■ Abb. 11.15) ist eine im Pflanzenreich weit verbreitete Substanz. Der charakteristische Geruch frischen Heus aus Klee beruht auf Cumarin. Steinklee, die Samen der Tonkabohne, Waldmeister und einige Zimtarten (u. a. Cassia-Zimt) sind reich an Cumarin – während Ceylon-Zimt (*Cinnamomum verum*) praktisch frei von Cumarin ist (s. a. ► Abschn. 22.6). Cumarin hat sich im Tierversuch (Hunde) als lebertoxisch erwiesen. Physiologisch metabolisiert es zu o-Hydroxyphenylmilchsäure und o-Hydroxyphenylessigsäure, die offensichtlich die Lebertoxizität bewirken. Cumarin ist als künstlicher Aromastoff in Lebensmitteln verboten. Neuere Humanstudien zeigen, dass es kaum Unterschiede in der Absorption



■ **Abb. 11.17a–c** Metabolisierungswege von Methyl eugenol. **a** Bioaktivierung zum bekannten ultimalen Cancerogen; **b** Detoxifizierungswege über gut wasserlösliche Produkte; **c** andere Metabolite, ihr Beitrag zur toxischen Wirkung ist unklar. (ADH: Alkoholdehydrogenase, CYP450: Cytochrom P450; GSH: Glutathion; SULT: Sulfotransferase; UGT: Glucuronosyltransferase). (Quelle: Esselen 2014, nach Cartus et al. (2012))

zwischen in Matrix eingebundenem Cumarin (Cassia-Zimt, lat. *Cinnamomum cassia*) und isoliertem Cumarin gibt. Der TDI von 0,1 mg/kg KG·d für Cumarin kann bei der Risikobewertung daher für die Cumarin-Exposition durch zimthaltige Lebensmittel angewendet werden (Abraham et al. (2010)).

Thujon, ein bicyclisches Monoterpen-Keton (■ Abb. 11.15), ist ein Inhaltsstoff von Salbei und Wermutkraut, dessen Extrakt zum Aromatisieren von Absinth und Wermutwein verwendet wird. Thujon führt bei chronischem Abusus zu schweren Nervenschäden und epileptischen Anfällen. Thujon ist leicht alkohollöslich, dagegen wenig löslich in Wasser, weshalb es in entsprechenden Tees (Wermut- und Salbeitee) kaum enthalten sein dürfte.

11.3 Toxine in Fischen und Muscheln

Blut von **Aal** und **Neunauge** enthält starke Toxine, die neben Muskelschwäche vor allem motorische Lähmungen einschließlich des Atmungssystems bewirken und den Tod herbeiführen können. Andere Fische enthalten Toxine im Rogen bzw. Milchner, die zu Brechdurchfällen, evtl. auch zu ernststen Atembeschwerden führen können. Beispiele hierfür sind **Barbe**, **Karpfen** und **Hecht**. Viele dieser Toxine sind bisher strukturell noch nicht aufgeklärt. Erhitzen zerstört ihre Toxizität offenbar nicht.

Häufig stammen Fischgifte aus **Algen** bzw. **Einzellern** und werden im Fischkörper kumuliert, wobei besonders Leber, Milchner und andere Eingeweide als Speicherorgane dienen. Zu den dadurch bewirkten Erkrankungen gehört die **Ciguatera-Vergiftung**, die vor allem in der Karibik nach Genuss von Barracuda, Seebarsch und Papageifisch auftritt, wenn sie innerhalb von Lagunen und Riffs gefangen wurden. Diese Fische ernähren sich u. a. von algenfressenden Fischen, so dass das in der Alge (z. B. der blaugrünen *Plectonema terebrans*) entwickelte Gift innerhalb der Nahrungskette weitergetragen wird. Es wirkt als **Cholinesterasehemmer** und führt zu Atemlähmung. Die ersten Symptome werden als verändertes Temperaturgefühl und Parästhesien – u. a. stark schmerzhaftes Brennen im Mund – beschrieben. Ein ähnlich wirkendes Gift enthalten gewisse Krabbenarten in der Südsee, z. B. die Kokosnusskrabbe. Chemisch sind auch diese Toxine offenbar noch nicht beschrieben worden.

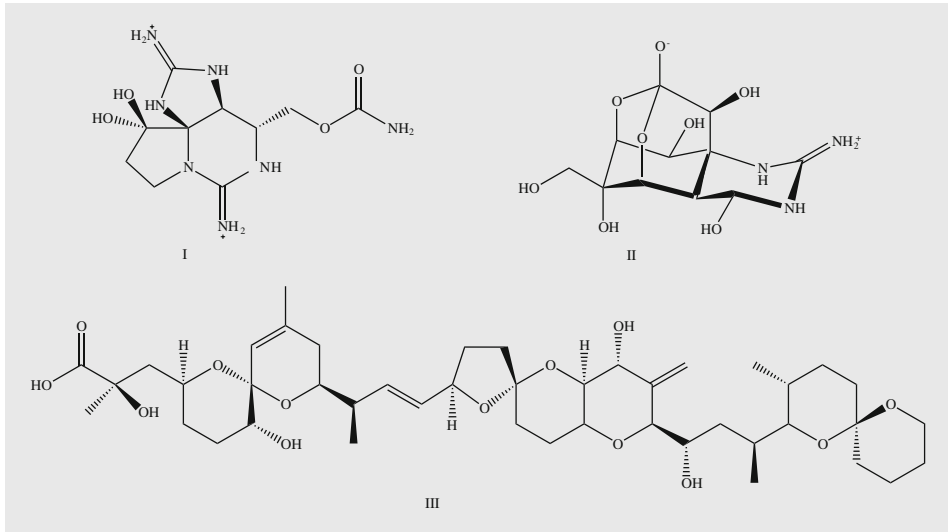
In Mitteleuropa und den USA wurde in Muscheln und Austern das äußerst stark toxische **Saxitoxin** (■ Abb. 11.18) nachgewiesen. Es wird von gewissen Dinoflagellaten gebildet, die sich bei Erwärmung des Wassers auf über 14°C stark vermehren und den Muscheln als Nahrung dienen. Seine LD₅₀ beträgt bei der Maus 10 µg/kg (*i.p.*), die tödliche Dosis wird beim Menschen mit 1 mg angegeben.

i.p.

Dies ist eine in der Medizin häufig gebrauchte Abkürzung und bedeutet *intraperitoneal*. Darunter wird die Verabreichung eines Stoffes/Medikaments in die Bauchhöhle per Injektion oder Infusion verstanden.

Unter den paralytisch wirkenden Schalentiergiften ist es das stärkste. Muschelvergiftungen dieser Art (**Paralytic Shellfish Poisoning**) gehen häufig tödlich aus.

Saxitoxin ist ein schweres Nervengift, das wahrscheinlich den Natrium-Einstrom in die Nerven behindert und damit physiologisch die Reizfortpflanzung sowohl im sensiblen als auch



■ Abb. 11.18 Wichtige marine Gifte: Saxitoxin (I); Tetrodotoxin (II), das Gift des Igelfisches; Okadasäure (III)

im motorischen System blockiert. Die Vergiftungssymptome äußern sich wenige Minuten nach oraler Giftaufnahme mit prickelndem Gefühl an den Lippen und Extremitäten, dem Muskel- und Atemlähmung folgen, die den Tod auslösen können. Etwa gleiche Wirkung, in Verbindung mit einem sehr starken Abfall des Blutdrucks durch Erweiterung peripherer Gefäße, besitzt **Tetrodotoxin** (■ Abb. 11.18) in Igel- bzw. Kugelfischen, die in Japan, China und der amerikanischen Pazifikküste gefangen werden. Es wird berichtet, dass jährlich über 100 Japaner am Genuss dieses Fisches sterben (die Mortalitätsrate bei Vergiftungen liegt bei 50 %).

Die letale Dosis dürfte für den Menschen unter 1 mg liegen. Wesentlich für die Toxizität des Tetrodotoxins ist vor allem die Sauerstoffbrücke, daneben auch die OH-Gruppe am C4-Atom und die Guanidinogruppe. Die Fische entwickeln das Toxin offenbar besonders stark während der Laichzeit. Die höchsten Toxinkonzentrationen sind in Ovarien, Eiern, Hoden und Leber enthalten, die beim Schlachten unverletzt entnommen werden müssen. In Japan wird Kugelfisch (**Fugu**) in speziell lizenzierten Restaurants angeboten.

Eine weitere Gruppe von Schalentiergiften sind als Diarrhoe auslösende Gifte zusammengefasst. Sie leiten sich strukturell von der **Okadasäure** (■ Abb. 11.18) (z. B. das Methylhomologe **Dinophysistoxin**) ab, die allerdings nicht immer Diarrhoe auslösen, sondern oft lediglich heftige Leibschmerzen, weshalb die Gruppenbezeichnung **Diarrhetic Shellfish Poisons** etwas missverständlich ist. Diese Verbindungen werden primär in Plankton der Gattung *Dinophysis* sowie in Muscheln angereichert. Erkrankungen dieser Art verlaufen meist weniger schwer.

11.4 Gesundheitsschädliche Stoffe in verdorbenen Lebensmitteln

11.4.1 Bakterientoxine

Bakterielle Infektionen können im Lebensmittel recht unterschiedliche Mechanismen in Gang setzen. Grundsätzlich werden dabei die Lebensmittel-Inhaltsstoffe enzymatisch verdaut, wobei die verschiedensten Produkte entstehen können. So bilden Lactobacillen aus dem Milchzucker

■ Tab. 11.3 Wichtige pathogene Mikroorganismen in Lebensmittel

Keimart	Betroffene Lebensmittel
<i>Bacillus cereus</i>	Gemeinschaftsverpflegung
Salmonellen	Fleisch, Geflügel, Eier
Staphylokokken	Fleisch, Geflügel, Käse
<i>Clostridium perfringens</i>	Fleisch, Geflügel (auch verarbeitet)
<i>Clostridium botulinum</i>	Fleisch, Fisch (verarbeitet), Konserven
Enteropath. <i>Escherichia coli</i>	Fleisch, Geflügel
Virus der infektiösen Hepatitis	Muscheln, Fisch, Fleisch, Geflügel

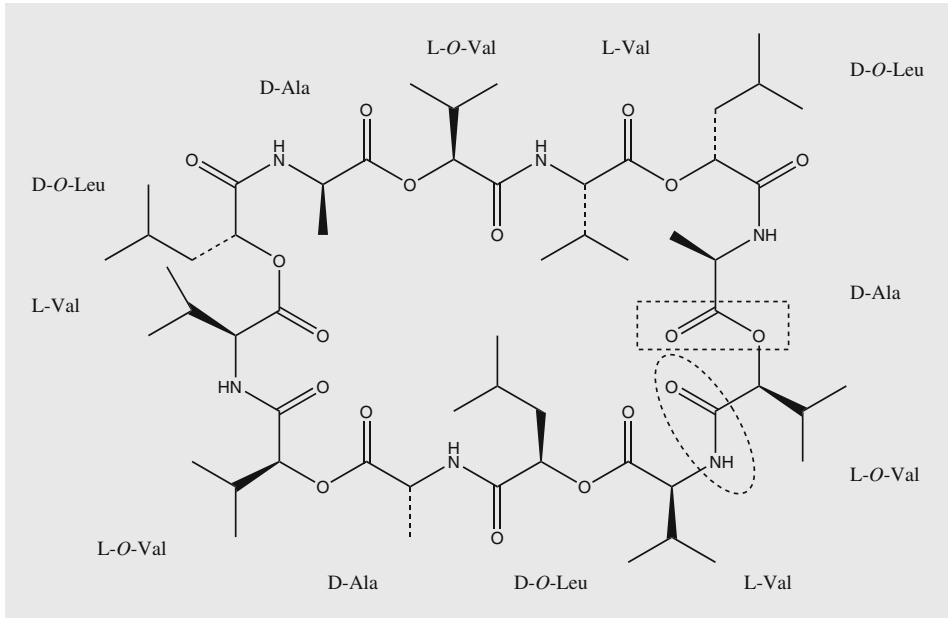
der Milch Milchsäure, während im Verlaufe von Fäulnisreaktionen auf Fleisch das Protein abgebaut wird und biogene Amine entstehen. Charakteristische Stoffe dieser Art sind **Cadaverin** (aus Lysin) und **Putrescin** (aus Ornithin), die neben Phenol, Kresol, Skatol, Indol, Ammoniak und Schwefelwasserstoff die sog. **Leichengifte (Ptomaine)** bilden. Daneben aber scheiden Mikroorganismen **Bakterientoxine** aus, die häufig eine Proteinkonfiguration besitzen bzw. zusätzlich mit Polysacchariden und Lipoiden komplexiert sind. **Exotoxine**, die von lebenden, grampositiven Bakterien erzeugt werden (z. B. Botulinum-Toxin) unterscheiden sich von **Endotoxinen**, die als Bestandteile der gramnegativen Bakterienmembran erst nach dem Tod des Bakteriums frei werden (z. B. Salmonellen) und häufig pyrogene (= entzündlich wirkende) Eigenschaften besitzen. Fast durchweg entstehen Bakterieninfektionen im Lebensmittel durch Nichtbeachtung der unbedingt erforderlichen Hygiene. Eine Übersicht über wichtige pathogene Mikroorganismen in Lebensmitteln gibt ■ Tab. 11.3.

Europaweit sind immer wieder Lebensmittelvergiftungen zu verzeichnen, die auf bakterielle Toxine u. a. von ***Bacillus cereus*** zurückgehen. Verantwortlich für die durch *Bacillus cereus* ausgelösten Intoxikationen, die vom Erbrechenssyndrom sogar bis zum Tode verlaufen können, wird das emetische (Breachreiz erregende) Toxin **Cereulid** (■ Abb. 11.19) gemacht. Dieses cyclische Dodecadepsipectid weist eine hohe Stabilität auf (Hitze, pH).

Depsipeptide

Bezeichnung für Peptide, die neben Peptidbindungen (also Amidbindungen) auch Esterbindungen im Molekül enthalten.

Aus der Gattung ***Salmonella*** sind über 1.000 serologisch und biochemisch unterscheidbare Typen (sog. **Serotypen**) bekannt. Sie gelangen fast ausschließlich in Lebensmittel tierischer Herkunft, und zwar sowohl über Primärinfektionen des geschlachteten Tieres als auch durch eine nachträgliche Berührung mit Schmutz. Unter den Eiern sind besonders Enteneier gefährdet, für deren Vertrieb deshalb eine eigene Verordnung erlassen wurde, nach der ihre Verwendung nur nach Erhitzen, nicht jedoch in rohem Zustand (z. B. zur Herstellung von Mayonnaise) erlaubt ist. Aber auch Hühnereier können durch Salmonellen kontaminiert sein. Wie festgestellt wurde, können Hühner auch an den Eierstöcken Salmonellen enthalten, so dass die von ihnen gelegten Eier schon in frischem Zustand befallen sind. Allerdings sind die Keimzahlen niedrig und der



■ Abb. 11.19 Cereulid – ein cyclisches Depsipeptid. beispielhafte Markierung einer Estergruppe. beispielhafte Markierung einer Amidgruppe

Genuss solcher Eier daher unschädlich. Zu Salmonellen ist es dann aber doch gekommen, wenn die Eier längere Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, so dass die Keimzahl in ihnen nun sehr viel höher war. Deshalb werden die Eier heute abgestempelt, so dass das Legedatum ersichtlich ist.

Nach Genuss befallener Lebensmittel bewirken Salmonellen Übelkeit und Erbrechen, im schlimmsten Falle sogar Typhus. Erkrankte Personen können u. U. noch wochenlang Salmonellen ausscheiden, wodurch sie potenziell eine weitere Übertragung begünstigen. Solche Personen dürfen im Lebensmittelverkehr nicht eingesetzt werden.

Staphylokokken scheiden ein hitzeresistentes Toxin aus, dessen Einnahme mit dem Lebensmittel Übelkeit und Durchfälle bewirkt. Besonders zu erwähnen ist hier *Staph. aureus*, der besonders in eitrigen Wunden von Tieren vorkommt.

Clostridium perfringens gehört wegen seiner Fähigkeit zur Bildung von Sporen zu den Bazillen. Sie können in geringen Mengen auch im Darm des Menschen vorkommen und werden durch mangelnde Hygiene auf das Lebensmittel übertragen. Sie bewirken mehrstündige Leibschmerzen und Durchfälle.

Clostridium botulinum ist ebenfalls ein anaerob wachsender Bazillus und scheidet wie die vorgenannte Art hitzeresistente Sporen aus. Seine Übertragung geschieht ebenfalls durch Schmutz. Er entwickelt sich vorwiegend unter Luftabschluss in zubereiteten Lebensmitteln (lat. *botulus* Würstchen). Dabei scheidet er ein Neurotoxin aus, das mit einer LD_{50} von $0,8 \cdot 10^9$ g/kg KG (am Meerschweinchen gemessen) das stärkste bekannte Toxin darstellt. Die Vergiftung beginnt mit Übelkeit, Doppeltsehen und Schluckbeschwerden. Schließlich kann der Tod durch Atemlähmung eintreten. Nach Eindringen des Toxins, das Proteinstruktur besitzt, in die Zelle wird es proteolytisch in zwei Untereinheiten gespalten. Der längere Teil, ein Protein von 100 kDa, wird neurospezifisch gebunden. Der kleinere Teil, der ein Atom

■ Tab. 11.4 Biogene Amine in Lebensmitteln (in mg/kg)

Lebensmittel	Putrescin	Histamin	Cadaverin	Tyramin	Phenylethylamin
Emmentaler	< 0,05–72,9	< 0,1–2.000	< 0,05–78,9	50,7–696	< 0,1–234
Tilsiter	477	37,2	873	2.210	39,3
Makrele, geräuchert	< 0,05–26,7	< 0,1–1.788	< 0,05–337	< 0,1–75,1	< 0,1–125,6
Thunfisch, Vollkonserven	< 0,05–200	< 0,1–308	< 0,05–447	< 0,1–36,8	< 0,1–44,6
Salami	7,5–329	< 0,1–279	< 0,05–787	< 0,1–663	< 0,1–132
Westfälischer Schinken	41,3–598	38,2–271	7,6–9,7	123–618	< 0,1–215

Zink enthält, dringt ins Cytosol der Synapse ein und hemmt dort die Neurosekretion (Schiavo et al. 1993).

Die Mortalität bei Vorliegen dieser Vergiftung (**Botulismus**) ist außerordentlich hoch. Am häufigsten werden heute Kochschinken, unzureichend geräucherter Fisch und proteinhaltige Konserven von *Cl. botulinum* befallen, wobei sich der Befall von Konserven durch ein Aufblähen der Dose zu erkennen geben kann. Durch längeres Erhitzen auf mindestens 80 °C wird das Toxin abgebaut, da seine Proteinstruktur denaturiert wird.

Die **enteropathogenen *Escherichia coli*-Keime** werden ebenfalls durch Schmutz (z. B. Kot) übertragen und scheiden ein hitzeresistentes Toxin aus, das Magen- und Darmstörungen verursacht.

In den vergangenen Jahren wurde wieder häufiger das Auftreten der **infektiösen Hepatitis** beobachtet. Diese gefährliche Krankheit wird durch Viren übertragen, die bevorzugt in solche Lebensmittel gelangen, die wie Muscheln oder Fische mit der städtischen Kloake in Berührung kommen können.

Listeriose. Listerien sind Bakterien, die offenbar ubiquitär vorkommen und meistens harmlos sind. Eine ihrer Arten (***Listeria monocytogenes***) kann indes bei Schwangeren und Personen mit Immunschwäche Listeriose hervorrufen, die von Grippe ähnlichen Erkrankungen bis zu Symptomen einer Hirnhautentzündung und möglicherweise zum Tode führt. Soweit bisher bekannt, können vor allem Weich- und Schmierkäse befallen sein, wenn die Hygiene im Herstellerbetrieb nicht ausgereicht hat. Vorsorglich wurde daher der genannte Personenkreis vor dem Verzehr von Käserinde, nicht pasteurisierter Milch und Hackfleisch gewarnt.

Für weitere Studien wird auf Lehrbücher der Mikrobiologie verwiesen.

11.4.2 Biogene Amine

Biogene Amine sind bakterielle Abbauprodukte von Aminosäuren und entstehen aus ihnen durch Decarboxylierung. Sie kommen in verdorbenem Fleisch und Fisch vor und entfalten starke physiologische Wirkungen, soweit sie nicht durch die Monoaminoxidasen der Darmbiota abgebaut werden (► Abschn. 8.13). Eine Übersicht zum Vorkommen wichtiger biogener Amine in Lebensmitteln gibt ■ Tab. 11.4.

Histamin ist der Auslöser der sog. „Scombroid“-Vergiftungen, die nach Verzehr von verdorbenem **Thunfisch** bzw. **Makrele** (aus der Familie *Scombroideae*) auftreten können. Diese Fische enthalten in ihrem Muskel extrem hohe Gehalte an Histidin, so dass nach deren Verderb Histaminkonzentrationen von 2.000–5.000 mg/kg gemessen wurden. Meist handelt es sich um einen Verderb frischer Fische, deren Histamingehalte auch nach Dosenkonservierung nicht abgebaut werden. Aber auch intakte Fischkonserven können nach Öffnen durch nachträglichen Keimbefall beachtliche Histaminmengen erhalten.

Histamin und andere biogene Amine kommen aber auch in mikrobiell zubereiteten Lebensmitteln vor. So wurde zum Beispiel in **Sauerkraut** bis zu 100 mg Histamin/kg nachgewiesen. In **Rotwein** betrugen die Konzentrationen bis 22 mg/kg, in **Weißweinen** bis 5 mg/kg. Über die Gehalte biogener Amine in einigen anderen Lebensmitteln wird auf ■ Tab. 11.4 verwiesen. Zu den hier zusammengefassten Werten ist zu bemerken, dass die Gehalte an biogenen Aminen in Lebensmitteln stark streuen können und vom jeweiligen Reifungs- und Zersetzungsgrad abhängen. Histamin kommt vor allem auch in **Käse** der Gattungen Cheddar und Roquefort, **Tyramin** in Camembert, Stilton, Brie und Gruyère vor. Im Übrigen sei auf die beachtlichen Gehalte an biogenen Aminen in Rohwürsten und Schinken hingewiesen. Histamin bewirkt eine Erhöhung der Kapillarpermeabilität (mögliche Auslösung von Urtikaria) und Senkung des Blutdrucks. Von der FDA der USA wurde ein Grenzwert von 500 mg/kg festgelegt, oberhalb dessen der Verzehr eines Lebensmittels als gesundheitlich bedenklich angesehen wird. Auch andere biogene Amine (z. B. Tyramin, Serotonin, Phenylethylamin) sind physiologisch wirksam und werden oft mit Migräne in Zusammenhang gebracht, obwohl kausale Zusammenhänge bislang nicht belegt werden konnten.

11.4.3 Mutterkorn

Mutterkorn ist das vorwiegend auf **Roggen**, aber auch auf anderen Getreidearten durch Pilze der Gattung *Claviceps* gebildete violette Sklerotium (Dauermycel). Es kann von 3 Millimetern (*Cl. microcephala*) bis 80 Millimeter (*Cl. gigantea*) groß werden. Mutterkorn ist wegen seines Gehaltes an **Ergot-Alkaloiden** (0,01–0,5 %) hochgiftig. Die Bezeichnung Mutterkorn dürfte auf die frühere Verwendung als Abtreibungsmittel zurückgehen, da die Wirkung auf die Gebärmutter wehenauslösend sein soll. Bisher wurden über 40 Verbindungen dieser Art aus *Claviceps*-Spezies isoliert. Die wichtigsten bauen sich auf **Lysergsäure** auf, die über ihre Carboxylgruppe amidartig an ein Tripeptid gebunden ist (■ Abb. 11.20). Dieses enthält immer Prolin, eine Amino- und eine α -Hydroxyaminosäure. Im **Ergometrin** ist Lysergsäure amidartig an 2-Aminopropanol gebunden. Der Mutterkornbefall von Getreide kann mit systemischen Fungiziden wirksam bekämpft werden. Da die Sklerotien in 25–30 cm Tiefe nicht mehr keimen, hilft auch entsprechendes Umpflügen, wobei unbedingt auch die Feldränder mit behandelt werden müssen, da ein Befall auch von verschiedenen Wirtsgräsern möglich ist.

In der EU werden Weizen, Roggen, Gerste und Mais nur dann von den Interventionsstellen als gesund anerkannt, wenn der Mutterkorngehalt 0,05 % nicht übersteigt, was einem Gehalt von 1.000 μ g Alkaloide/kg entspricht (aus dem Jahr 2000).

Mutterkornalkaloide bewirken nach oraler Einnahme den **Ergotismus** („St. Antoniusfeuer“), der unter Krämpfen einen tödlichen Ausgang haben kann. Mutterkornhaltiges Getreide hat nach Verwendung zur Brotherstellung schon häufig zu Massenerkrankungen mit Todesfällen geführt. Ergotismus wurde auch in neuerer Zeit wieder beobachtet, als befallenes Getreide unter Umgehung moderner Mühlentechnologie ungereinigt gekauft und zu Hause zu Mehl vermahlen wurde.

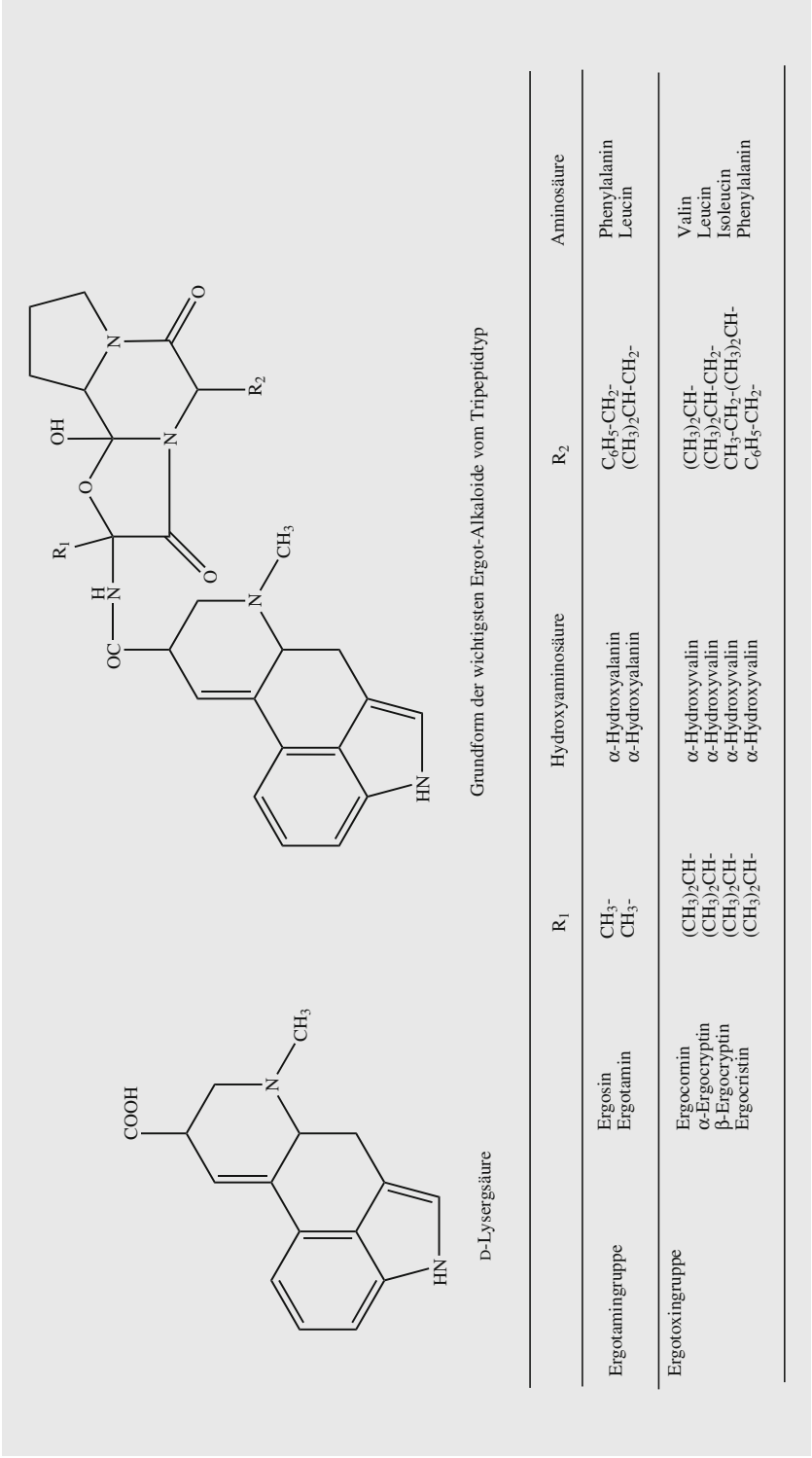
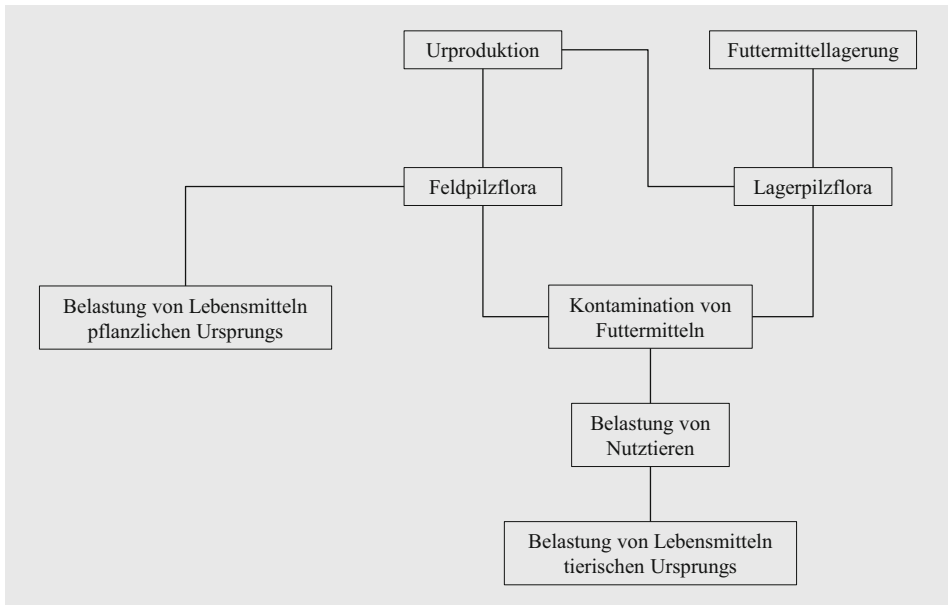


Abb. 11.20 Aufbau von Ergot-Alkaloiden und D-Lysergsäure



■ **Abb. 11.21** Kontaminationspfad von Lebensmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs mit Feld- und Lagerpilztoxinen (nach Steinberg 2013)

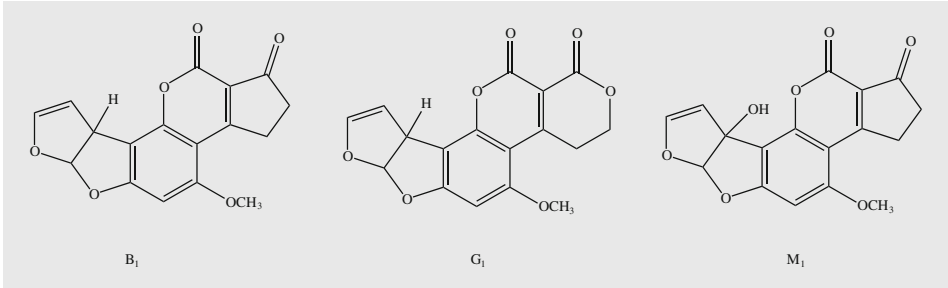
11.4.4 Mykotoxine

Unter den 100.000 Schimmelpilzarten sind etwa 400 bekannt, die Mykotoxine bilden. Vor allem sind Spezies der Gattung *Aspergillus*, *Penicillium* und *Fusarium* als **Mykotoxinbildner** bekannt geworden. Sie scheinen damit das Ziel zu verfolgen, andere Lebewesen von der Nahrungsquelle zu verdrängen. Mykotoxine sind relativ stabil und überstehen die meisten Prozessschritte der Lebensmittelbearbeitung unbeschadet. Es ist bekannt, dass die Bildung von Mykotoxinen stark durch Umfeldparameter wie Temperatur, pH bzw. Wasseraktivität beeinflusst wird. Inwieweit auch andere Parameter wie „Licht“ Einfluss auf die Mykotoxinbiosynthese in den Pilzen haben, ist zurzeit Gegenstand von interessanten Forschungsarbeiten.

■ Abbildung 11.21 gibt eine Übersicht über die Kontaminationspfade bei pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln. Mykotoxine, die von sog. „Feldpilzen“ (z. B. *Fusarium* spp.) gebildet werden und das Erntegut bereits auf dem Feld befallen, werden auch als **Feld-Mykotoxine** bezeichnet. Sie unterscheiden sich von **Lager-Mykotoxinen**, die von sog. „Lagerpilzen“ (z. B. *Aspergillus* spp., *Penicillium* spp.) gebildet werden. Letztere befallen das Erntegut bei unsachgemäßer Lagerung, d. h. bei zu hohen Feuchten, zu langen Abständen zwischen Ernte und Trocknung sowie bei ungenügendem Lüften.

Die verschiedenen Schimmelpilze können je nach Spezies und Bedingungen ein weites Spektrum an verschiedenen Mykotoxinen bilden. ■ Tabelle 11.5 präsentiert eine Zusammenstellung wichtiger Mykotoxine in Lebensmitteln im Zusammenhang mit der Pilzgattung und dem Vorkommen.

Die zuerst aufgefundenen und am besten beschriebenen Verbindungen gehören der Gruppe der **Aflatoxine** an, die 1960 in England nach einer Geflügelseuche bekannt wurden. Seinerzeit waren über 100.000 Truthähne und Enten an Leberschäden eingegangen, nachdem sie mit einem



■ Abb. 11.22 Aflatoxine

■ Tab. 11.5 Vorkommen verschiedener Mykotoxine in Lebensmitteln. (Quelle: Matthäus und Schwake-Anduschus 2014)

Mykotoxin	Schimmelpilz	Lebensmittel
Aflatoxine	<i>Asp. flavus</i>	Pflanzenöle, Nüsse, Mandeln, Gewürze, Mais, Milch und Milchprodukte
	<i>Asp. parasiticus</i>	
Fumonisine	<i>F. verticillioides</i>	Pflanzenöle, Mais, Getreide, Nüsse, Sesam
	<i>F. proliferatum</i>	
	<i>F. anthophilum</i>	
Ochratoxin A	<i>Asp. ochraceus</i>	Pflanzenöle, Getreide, Kaffee, Feigen, Nüsse, Wein, Essig, Kakao, Bier, Leguminosen, Milch, Fleisch
	<i>P. viridicatum</i>	
Patulin	<i>P. claviforme</i>	Obst (z. B. Äpfel), Gemüse
	<i>P. expansum</i>	
	<i>P. griseofulvum</i>	
	<i>P. leucopus</i>	
	<i>P. clavatus</i>	
	<i>P. giganteus</i>	
	<i>P. terreus</i>	
Citrinin	<i>Asp. ochraceus</i>	Getreide, Erdnüsse, Tomaten
	<i>P. citrinum</i>	
Ergot-Alkaloide	<i>C. purpurea</i>	Getreide, insbes. Roggen
Alternaria-Toxine (Altenuen, Alternariol, Alternariolmonomethylether, Tenuazon-säure)	<i>Alt. alternata</i>	Speiseöle, Obst, Gemüse, Tabak, Hirse, Nüsse
	<i>Alt. solani</i>	

Asp. Aspergillus; F. Fusarium; P. Penicillium; C. Claviceps; Alt. Alternarium

■ **Tab. 11.5** (Fortsetzung) Vorkommen verschiedener Mykotoxine in Lebensmitteln. (Quelle: Matthäus und Schwake-Anduschus 2014)

Mykotoxin	Schimmelpilz	Lebensmittel
Zearalenon	<i>F. avenaceum</i>	Speiseöle, Gerste, Hafer, Hirse, Mais, Nüsse, Roggen, Sesam, Weizen
	<i>F. culmorum</i>	
	<i>F. equiseti</i>	
	<i>F. gibbosum</i>	
	<i>F. lateritium</i>	
	<i>F. moniliforme</i>	
	<i>F. nivale</i>	
	<i>F. oxysporum</i>	
	<i>F. graminearum</i>	
	<i>F. sambucinum</i>	
	<i>F. tricinctum</i>	

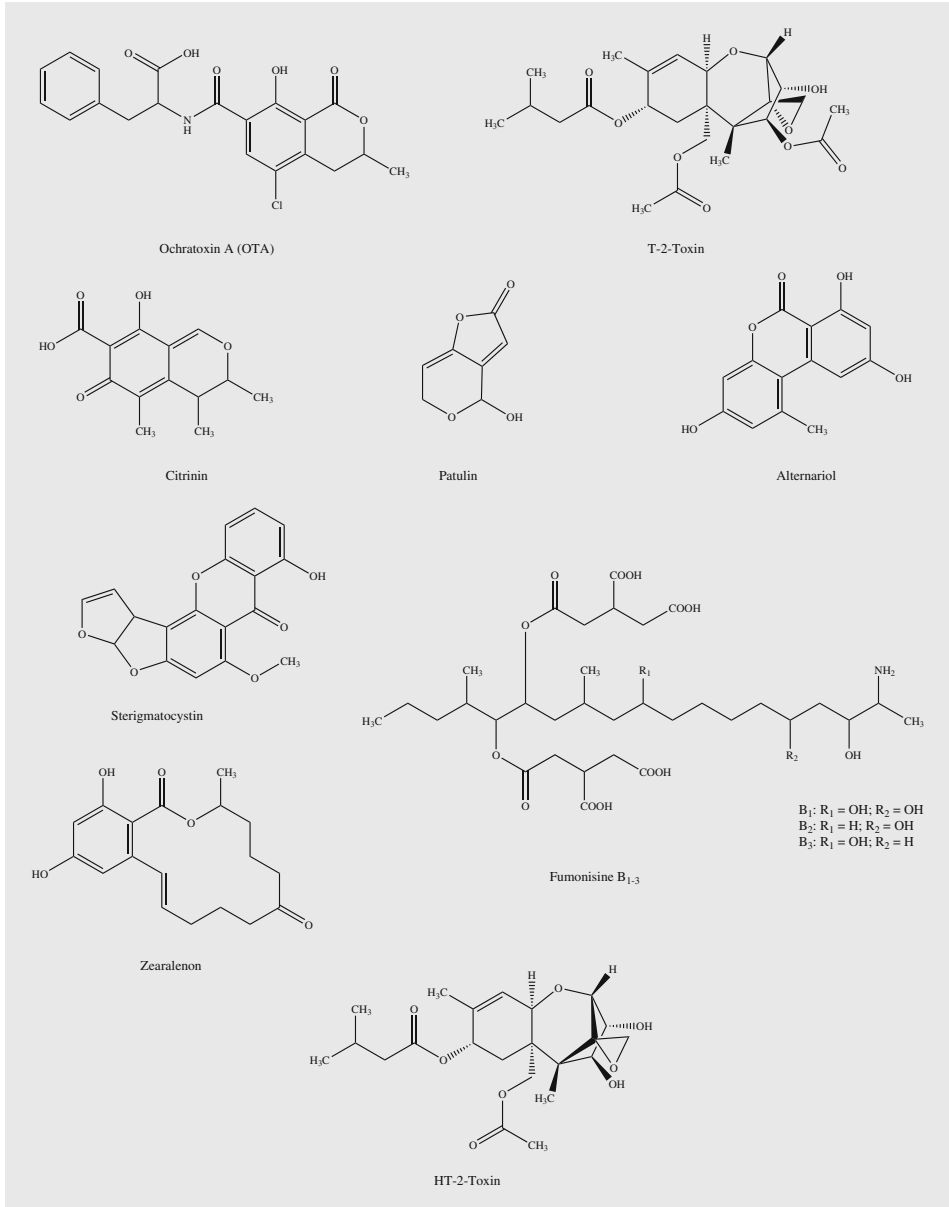
Asp. Aspergillus; *F. Fusarium*; *P. Penicillium*; *C. Claviceps*; *Alt. Alternarium*

offenbar verseuchten Erdnussfutter gemästet worden waren. Es ließ sich in der Folge nachweisen, dass diese Erdnüsse von dem Schimmelpilz *Aspergillus flavus* befallen waren, der in feuchtwarmem Klima auf kohlenhydrathaltigen Nährböden gedeiht. Aus dem abgeschiedenen Toxin konnten zunächst sechs Aflatoxine isoliert und strukturell zugeordnet werden. Ihnen gemeinsam ist ein Furocumarin-System (■ Abb. 11.22). Die Indizes B und G beziehen sich dabei auf ihre blaue bzw. grüne Fluoreszenz unter ultravioletter Strahlung. Später kamen noch die Aflatoxine M hinzu, die nach Verfütterung aflatoxinhaltigen Futters an Kühe und Schafe in der Milch nachgewiesen wurden.

Aflatoxine sind stark lebertoxisch (Lebernekrosen) und starke Cancerogene. Dabei wirken sie offensichtlich nicht in ihrer ursprünglichen Struktur, sondern greifen erst nach enzymatischer Metabolisierung Desoxyribonucleinsäuren (DNA) und Ribonucleinsäuren (RNA) an. Das wurde vor allem an Aflatoxin B₁ nachgewiesen. Obwohl diese Erkenntnisse nur in Tierversuchen gewonnen wurden, gilt die toxische Wirkung auch beim Menschen als sicher. Diese These wird durch Statistiken unterstützt. So werden besonders dort hohe Leberkrebsraten gefunden, wo verschimmelte Lebensmittel zu Nahrungszwecken gebraucht werden (z. B. in einigen Gebieten in Thailand sowie bei den Bantus im mittleren und südlichen Afrika).

Für Lebensmittel bzw. ihre Rohstoffe sind der EU und in Deutschland strenge allgemeine spezifische Höchstwerte für die Summe der Aflatoxine $\Sigma B_1 + B_2 + G_1 + G_2$ (**Total Aflatoxine**), sowie für das Aflatoxin mit der höchsten Toxizität Aflatoxin B₁ erlassen worden. Auch für andere Mykotoxine z. B. **Ochratoxin A**, **Patulin**, **Deoxynivalenol (DON)** sind europäische Höchstwerte erarbeitet worden; die Gesetzgebung in diesem Bereich des gesundheitlichen Verbraucherschutzes schreitet unaufhörlich voran. Um einer Übertragung von Aflatoxinen auf tierische Lebensmittel durch das Futter vorzubeugen (carry over), beinhaltet auch das **Futtermittelrecht** Höchstmengen-Angaben.

Während Aflatoxine aus Fetten bei der Raffination und aus **Mais** durch das Nasswasch-Verfahren vollständig entfernt werden, ist die Entfernung bei **Erdnüssen** und **Pistazien** komplizierter. Aflatoxine werden auch von anderen Schimmelpilzarten gebildet. Die in der Käseherstellung



■ Abb. 11.23 Wichtige Mykotoxine (Aflatoxine s. ■ Abb. 11.22, DON s. ■ Abb. 11.24)

verwendeten Schimmelpilzarten bilden weder Mykotoxine noch treten im Tierversuch sonst irgendwelche Toxizitäten auf.

Die bisher bekannt gewordenen Mykotoxine wirken im Tierversuch krebserregend, leber- und nierenschädigend, mutagen, teratogen, neurotoxisch und hämorrhagisch (Blutungen betreffend). Epidemiologische Untersuchungen machen diese Wirkungen auch für den Menschen wahrscheinlich. Die wichtigsten Mykotoxine seien im Folgenden kurz behandelt (■ Abb. 11.23).

Patulin (■ Abb. 11.23) wird von *Penicillium patulum* auf Getreide und Obst gebildet. Es kommt in **Apfelsaft** vor allem dann vor, wenn zu seiner Herstellung auch verfaulte Äpfel verwendet wurden. So können Faulstellen von Äpfeln nach Befall mit *P. expansum* bis zu 1 g Patulin pro kg verfaulten Materials enthalten, das beim Auspressen in den Saft gelangt. Patulin ruft im Tierversuch u. a. Lebernekrosen und Sarkome hervor. Auch **Alternariatoxine** (Alternariol bzw. sein Methylether, ■ Abb. 11.23) kommen auf verfaulten Äpfeln vor. Sie sind teratogen und cytotoxisch.

Ochratoxin A (OTA) und seine Derivate werden von verschiedenen *Aspergillus*-Arten (*A. ochraceus*, *A. carbonarius*) und *Penicillium*-Arten (*P. verruosum*, *P. nordicum*) gebildet, wobei die erstgenannten wärmeres Klima bevorzugen, während *Penicillium*-Arten mehr im gemäßigten Klima beheimatet sind. Zuerst wurde Ochratoxin A mit auf *Apergillus ochraceus* infizierten Lebensmitteln nachgewiesen, woher auch seine Bezeichnung stammt. Kontaminationen kommen auf Getreide, Erdnüssen, Kaffee, Kakao, getrockneten Früchten, Rotwein und roten Traubensäften vor; in weißen Traubensäften und Weißwein weniger häufig. Es wurde zuerst als Verursacher für eine endemische Nierenerkrankung in den Balkanstaaten bzw. von Lungenaffekten bei Farmern und Siloarbeitern verantwortlich gemacht. Tierversuche ergaben ferner lebertoxische Wirkungen. Außerdem wirkt es teratogen, cancerogen und immunsuppressiv. Die biologische Halbwertszeit im menschlichen Körper liegt bei 35 Tagen und wird mit der hohen Bindungsaffinität von Ochratoxinen an Human-Serumalbumin erklärt. Das in ■ Abb. 11.23 gezeigte Ochratoxin A enthält einen Phenylalaninrest. Es inhibiert kompetitiv die Proteinsynthese (speziell die Phenylalanin-t-RNA-Synthese). Kürzlich wurden Ochratoxine mit anderen Aminosäureresten beschrieben (Hydroxyprolin, Serin).

Sterigmatocystin (■ Abb. 11.23) wird häufig von Schimmelpilzen auf Mais und anderen Getreiden gemeinsam mit Aflatoxinen ausgeschieden. Zwar wird es als weniger toxisch als diese beschrieben, andererseits wird es häufig auf Lebensmittelproben aus Mozambique gefunden, wo die höchste Leberkrebsdichte auf der Welt registriert wurde.

Citrinin (■ Abb. 11.23) ist eine gelbe Substanz, die u. a. von *Penicillium citrinum* auf Reis ausgeschieden wird. Es scheint nephrotoxisch zu sein und steht im Verdacht, epidemische Erkrankungen an Leberzirrhose und -carcinomen in Ostasien nach Genuss von derart befallenem „gelbem Reis“ verursacht zu haben.

Fusarien-Toxine. Die Bezeichnung Fusarien-Toxine (auch: Fusarium-Toxine) umfasst eine große Gruppe von meist hochgiftigen Stoffwechselprodukten pflanzenpathogener Pilze der Gattung *Fusarium*. Diese zählen zu den typischen Feldpilzen, d. h. ihre Bildung findet bereits auf dem Feld statt und nicht, wie bei Lagerpilzen (z. B. *Aspergillus* und *Penicillium*), erst nach der Ernte als Folge von z. B. unsachgemäßer Lagerung. Fusarien-Toxine werden auf fast allen Getreide-Arten gebildet, wobei **Mais** am häufigsten befallen ist. Dabei liegt der Schwerpunkt der Kontamination in den kühl-gemäßigten Regionen, wo Fusarien optimale Bedingungen vorfinden. Temperaturen zwischen 12 °C und 14 °C führen zu einer signifikanten Anreicherung, wobei die Toxinbildung selbst auch bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt möglich ist. Fusarien besitzen eine mehrfache Schädigung. Sie vermindern nicht nur die Getreideerträge, sondern beeinträchtigen durch ihre Toxine im Getreidekorn die Gesundheit bei Mensch und Tier. Fusariumbefall verschlechtert zusätzlich die Backqualität, die Malz- und Braueigenschaften sowie die Saatgutqualität bei Getreide. Den Fusarien kommt weltweit eine große gesundheitliche und wirtschaftliche Bedeutung zu. Aufgrund ihrer recht unterschiedlichen chemischen Struktur wurden sechs wesentliche Gruppen von Fusarien-Toxinen unterschieden.

Fusarien-Toxine

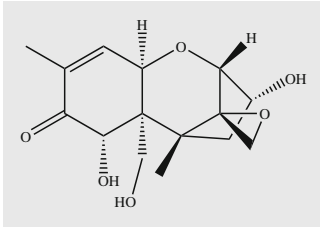
- Fumonisine
- Zearalenon
- Trichothecene (über 50 Toxine)
 - makrocyclische
 - nicht-makrocyclische
 - Typ A: z. B. T-2-Toxin, HT-2-Toxin
 - Typ B: z. B. Deoxynivalenol (DON), Nivalenol (NIV)
- Moniliformin (Semiquadratsäure)
- Fusarin C
- Fusarinsäure (FA)

Fumonisine sind eine sehr häufig vorkommende Gruppe von bisher sieben verschiedenen Mykotoxinen, die insbesondere von Schimmelpilzen der Gattung *Fusarium moniliforme* und *Fusarium proliferatum* gebildet werden (■ Abb. 11.23). Ihr Vorkommen ist typisch für Mais und Maisprodukte. Fumonisine gelten als hoch cancerogen und führen möglicherweise zur Entstehung von Speiseröhren- und Lungenkrebs im südlichen Afrika sowie China.

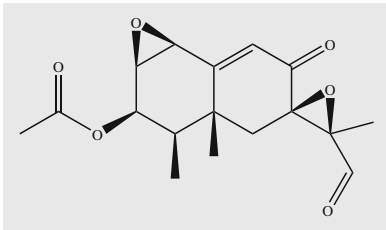
Bei **Zearalenon (ZEA oder ZON)**, ■ Abb. 11.23 handelt es sich um ein hauptsächlich von der *Fusarium*-Spezies *F. graminearum roseum* gebildetes Mykotoxin. Das Toxin hat seinen Namen nach der Pflanze erhalten, auf der der Giftstoff zum ersten Mal entdeckt wurde, dem Mais (lat.: *Zea mays*). Zearalenon wird hauptsächlich auf Getreiden mit relativ hohem Feuchtigkeitsgehalt gefunden. Infolge seiner hormonähnlichen Wirkung führt Zearalenon bei weiblichen Nutztieren zu Fruchtbarkeitsstörungen der unterschiedlichsten Art.

Trichothecene sind eine sehr umfangreiche Gruppe von über 170 Mykotoxinen, deren molekulares Grundgerüst ein cyclisches Sesquiterpen mit einem Epoxyring darstellt. Der Name dieser Stoffgruppe leitet sich von dem Schimmelpilz *Trichothecium roseum* ab, dessen Mykotoxin, das Trichothecin, erstmals 1949 isoliert wurde. Trichothecene wirken blockierend auf die Protein- und DNA-Synthese und damit zellschädigend, was im Vergiftungsfall insbesondere zu Übelkeit, Erbrechen und blutigen Durchfällen führen kann. Ferner wurden auch immunsuppressive, embryotoxische und teratogene Wirkungen beobachtet. Die Klasse der Trichothecene wird in zwei Gruppen unterteilt, die makrocyclischen und nicht-makrocyclischen Trichothecene. Die letztgenannte Gruppe, zu der einige äußerst wichtige Mykotoxine gehören, gliedert sich wiederum anhand ihrer chemischen Struktur in die sog. Typ-A-Trichothecene (z. B. T-2-Toxin, HT-2-Toxin; ■ Abb. 11.23) und Typ-B-Trichothecene (z. B. Deoxynivalenol, Nivalenol) auf. Das T-2-Toxin wirkt hämorrhagisch. In Weizen spielen vor allem die B-Typ-Trichothecene wie DON eine große Rolle, wohingegen Hafer neben DON auch häufig die A-Typ-Trichothecene T-2- und HT-2-Toxin aufweist. Dies trifft insbesondere für Hafer aus Nordeuropa zu, welches als Hauptproduzent für Hafer gilt.

Deoxynivalenol (DON) (■ Abb. 11.24) ist wie die meisten Mykotoxine äußerst stabil gegenüber Lagerung, technologischer Verarbeitung und der Einwirkung höherer Temperaturen. DON wird vor allem von Schimmelpilzen der Gattung *Fusarium spp.*, insbesondere *Fusarium graminearum* und *Fusarium culmorum* gebildet. Das Mykotoxin wurde erstmals 1972 in Japan aus verschimmelter Gerste isoliert.



■ Abb. 11.24 Deoxynivalenol (DON)



■ Abb. 11.25 PR-Toxin

Aufgrund der Häufigkeit des Vorkommens und der gefundenen Konzentrationen gehört DON zu den weltweit wichtigsten Mykotoxinkontaminanten. Die für die Mykotoxinbildung verantwortlichen Schimmelpilze bevorzugen vor allem gemäßigte bis kühle Klimate, so dass das Mykotoxin überwiegend auf einheimischen Getreidearten wie **Weizen** und **Mais** zu finden ist. Selten kommt es in Gerste, Hafer und Roggen vor. Die Gehalte können jedoch von Jahr zu Jahr, von Region zu Region, sogar von Feld zu Feld sehr unterschiedlich sein. Insbesondere feuchtwarme Witterung während des Anbaus und Lagerung von Getreide mit hohen Wassergehalten begünstigen die Mykotoxinbildung. Außerdem konnten auch in Lebensmitteln auf Getreidebasis wie Brot, Nudeln und Bier, aber auch in Ölsaaten wie Sonnenblumenkernen, Cashew, Mandeln etc. positive Befunde des Toxins festgestellt werden. Bei Ganzkornprodukten muss mit einem höheren DON-Gehalt gerechnet werden, da sich DON vorwiegend in den äußeren Schalenschichten der Getreidekörner anreichert. In Kakao (lat. *Theobroma cacao*) konnten bisher niemals Befunde von DON verifiziert werden.

Die Typ-B-Trichothecene, zu denen auch DON zählt, gelten als wirksamste derzeit bekannte Hemmstoffe der Proteinbiosynthese. Darüber hinaus führt DON schon in geringer Dosierung zu Futterverweigerung. Wegen des ausgelösten Brechreizes wird es darum auch als **Vomitoxin** (lat. *vomito*: sich erbrechen) bezeichnet und bewirkt folglich beim Tier mangelhaftes Wachstum. Die chronische Aufnahme kleiner Mengen an Trichothecenen führt zu erhöhter Anfälligkeit gegenüber Infektionskrankheiten infolge der Unterdrückung des Immunsystems. Aufgrund der Ergebnisse verschiedener Tierversuche kann ein cancerogener und teratogener Effekt von DON jedoch ausgeschlossen werden. DON ist aufgrund diverser Studien als **akut toxisch** einzustufen. Aufgrund ihrer unumstrittenen toxikologischen Relevanz wurden in der EU einheitliche Höchstgehalte für DON und andere Fusarientoxine festgeschrieben.

Als **PR-Toxin** wird ein toxischer Metabolit von *Penicillium roqueforti* bezeichnet. Das Toxin ist ein Sesquiterpenoid mit der in ■ Abb. 11.25 wiedergegebenen Struktur.

Penicillium roqueforti wird zur Herstellung von Blauschimmelkäse (z. B. Roquefort, Gorgonzola, Bavaria Blu, Bleu d'Auvergne, Stilton) eingesetzt und erzeugt dort sein spezifisches Aroma. Mit dem Pilz befallen werden können aber auch andere Lebensmittel wie Nüsse, Erdnüsse und Früchte sowie Maissilage und Heu. Es wird angenommen, dass das PR-Toxin im Käse mit den

vorhandenen Aminosäuren der Milch reagiert und damit unschädlich wird. Dies ist bei den anderen Lebens- und Futtermitteln aber nicht der Fall. *P. roqueforti*-Starterkulturen müssen auf eine eventuelle Toxinbildung geprüft werden.

11.5 Bildung gesundheitsschädlicher Stoffe bei der Herstellung und Zubereitung von Lebensmitteln (Prozesskontaminanten)

Unerwünschte gesundheitsschädliche Stoffe, die bei der Zubereitung von Lebensmitteln entstehen, werden als **Prozesskontaminanten** (engl. process contaminants) oder „**foodborne toxicants**“ bezeichnet. Diese Stoffe entstehen normalerweise sowohl bei der industriellen oder handwerklichen Zubereitung im Haushalt oder der Gastronomie.

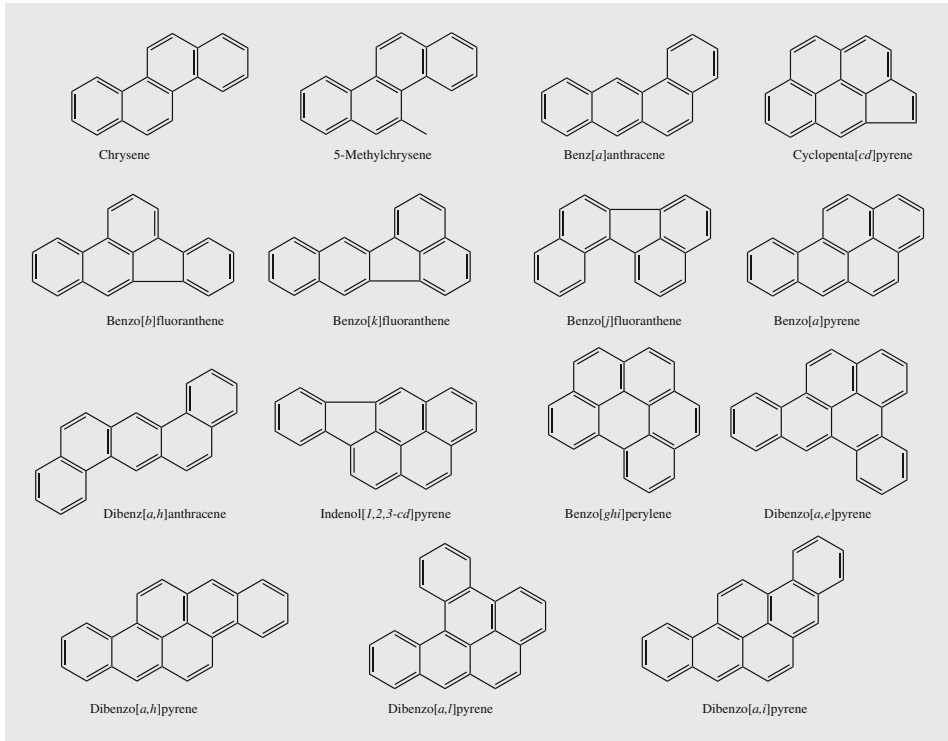
11.5.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Im Jahre 1915 wurde an Kaninchen und Mäusen die Entwicklung von Hauttumoren beobachtet, nachdem ihre Haut mehrfach mit Teer bestrichen wurde. Einige Jahre später konnte eine Reihe der für diese Krebsauslösung verantwortlichen Verbindungen isoliert werden. Sie hatten alle die Struktur **polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK, engl. polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)**. Wie wir heute wissen, entstehen solche Verbindungen u. a. bei der Verbrennung kohlenstoffhaltigen Materials, wobei der Ablauf radikalischer Mechanismen angenommen wird. Diese Verbindungen sind heute praktisch überall in unserer Umwelt vorhanden, also auch im Erdreich. Auch in Oberflächengewässern kommen sie häufig vor, obwohl sie selbst wasserunlöslich sind. Begünstigend für ihre Verteilung sollen jedoch Micellbildungen mit Tensiden sein. Aus dem Erdreich können diese Verbindungen von Pflanzen aufgenommen werden. So wurden vor allem in Spinat, Salat und Grünkohl teilweise erhebliche Gehalte gefunden. Ungeklärt ist die Frage über ihre mögliche Biosynthese in der Pflanze selbst.

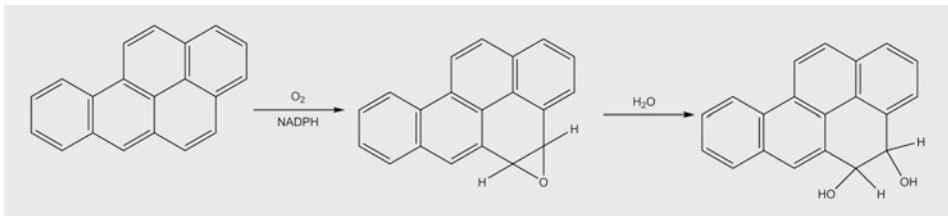
Bis heute konnten in Umwelt und Nahrung etwa 250 PAK nachgewiesen werden. Etwa ein Viertel von ihnen wirkt krebserregend. Nach oraler Gabe an Mäuse, Ratten und Hamster zeigten 11 Verbindungen Krebsaktivität, von denen die wichtigen PAK in ■ Abb. 11.26 dargestellt sind.

Bei der rechtlichen und analytischen Beurteilung von Lebensmitteln spielte bislang ausschließlich **Benzo[a]pyren** (BaP, aufgrund einer anderen Systematik häufig auch als 3,4-Benzpyren oder als 1,2-Benzpyren bezeichnet) als Leitsubstanz für diese Gruppe eine Rolle. Da nach Auffassung der EFSA Benzo[a]pyren allein kein geeigneter Indikator/Marker für das Vorkommen von PAK in Lebensmitteln ist, wurde vorgeschlagen, besser eine Gruppe von vier PAK, die sog. „**PAK4**“ (engl. „**PAH4**“) als Marker heranzuziehen: **Benzo[a]pyren**, **Benzo[a]anthracen**, **Chrysen** und **Benzo[b]fluoranthen** (■ Abb. 11.26).

Die genannten Verbindungen können auch bei der Hitzebehandlung von Lebensmitteln entstehen. Untersuchungen an Fetten und Kohlenhydraten ergaben hierfür optimale Temperaturen von 500–700 °C. Allerdings konnte gezeigt werden, dass beim **Grillen** von Fleisch über dem Holzkohlengrill etwa zehnfach höhere Werte entstehen als nach Zubereitung über der Gasflamme. Auch bei der **Räucherrauch**-Entwicklung entstehen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die sich beim Räuchern außen auf dem Räuchergut niederschlagen. Durch Verbrennungsgase (direkte Trocknung) können sie in Lebensmittelrohstoffe gelangen (z. B.



■ Abb. 11.26 Wichtige PAK (hier: engl. Bezeichnungen)

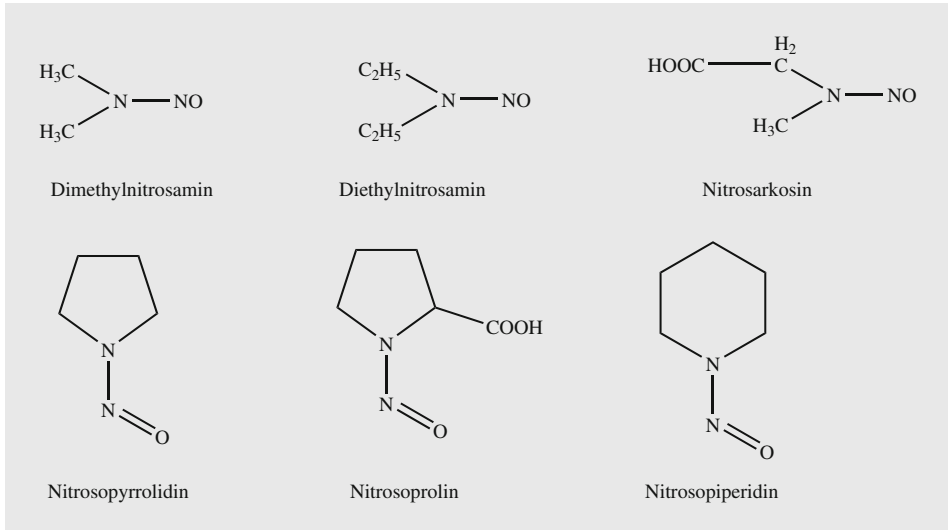


■ Abb. 11.27 Hydroxylierung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Kakao, Malz für Whisky) (Raters, Matissek (2014)). Schließlich werden sie auch beim Rösten von Lebensmitteln gebildet, so z. B. in Kaffee.

Soweit heute bekannt ist, werden die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Körper enzymatisch hydroxyliert (■ Abb. 11.27), eine Oxidase bewirkt zunächst die Bildung von Epoxiden. Diese werden durch Hydrolasen aufgespalten, die nunmehr hydroxylierten Verbindungen an Sulfat bzw. Glucuronat gebunden und mit den Fäzes ausgeschieden. Das Epoxid gilt dagegen als tumor erzeugend.

Während über die Entstehung von Lungenkrebs als Folge einer Einwirkung solcher, in Tabakrauch enthaltener Verbindungen offenbar Einigkeit besteht, wurde ihre krebserregende Wirkung durch Zufuhr mit der Nahrung bisher nicht sicher bewiesen. Dennoch ist es erstrebenswert, ihre Konzentrationen in Lebensmitteln so niedrig wie möglich zu halten (Höchst-mengen-Regelungen).



■ Abb. 11.28 Nitrosamine und verwandte Verbindungen

11.5.2 Nitrosamine

Nitrosamine bilden sich vornehmlich aus sekundären Aminen und salpetriger Säure bzw. ihrem Anhydrid. Aber auch aus tertiären Aminen können sie entstehen. Sie sind außerordentlich giftig und können z. T. schon in geringen Dosen Krebs erzeugen. Da unsere Nahrung sowohl sekundäre Amine als auch **Nitrit** enthalten kann, ergibt sich die Gefahr einer exogenen Nitrosamin-Bildung. Wesentlich größer scheint aber die Gefahr ihrer endogenen Bildung im Gastrointestinaltrakt zu sein, denn die Wissenschaft hat im Körper Mechanismen zur Reduktion von Nitrat zu Nitrit gefunden. In ■ Tab. 11.6 ist die durchschnittliche tägliche Aufnahme von Nitrat dargestellt.

Diese Werte zeigen insbesondere die Bedeutung von Gemüse als Nitrat-Quellen.

In der Hauptsache sind es sechs Nitrosamine, die durch bzw. in unserer Nahrung entstehen können. Ihre Strukturformeln sind in ■ Abb. 11.28 dargestellt. **Dimethylnitrosamin** wurde in **Bier** in Mengen von einigen $\mu\text{g}/\text{kg}$ beobachtet. Der Grund für seine Bildung war eine neue Technologie zum Trocknen von Malz, das zur Erzielung einer größeren Wärmeausbeute unmittelbar den NO -haltigen Abgasen der Ölbrenner ausgesetzt wurde. Das Problem konnte gelöst werden, indem die Trocknung auf eine indirekte Wärmeübertragung umgestellt bzw. die Temperatur am Ölbrenner reduziert wurde. Interessanterweise wurden verminderte Nitrosamin-Konzentrationen auch durch Behandlung des zu trocknenden Malzes mit SO_2 erhalten (durch gleichzeitiges Verbrennen von Schwefel). Auch Ascorbinsäure vermag die Nitrosamin-Bildung zu hemmen, allerdings sind hierzu beachtliche Mengen notwendig.

Diethylnitrosamin wurde in **Whisky** nachgewiesen. **Nitrosopyrrolidin** entsteht beim Braten von gepökeltem Fleisch, das zur Farberhaltung bzw. Konservierung mit Nitrit oder Nitrat versetzt worden war. Es dürfte durch Abbau der Aminosäure Prolin entstanden sein. **Nitrosopiperidin** wurde in Pfefferschinken detektiert.

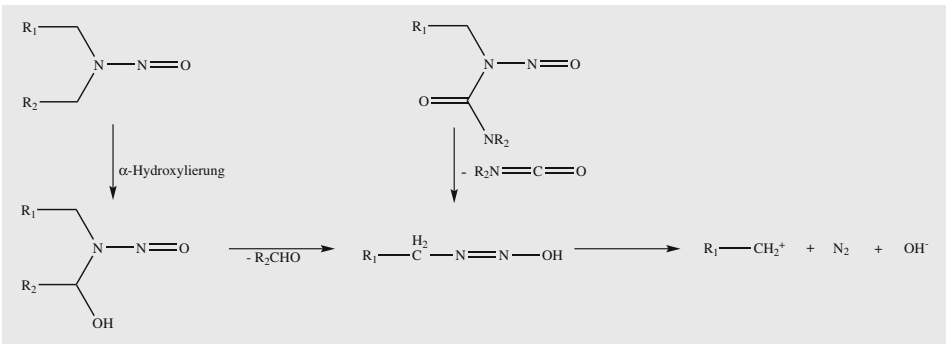
Als Grund für die cancerogene Wirkung der Nitrosamine werden Alkylierungsreaktionen an der DNA nach Umlagerung zu Diazoalkanen vermutet (■ Abb. 11.29). Die geschätzten

■ Tab. 11.6 Durchschnittliche Tagesaufnahme des US-Bürgers an Nitrat und Nitrit

	Nitrat		Nitrit	
	mg	%	mg	%
Gemüse	86,1	81,2	0,20	1,6
Obst, Fruchtsäfte	1,4	1,3	0,00	0,0
Milch und Milchprodukte	0,2	0,2	0,00	0,0
Brot	2,0	1,9	0,02	0,2
Wasser	0,7	0,7	0,00	0,0
Geräucherte Fleischerzeugnisse	15,6	14,7	3,92	30,7
Speichel	30	n	8,62	67,5

n nicht in Berechnung einbezogen

Quelle: Wirth (1990)



■ Abb. 11.29 Möglicher Mechanismus für die Umwandlung von Nitrosaminen und Nitrosoamiden in (instabile) Diazoalkane. (Quelle: Druckrey et al. 1967)

Grenzkonzentrationen, die im Futter bei Ratten keinen cancerogenen Effekt mehr ausüben, liegen in der Größenordnung von 1–5 mg/kg. Da umfangreiche Analysen erkennen lassen, dass die vom Normalverbraucher aufgenommenen Mengen weit unterhalb dieses Wertes liegen, besteht kein Anlass zur Änderung unserer Ernährungsgewohnheiten. Dennoch ist die Erkennung und Abwendung solcher Risiken vordringliche Aufgabe der Lebensmittel-Erzeuger.

Diazohydroxid

Während **Nitrosamide** spontan zum **Diazohydroxid** zerfallen dürften, werden die stabileren **Nitrosamine** durch mischfunktionelle Oxidasen in der o-Stellung hydroxyliert, bevor der Zerfall in das Diazohydroxid abläuft. Das Diazohydroxid setzt dann das Alkylcarbaniumion frei, das u. a. DNA, RNA und Protein angreift.

■ **Tab. 11.7** Acrylamidgehalte von im Modellversuch in erhitzten Lebensmitteln (die Lebensmittel wurden in einer Bratpfanne bei 220 °C oder in einem Mikrowellengerät erhitzt)

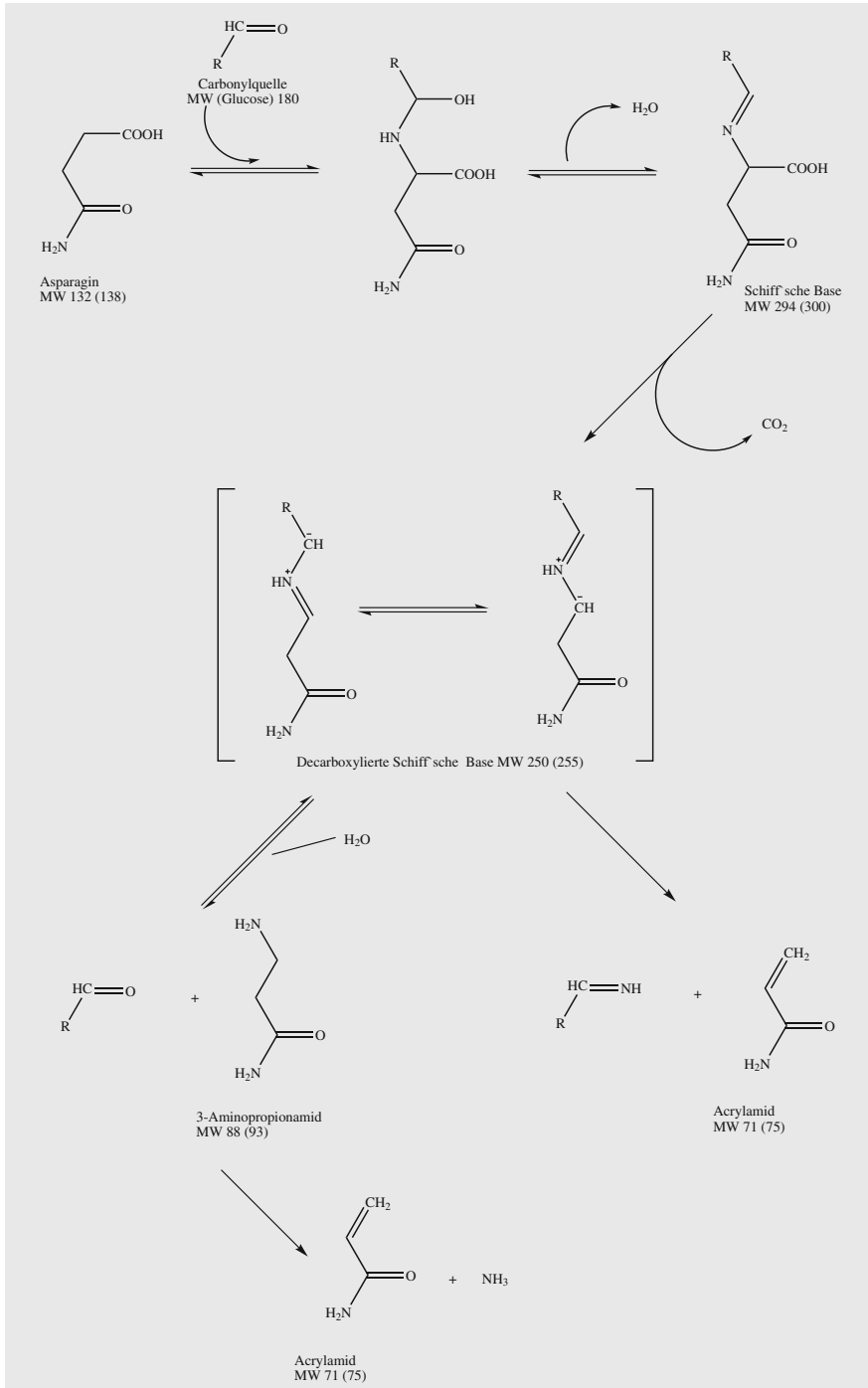
Lebensmittel	Acrylamid (µg/kg)
<i>Proteinreiche Lebensmittel</i>	
Rinderhack	17
Geflügelfleisch, gehackt	28
Kabeljau	< 5
<i>Kohlenhydratreiche Lebensmittel</i>	
Kartoffeln, gemahlen	447
Rote Beete, gemahlen	850
<i>Lebensmittel aus dem Restaurant</i>	
Hamburger	18
Pommes Frites	424
Kartoffelchips	174
Knäckebröt	208
Bier	5
Quelle Tareke et al. (2002)	

11.5.3 Acrylamid

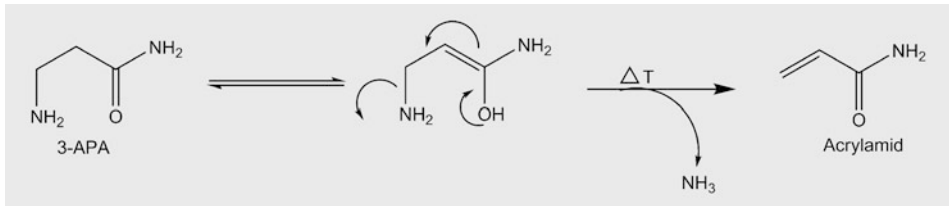
Im Frühjahr 2002 informierte die Schwedische Behörde für Lebensmittelsicherheit über das Schnellwarnsystem der EU über den Nachweis von **Acrylamid (AA)** in Lebensmitteln. Als betroffen wurden insbesondere stärkehaltige Lebensmittel vor allem aus **Kartoffeln** und **Getreide** erkannt, die bei hohen Temperaturen frittiert, gebacken, geröstet oder gebraten worden waren und gleichzeitig relevante Gehalte an reduzierenden Zuckern und Asparagin aufweisen. Auch andere kohlenhydrathaltige Lebensmittel (z. B. fructosehaltige) bilden beim Erhitzen Acrylamid (z. B. Diabetikerkuchen, Braune Kuchen). Andererseits konnte Acrylamid in geringfügig oder wenig erhitzten sowie in gekochten Lebensmitteln nur in geringen Mengen oder nicht nachgewiesen werden. In ■ Tab. 11.7 sind Acrylamidgehalte in im Modellversuch erhitzten Lebensmitteln zusammengestellt.

Acrylamid ist hautreizend und hat sich u. a. im Tierversuch als cancerogen erwiesen. Es ist das Monomere von **Polyacrylamid**, das als Flockungsmittel bei der Wasseraufbereitung eingesetzt wird. Es wird auch in der Papierindustrie und als Dispersionsmittel bei der Herstellung von Anstrichen verwendet und kann daher zumindest als „einfache“ Kontaminante in Lebensmitteln auftreten.

Sein Nachweis in Lebensmitteln hat zu intensiven Untersuchungen geführt, da die Bildung in Lebensmitteln als sog. Prozesskontaminante zunächst unglaublich erschien. Der chemische Bildungsweg von Acrylamid in Lebensmitteln gilt inzwischen als weitgehend aufgeklärt. In mehreren unabhängigen Studien konnte gezeigt werden, dass bei Erhitzung der Aminosäure **Asparagin** mit bestimmten **α -Dicarbonylverbindungen** (reduzierende Zucker, insbesondere



■ **Abb. 11.30** Mechanismus der Acrylamidbildung in erhitzten Lebensmitteln. In Klammern sind die molekularen Massen des isotoopenmarkierten Asparagins vermerkt. (Hier englische Bezeichnungen: MW molecular weight, molekulare Masse). (Quelle: Zyzak et al. 2003)

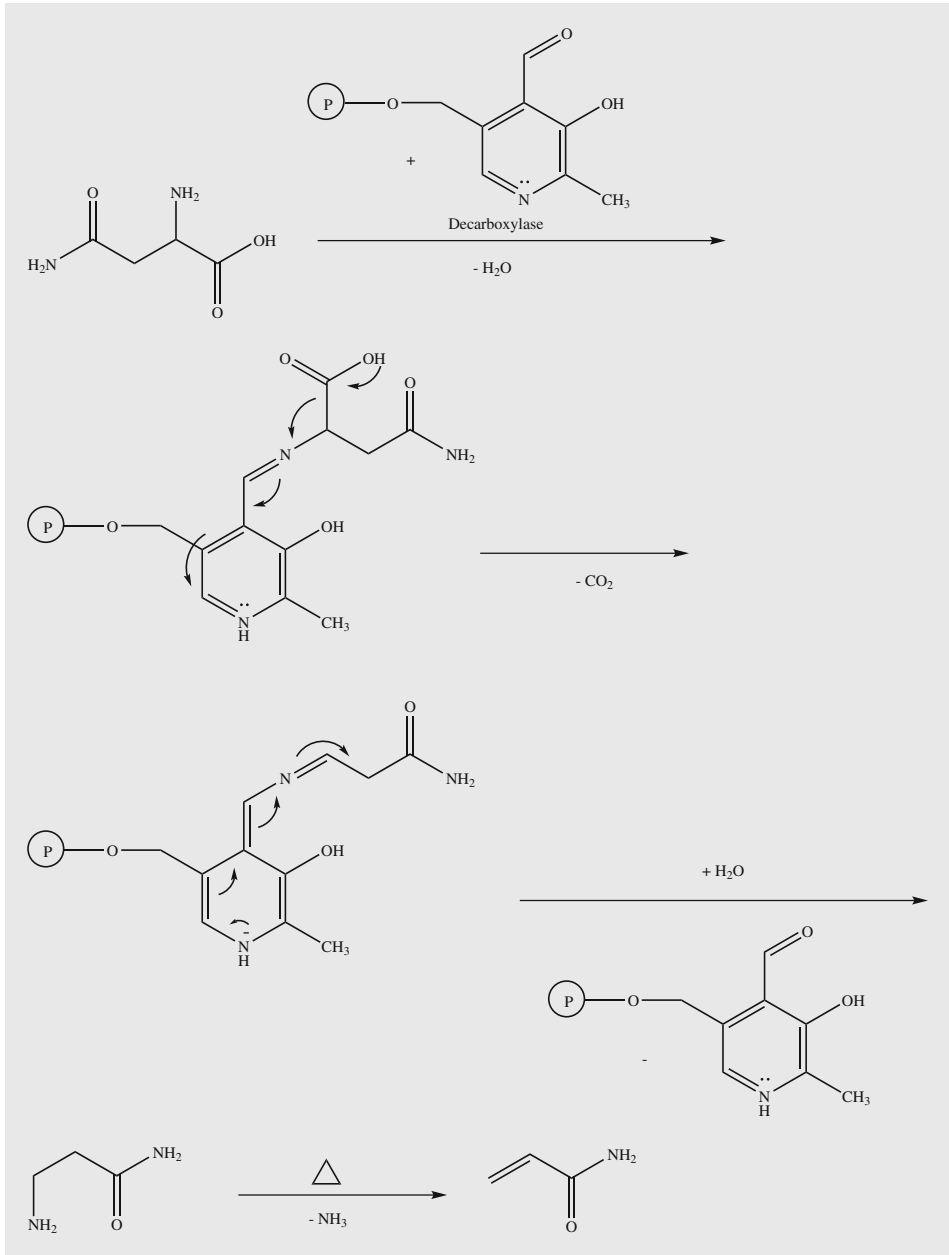


■ **Abb. 11.31** Mechanismus der thermischen Bildung von Acrylamid aus dem Vorläufer 3-APA. (Quelle: Granvogl et al. 2004)

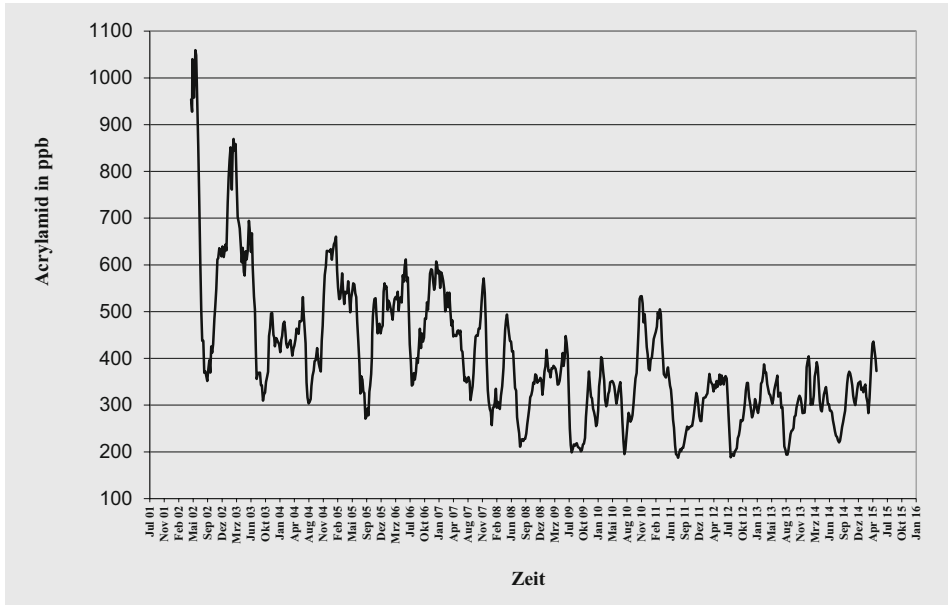
Glucose und Fructose) im Rahmen der Maillard-Reaktion Acrylamid gebildet werden kann. Der Mechanismus der Acrylamidbildung ist in ■ Abb. 11.30 wiedergegeben. Weiterhin stellte sich in vertiefenden Untersuchungen heraus, dass bei beiden Mechanismen **3-Aminopropionamid (3-APA)** eine Schlüsselrolle als Intermediat innehat. Neben der thermischen Bildung von 3-APA aus Asparagin wurde ferner ein biochemischer Bildungsweg, der ohne Mitwirkung reduzierender Zucker und ohne jegliche Hitzeeinwirkung, sondern vielmehr durch Enzyme (sog. Decarboxylasen) abläuft, aufgezeigt (■ Abb. 11.31 und 11.32).

Acrylamid wirkt im Tierversuch cancerogen und reproduktionstoxisch. Für die krebserzeugende Wirkung wurde ursprünglich ein genotoxischer Mechanismus angenommen. Nach neuesten toxikologischen Studien im Modell Humanblut wurde jedoch gezeigt, dass Acrylamid selbst keine Genotoxizität aufweist. Hingegen lassen sich bei dem Metaboliten **Glycidamid**, der im Körper aus Acrylamid gebildet wird, genotoxische Wirkungen nachweisen. Für eine tragfähige Risikobewertung der Acrylamidexposition beim Menschen werden fortlaufend auf nationaler und internationaler Ebene diverse Studien durchgeführt.

Seit der Entdeckung von Acrylamid sind insbesondere in Deutschland immense Bestrebungen sowohl von Seiten der Lebensmittelindustrie als auch der Behörden und Forschungseinrichtungen unternommen worden, relevante Erkenntnisse zu gewinnen, um die Gehalte auf breiter Linie zu senken. Weltweit laufen diverse Forschungsprojekte zu Acrylamid in verschiedenen Disziplinen mit unterschiedlichen Ansätzen. Das EU-weit bisher einzigartige in Deutschland praktizierte **dynamische Minimierungskonzept** mit den sog. „**Signalwerten**“ wurde 2002 zwischen dem BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) und den Ländern, der Wirtschaft und dem damaligen BMELV (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz) abgestimmt und soll eine stufenweise aber stetige Absenkung der Acrylamid-Gehalte bewirken. Die Signalwerte werden in regelmäßigen Abständen durch Datenaktualisierung überprüft und entsprechend angepasst. Bisher hat es acht Signalwert-Berechnungen gegeben. In 2011 wurden auf EU-Ebene erstmals sog. Europäische Signalwerte (genauer engl.: indicative values) für einige Lebensmittelkategorien veröffentlicht, die nun die nationalen Signalwerte in diesen Fällen ablösen. Auf europäischer Ebene hat der Europäische Verband der Lebensmittelindustrie (FDE, FoodDrinkEurope) die Bemühungen von Wissenschaft und Industrie koordiniert und ein Werkzeugkasten-System („**Toolbox-Konzept**“) entwickelt. Es beschreibt wissenschaftliche Ansätze, Möglichkeiten und Methoden zur Acrylamidreduzierung in Lebensmitteln sowie deren praktische Umsetzung (► http://www.ciaa.eu/asp/documents/brochures_form.asp?doc_id=65).



■ **Abb. 11.32** Enzymatischer Bildungsmechanismus von Acrylamid über 3-APA aus Asparagin durch Decarboxylierung. (Quelle: Granvogl et al. 2004)



■ **Abb. 11.33** Minimierung von Acrylamid in Kartoffelchips – Wochenmittelwerte (Trendlinie nach Produktionsdatum, deutsche Hersteller)

Toolbox

Der Begriff bedeutet „Werkzeugkasten“ und meint im Zusammenhang bei der Minimierung von Prozess-/Kontaminanten bei Lebensmitteln die (systematische) Zusammenstellung von Maßnahmen bzw. **Tools**, die zur Minimierung, Reduzierung oder Vermeidung des betreffenden Risikofaktors beitragen. Diese können großtechnisch erprobt oder im technischen Pilotmaßstab oder im Labormaßstab erarbeitet worden sein. Durch den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt entwickelt sich eine Toolbox immer weiter.

Durch die von Industrie bzw. Behörden kontinuierlich durchgeführten bzw. überarbeiteten **Minimierungsmaßnahmen** konnten die Acrylamid-Gehalte in Lebensmitteln zum Teil sehr wirksam gesenkt werden. ■ **Abbildung 11.33** zeigt die Effektivität der von den in Deutschland produzierenden Kartoffelchipsherstellern seit April 2002 durchgeführten Minimierungsmaßnahmen bei der **Kartoffelchips**-Produktion. Die Grafik zeigt die Wochenmittelwerte beginnend 2002 und basiert auf Tausenden vom Lebensmittelchemischen Institut (LCI) des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e. V., Köln systematisch durchgeführten Acrylamid-Analysen mittels LC-MS/MS. Deutlich erkennbar sind die ab Mai/Juni 2002 durchgeführten technologischen Maßnahmen in einer stark absinkenden Kurve in den ersten Monaten. Überlagert wird dieser Effekt von den saisonalen, erntebedingten Gegebenheiten. Inzwischen weisen Kartoffelchips in Deutschland dank innovativer Technologien und optimierter Rohstoffverarbeitung sehr niedrige Acrylamidgehalte von im Mittel 300–500 µg/kg auf – bei einem europäischen Signalwert von 1.000 µg/kg.

Die Acrylamidbildung ist ein typisches Beispiel für die Entstehung gesundheitlich bedenklicher Stoffe bei der Zubereitung von Lebensmitteln, denen die Menschheit aber schon ausgesetzt ist, seit Lebensmittel geröstet, gebacken oder frittiert werden. Untersuchungen, in denen der Einfluss der Temperatur auf die Acrylamidbildung gemessen wurde, haben erkennen lassen, dass seine Konzentrationen über 140 °C stark ansteigen. Allerdings ist auch zu konstatieren, dass bei noch höheren Temperaturen also z. B. beim Rösten von Mandeln ab Temperaturen über 180 °C andererseits ein starker Abbau des Acrylamids eintritt (Amrein et al. 2007).

11.5.4 Furan

Furan wird bei der Verarbeitung von Lebensmitteln aus natürlichen Inhaltsstoffen gebildet und gehört somit auch zur Gruppe der Prozesskontaminanten bzw. der sog. **foodborne toxicants**. Furan entsteht nach bisherigen Erkenntnissen beim hitzebedingten Abbau von Kohlenhydraten, z. B. Zuckern in Anwesenheit von Aminosäuren im Rahmen der Maillard-Reaktion, von ungesättigten Fettsäuren, Carotinoiden sowie von Ascorbinsäure (■ Abb. 11.34).

Furan wurde erstmals 1938 in **Kaffee** nachgewiesen. In der Aromaliteratur wurde bereits 1979 umfassend über Furan als solches und Furan als Grundkörper einer Vielzahl geschmackgebender Lebensmittelkomponenten berichtet. Die Substanz konnte hierbei beispielsweise in gekochtem Huhn, Corned Beef, gerösteten Haselnüssen, Brot, Fischpaste, Räucherrauch etc. nachgewiesen werden. Nach einer von der FDA im Jahre 2004 durchgeführten Studie zu Furangehalten in Lebensmitteln wurden Einzelergebnisse von „nicht nachweisbar“ bis 125 µg/kg veröffentlicht. Besonders hoch sind demnach die Furan-Gehalte, wenn Lebensmittel geröstet (z. B. bei Kaffeebohnen) oder in „geschlossenen Systemen“ wie bei Säuglings- und Kleinkinderernährung (in Gläschen) oder Fertiggerichten (z. B. in Dosen) erhitzt werden. In der Natur kommt Furan im Harz von Nadelhölzern vor, woraus es durch Destillation gewonnen werden kann. Des Weiteren sind teilweise beachtliche Furangehalte in der Gasphase des Zigarettenrauchs enthalten.

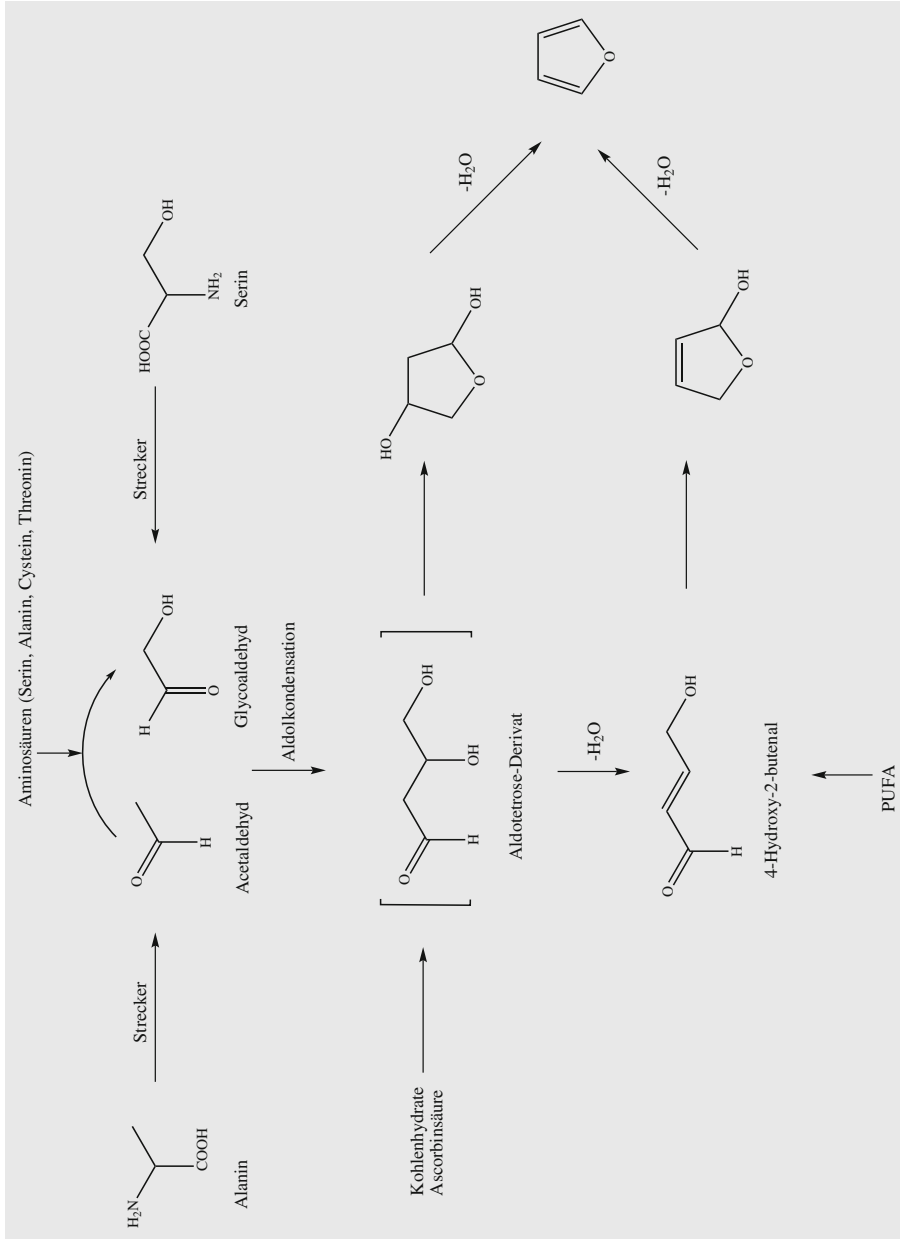
11.5.5 Chlorpropanole, MCPD-Ester, Glycidyl-Ester

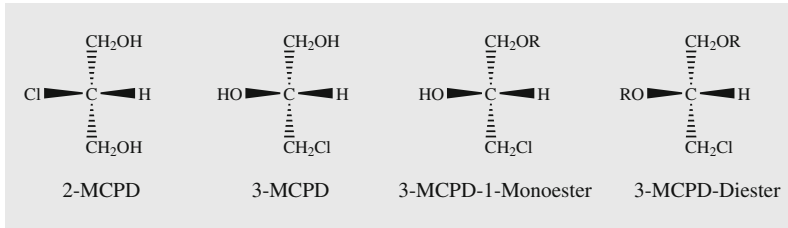
Bereits seit etwa 30 Jahren ist bekannt, dass das zur Gruppe der **Chlorpropanole** zählende **3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD)**, auch als „**freies**“ 3-MCPD (■ Abb. 11.35) bezeichnet, bei der Verarbeitung von Lebensmitteln aus natürlichen Inhaltsstoffen (säurekatalysierte Hydrolyse von Pflanzenproteinen) gebildet wird und somit, ähnlich wie Acrylamid, zur Gruppe der Prozesskontaminanten bzw. der sog. **foodborne toxicants** gehört. Erst 1978 wurde das Vorkommen von Chlorpropanolen, und so auch 3-MCPD, in Proteinhydrolysaten, wie Sojasoßen, Würzen, Brühen etc. nachgewiesen. Durch technologische Maßnahmen, wie enzymatischer anstelle von saurer Hydrolyse, konnten die 3-MCPD-Gehalte in Soja und Würzsoßen entscheidend gesenkt werden.

3-MCPD gilt als Leitsubstanz für die sog. Chlorpropanole. Durch verbesserte Analysemethoden kann jetzt auch 2-MCPD (■ Abb. 11.35) nachgewiesen werden.

In **Brot** kommt 3-MCPD vor allem in der Kruste vor. Die Gehalte korrelieren deutlich mit dem jeweiligen Bräunungsgrad. In Toastbrot ist zwar – genau wie bei Brot – ein Anstieg der 3-MCPD-Gehalte mit zunehmender Bräune festzustellen, jedoch sind die Gehalte bei Toastbrot

Abb. 11.34 Mögliche Bildungswege von Furan in erhitzten Lebensmitteln. (Quelle: Perez Locan und Yaylayan 2004)





■ Abb. 11.35 2-MCPD, 3-MCPD und seine Ester

und insbesondere bei Vollkorntoastbrot insgesamt deutlich höher (Gehalte zwischen $< 50 \mu\text{g/kg}$ in leicht gebräuntem Toastbrot und $> 500 \mu\text{g/kg}$ in der stark gebräunten Brotkruste).

Während die Problematik der wasserlöslichen Verbindung bereits hinlänglich bekannt war, wurde Ende 2007 erstmalig eine andere, gebundene „Form“ von 3-MCPD – nämlich die fettlöslichen (lipophilen) sog. **3-MCPD-Fettsäureester (3-MCPD-FE)** in einigen raffinierten **Speiseölen/Speisefetten** und damit hergestellten Lebensmitteln nachgewiesen. 3-MCPD-FE entstehen bei der Bearbeitung von Ölen/Fetten unter hohen Temperaturen vornehmlich beim **Raffinationsprozess**. Sie kommen daher in allen bei hohen Temperaturen raffinierten (desodorierten) pflanzlichen Fetten und Ölen vor. In nativen Ölen und auch in tierischen Fetten können sie hingegen im Allgemeinen nicht nachgewiesen werden. Auch Kakaobutter ist frei von 3-MCPD-FE, da diese, wenn überhaupt, sehr schonend desodoriert wird.

3-MCPD ist in Reinform von blassgelber, flüssiger Konsistenz, besitzt einen Schmelzpunkt von 213°C , eine Dichte von $1,321 \text{ g/L}$ und löst sich in Wasser und Alkohol. 3-MCPD-FE sind dagegen wasserunlösliche, lipophile Verbindungen. Bei den Mono- und Di-Fettsäuren des 3-Monochlorpropan-1,2-diols handelt es sich um chirale Verbindungen.

Vielzahl von 3-MCPD-Fettsäureestern

In Abhängigkeit der betrachteten Fettsäurereste ergibt sich eine Vielzahl von **stereoisomeren Kongeneren**, die sich nach folgender Formel berechnen lassen:

$$x = 6 \cdot n + 4 \cdot \sum_{i=1}^n (i - 1)$$

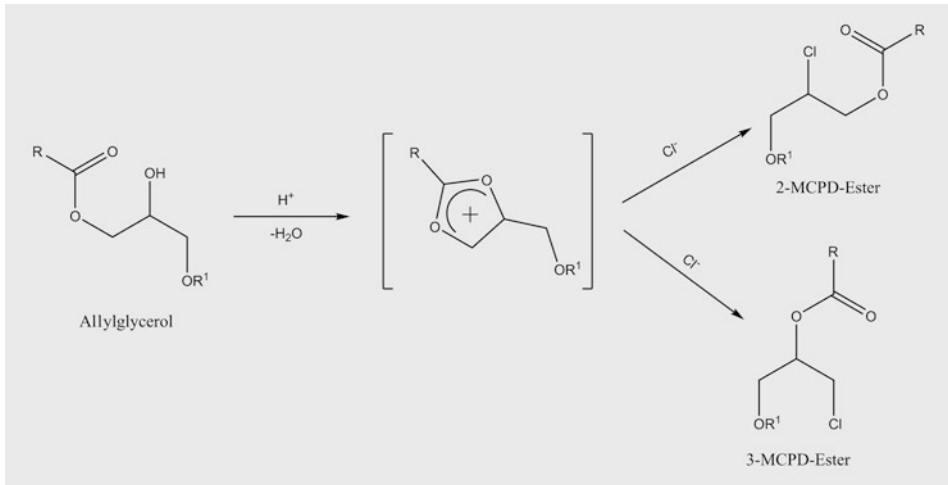
x = Anzahl der Kongenere (Anzahl der verschiedenen 3-MCPD-Ester-Spezies)

n = Anzahl der betrachteten Fettsäurereste

Kongenere

Unter **Kongeneren** (engl. congeners) werden chemische Verbindungen verstanden, die aufgrund ihres Ursprungs oder ihrer Struktur untereinander in Beziehung stehen. Kongenere sind nicht obligatorisch auch Isomere.

Über den genauen Bildungsmechanismus von 3-MCPD-Estern herrschte lange Zeit Unklarheit. Anhand von Modellversuchen konnte zwischenzeitlich gezeigt werden, dass 3-MCPD-Mo-



■ Abb. 11.36 Möglicher Bildungsmechanismus von 2- und 3-MCPD-Estern. (Quelle: Hamlet und Sadd 2004)

no-FE aus Acylglycerinen oder Glycerin nach Reaktion mit natürlich vorkommendem Chlorverbindungsstufen oder zugefügten Chloridionen unter Hitzeeinwirkung (ca. $> 200^\circ C$) gebildet werden können (siehe hierzu den möglichen Bildungsmechanismus in ■ Abb. 11.36). Es wird angenommen, dass die Triglyceride mit „HCl“ unter Protonierung reagieren und die Elimination des Fettsäureesters zu den Estern erfolgt (■ Abb. 11.37). Größere Mengen dieser 3-MCPD-FE wurden insbesondere in desodorierten und raffinierten Fetten und Ölen nachgewiesen (bis zu ca. $7.000 \mu g/kg$ in **Margarine**, in Brat- und Frittierfetten sogar bis ca. $11.000 \mu g/kg$, aber auch in **Getreideerzeugnissen** konnten positive Gehalte an 3-MCPD-FE bestimmt werden (bis ca. $500 \mu g/kg$ in **Brotkrusten**). Eine Korrelation zwischen 3-MCPD-Gehalten in freier und gebundener Form bei **Backwaren** ist bislang nicht belegt. In neuesten Studien konnte aber nachgewiesen werden, dass beim üblichen Frittierprozess der Kartoffelchipsherstellung (ca. $170^\circ C$) bei Verwendung von sog. **HOSO-Ölen (High Oleic Sunflower Oils)** keine 3-MCPD- und Glycidyl-Ester (gemessen im untersten mg/kg -Bereich) gebildet werden (Dingel, Matissek (2015)).

Neben 3-MCPD-FE sind in desodorierten/raffinierten Fetten und Ölen in der Folge auch **2-MCPD-Fettsäureester** und **Glycidyl-Fettsäureester** gefunden worden. Wie auch die Fettsäureester des MCPD werden die Glycidyl-Ester bei der Desodorierung der Fette/Öle gebildet. Jedoch werden Glycidyl-Ester bei Temperaturen oberhalb von $230^\circ C$ aber nicht aus Triglyceriden, sondern aus Diacylglycerolen (Diglyceriden) und Monoacylglycerolen (Monoglyceriden) gebildet (■ Abb. 11.38). Es existiert die Vorstellung, dass die Bildung über Di- bzw. Monoglyceride bei Temperaturen über $230^\circ C$ erfolgt. Die Bildung des Epoxidringes basiert auf einer Protonierung der Carboxyl-Gruppe und anschließender nucleophiler Reaktion der Alkoholat-Gruppe.

Die seit kurzer Zeit aufgeklärten Bildungsmechanismen von MCPD-Estern und Glycidyl-Estern zeigen, dass es sich um zwei unterschiedliche Prozesskontaminanten handelt, die zusammen auftreten. Hohe Gehalte an Glycidyl-Estern wurden vor allem in raffinierten Palmölen und auch in Lebensmitteln, deren Fettanteil relevante Palmölmengen enthielt, gefunden.

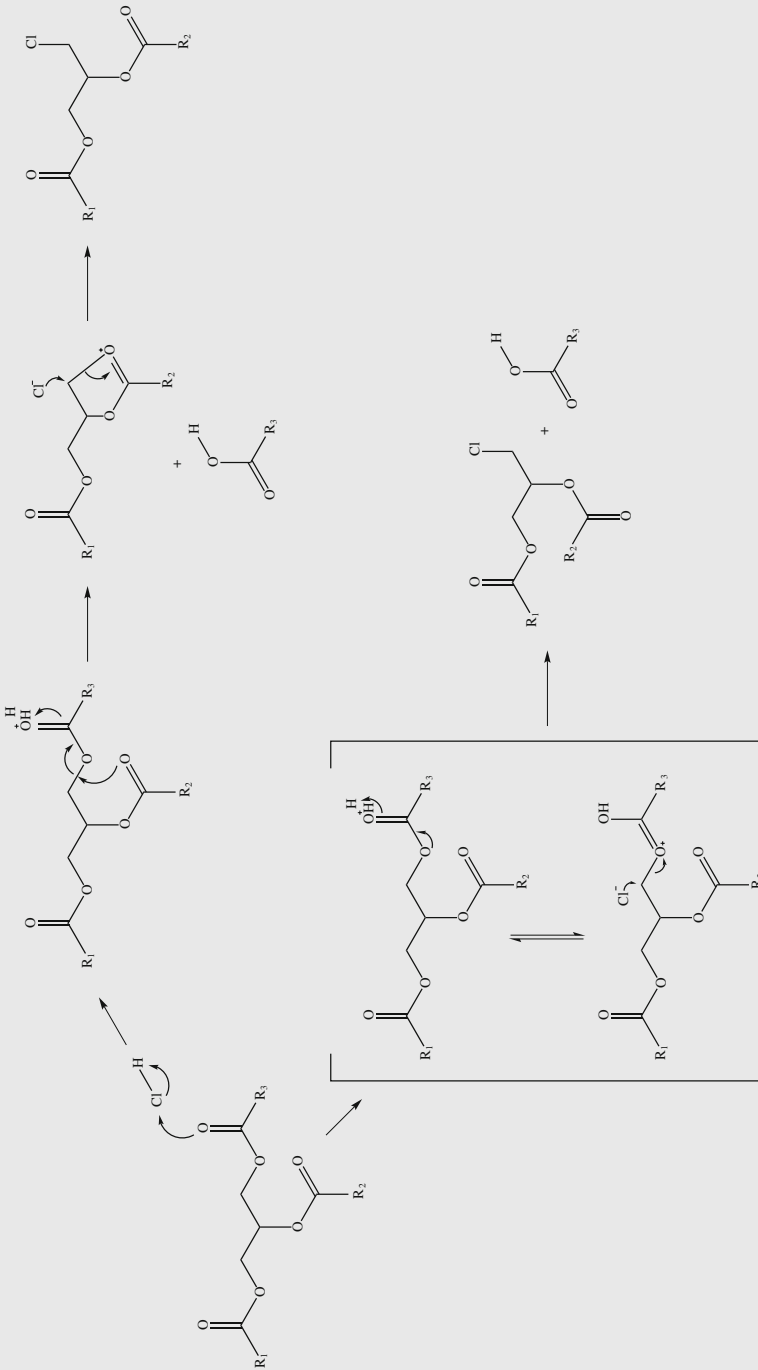
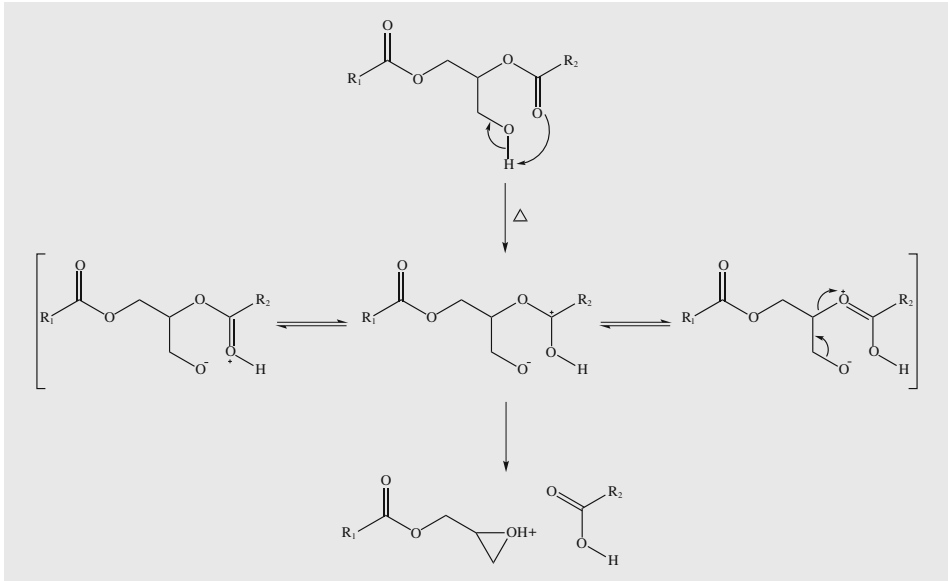
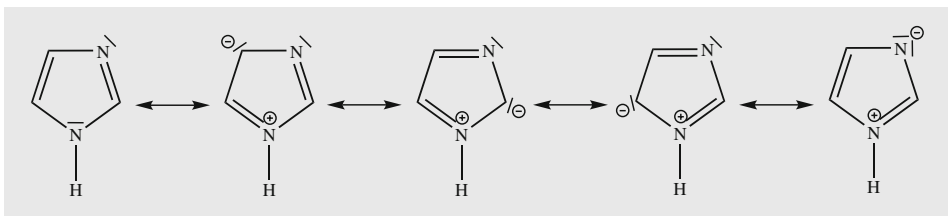


Abb. 11.37 Bildungsmechanismus von 3-MCPD-Mono- und -Diestern bei Temperaturen über 200°C aus Triglyceriden bei Anwesenheit von Salzsäure. (Quelle: Destailats et al. 2012)



■ **Abb. 11.38** Bildungsmechanismus von Glycidyl-Estern aus Diglyceriden bei hohen Temperaturen. (Quelle: Destaillets et al. [2012](#))



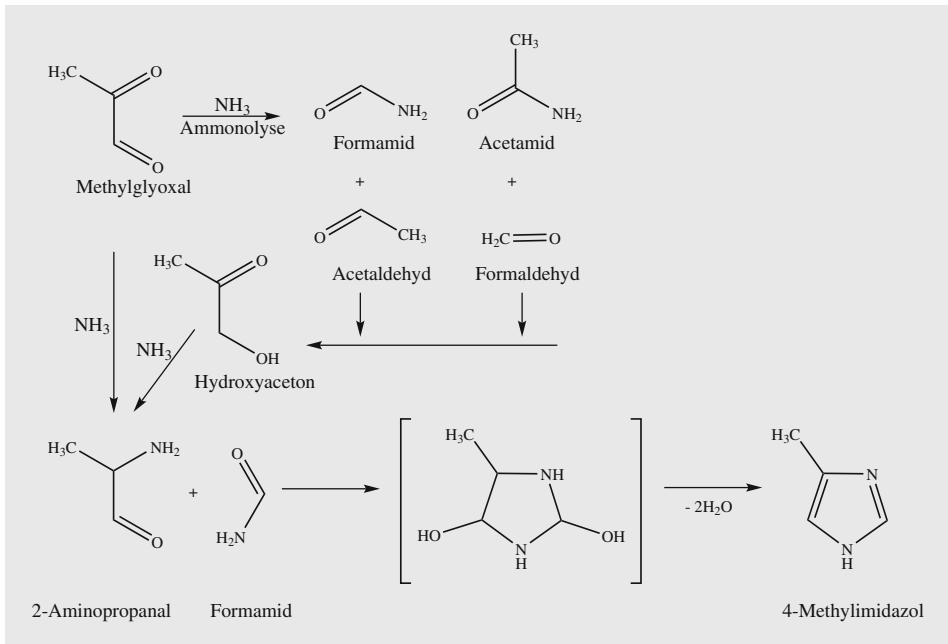
■ **Abb. 11.39** Mesomeriestabilisierung des Imidazols

11.5.6 Imidazole

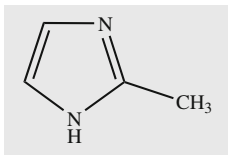
Imidazole sind heterocyclische, organische Verbindungen, die aromatische, polare und amphotere Eigenschaften aufweisen und sich von Imidazol ableiten (■ [Abb. 11.39](#)).

In der Natur gibt es eine Fülle von Substanzen, die Imidazol-Strukturen aufweisen, wie Purine, Histidin, Histamin, Xanthine etc. Die Imidazole **2-Methylimidazol (2-MEI)**, **4-Methylimidazol (4-MEI)** und **2-Acetyl-tetrahydroxyimidazol (THI)** aber sind Prozesskontaminanten, die bei der Herstellung sowie bei Verarbeitungsprozessen von Lebensmitteln aus deren Inhaltsstoffen im Rahmen der Maillard-Reaktion von reduzierenden Zuckern mit Aminoverbindungen entstehen können.

In Modellversuchen konnte nachgewiesen werden, dass 4-MEI aus dem Glucoseabbauprodukt **Methylglyoxal** gebildet wird. Methylglyoxal bildet unter Einwirkung von Ammoniak Formamid und Acetaldehyd bzw. Acetamid und Formaldehyd (■ [Abb. 11.40](#)). Durch den Strecker-Abbau im Rahmen der Maillard-Reaktion wird aus Methylglyoxal und der Aminosäure Alanin 2-Aminopropanal gebildet. Durch zweifache Wasserabspaltung kann dann aus Aminoopropanal und Formamid 4-MEI entstehen (■ [Abb. 11.40](#)).



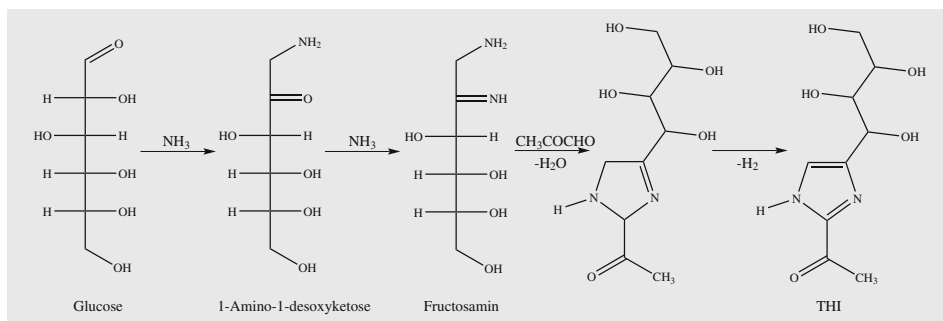
■ **Abb. 11.40** Bildungsmechanismus von 4-MEI. (nach Moon und Shibamoto 2012)



■ **Abb. 11.41** 2-MEI

In Tierversuchen konnte gezeigt werden, dass **4-MEI** cancerogene und weitere toxische Eigenschaften besitzt. Die EFSA hat 2011 einen No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) von 80 mg/kg KG·d für den Menschen festgelegt. Vom Internationalen Krebsforschungszentrum IARC (International Research on Cancer) wurde 4-MEI in 2011 Gruppe 2B als „möglicherweise krebserregend für den Menschen“ eingestuft. Die kalifornische Behörde für Umwelt, Gesundheit und Risikobewertung (The Office of Environmental Health Hazard Assessment, OEHHA) hat 4-MEI im Januar 2011 als cancerogen eingestuft und einen Gehalt an 4-MEI in Höhe von 29 µg/Person·d festgelegt, für den bei einer täglichen Aufnahme kein Risiko besteht (No Significant Risk Level, NSRL). Der NOAEL-Wert gibt die höchste Dosis an, die ohne erkennbare schädliche Einflüsse auf den Körper, seine Organe, seine Funktion, sein Wachstum oder seine Lebensdauer aufgenommen werden kann.

Das Vorhandensein von 4-MEI als Maillard-Reaktionsprodukt wird hauptsächlich für Zuckerkulör, aber auch für Lebensmittel, die diese enthalten, beschrieben. In Ammoniak-Zuckerkulör werden Gehalte zwischen 7,5 und 212 mg/kg angegeben. In mit Zuckerkulör gefärbten Erfrischungsgetränken konnte 4-MEI bis zu Konzentrationen von 0,30–0,36 µg/mL nachgewiesen werden. Auch in Produkten wie Röstkaffee, Lakritz und Sojasoße (kulörfrei) wurden Spurengehalte an 4-MEI beschrieben.



■ Abb. 11.42 Bildungsmechanismus von THI. (nach Kröplien und Rosdorfer 1985)

2-MEI (■ Abb. 11.41) hat als Prozesskontaminante bei Lebensmitteln weniger Bedeutung, da es wohl nur in geringer Menge gebildet wird und praktisch nicht nachweisbar ist. In Lebensmitteln kann 2-MEI durch eine Cyclokondensation von Aldehyden mit Ammoniak und Methylglyoxal als Prozesskontaminante gebildet werden oder auch durch Kochen in Anwesenheit von Ammoniumhydroxid, Glycin und Mononatriumglutamat. Nach einer zweijährigen Studie bedingt 2-MEI bei Mäusen und Ratten eine erhöhte Rate an Schilddrüsen- und Leberkrebs. 2011 wurde 2-MEI von der IARC als „möglicherweise krebserregend für den Menschen“ (Gruppe 2B) eingestuft. Abgesehen von dieser Einstufung, sind jedoch keine weiteren rechtlichen Regelungen oder Grenzwerte für 2-MEI in Lebensmitteln festgelegt worden.

Die **THI**-Bildung ist in ■ Abb. 11.42 dargestellt. In Anwesenheit von ammoniumhaltigen Verbindungen reagieren reduzierende Zucker, wie z. B. Glucose, zu den in der Maillard-Reaktion typischen sog. Amadori-Verbindungen (1-Amino-1-Desoxy-Glucose). Dieses Amadori-Produkt reagiert im weiteren zu einer Imino-Aminfructose und bildet mit Methylglyoxal (■ Abb. 7.18) nach Reduktion THI (■ Abb. 11.42).

In verschiedenen Studien mit Ratten und Mäusen wurde die immunsuppressive Wirkung von THI nachgewiesen. Für diese Effekte wurde von der EFSA 2011 ein NOAEL von 120–400 µg/kg KG für den Menschen festgelegt. Cancerogene Effekte sind bei THI nicht bekannt.

THI kommt überwiegend in Zuckerkulören sowie in mit diesen gefärbten Lebensmitteln vor. In Ammoniak-Zuckerkulör wurden Gehalte bis zu 47 mg THI/kg beschrieben, in dunklem Bier Werte von 3–13 ng/mL und in Röstkaffee 0,002–0,07 µg/g. Auch in Lakritz wurden Spurengehalte nachgewiesen.

Zu Höchstgehalten für 4-MEI und THI in Zuckerkulören im Rahmen der Reinheitsanforderungen für Zusatzstoffe ► Abschn. 10.10.

11.5.7 Hydroxymethylfurfural (HMF), Chlorhydroxyfurfural (CMF)

HMF (5-Hydroxymethyl-2-furfural), Formel ► Abschn. 7.3.1) ist eine Aldehyd- und Furanverbindung, die in vielen kohlenhydrathaltigen Lebensmitteln während einer thermischer Behandlung – also auch bei der Zubereitung im Haushalt durch Kochen, Braten oder Backen – entsteht. Die Bildung findet entweder über eine Dehydratisierung von Hexosen (Monosaccharide mit sechs Kohlenstoffatomen, z. B. Glucose, Fructose u. a.) im Säuren statt oder kann – genau wie bei der bekannten Prozesskontaminante Acrylamid – im Verlauf der Maillard-Reaktion erfol-

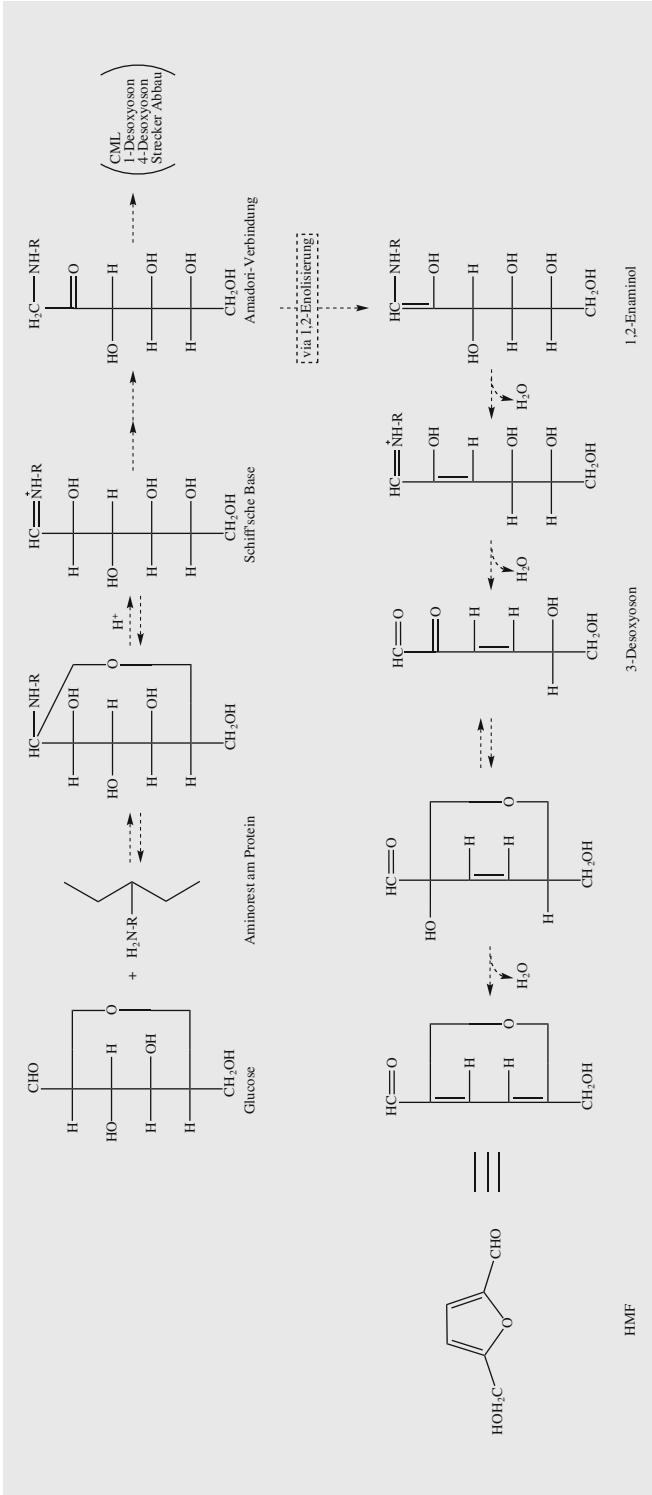
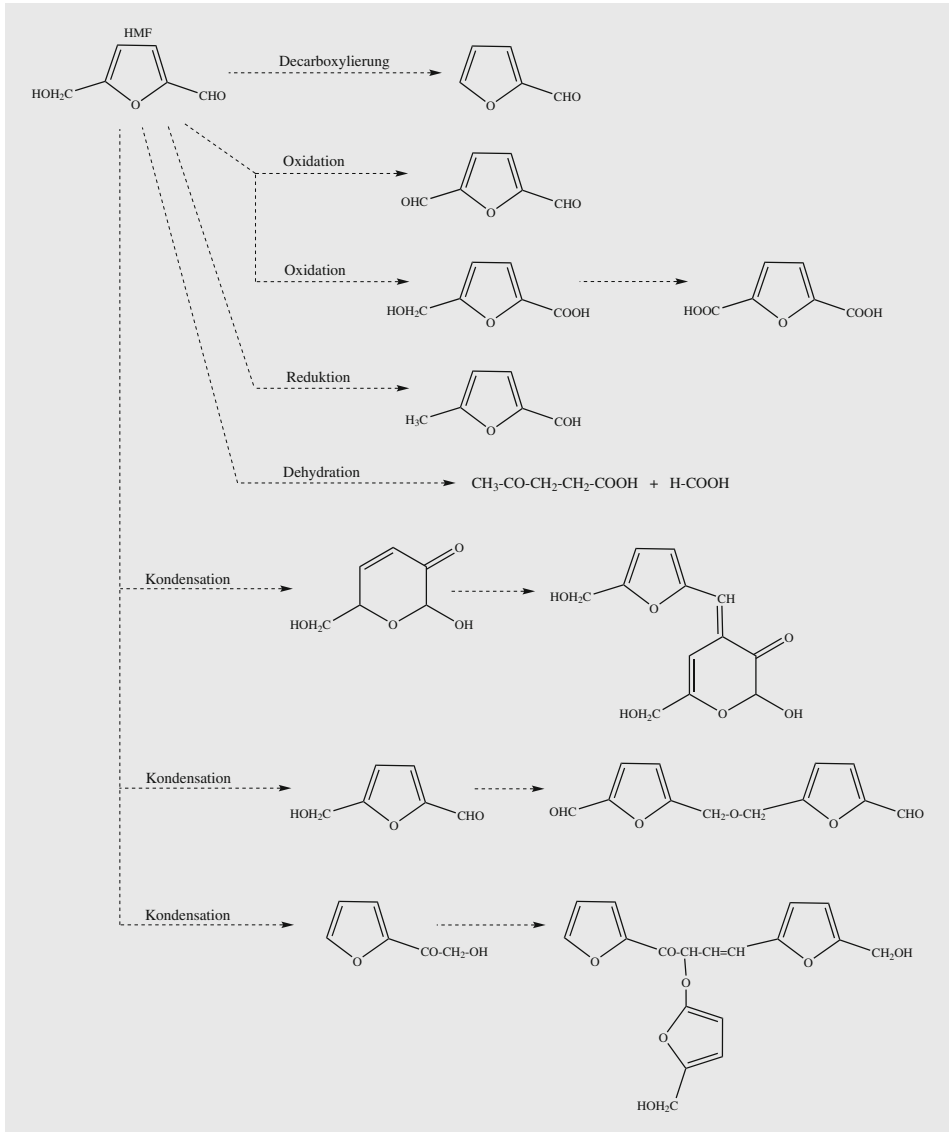


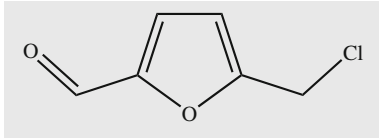
Abb. 11.43 Hauptbildungswege von HMF bei der Erhitzung von Lebensmitteln. CML Carboxymethyllysin sowie Strecker-Abbau (► Abschn. 7.5) (nach Morales 2009)



■ Abb. 11.44 Abbaurouten von HMF. (nach Morales 2009)

gen. Neben der Temperatur haben die Parameter pH-Wert und Wasseraktivität dabei einen Einfluss auf die Reaktion. Eine Übersicht über die Hauptbildungswege in Lebensmitteln gibt ■ Abb. 11.43 (vgl. auch ► Abschn. 7.3.1). Mögliche Abbaurouten für HMF in Lebensmitteln sind in ■ Abb. 11.44 zusammengestellt.

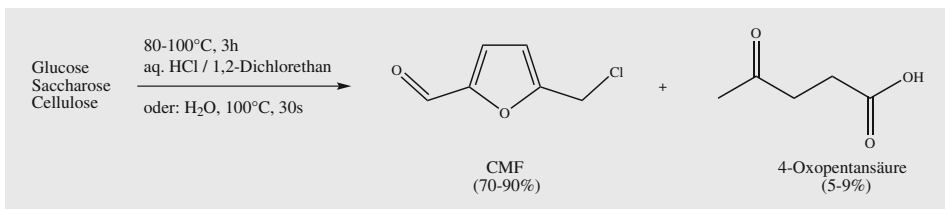
HMF ist in einer Vielzahl von Lebensmitteln wie Honig, Fruchtsäften, Kaffee, Gebäck und Karamell, aber auch in hitzebehandelter Milch und in alkoholischen Getränken nachweisbar (siehe ■ Tab. 7.1). In Brot liegen die gefundenen Gehalte beispielsweise zwischen 3 mg/kg und 220 mg/kg. Ein besonderes Augenmerk liegt auf Trockenpflaumensäften, die mit bis zu 2.850 mg/L außergewöhnlich hohe HMF-Gehalte aufweisen können.



■ Abb. 11.45 CMF

■ Tab. 11.8 Chemische Merkmale von CMF

CAS-Nr.	1.628-88-7
Summenformel	$C_6H_5O_2Cl$
Molekulare Masse	144,56 g/mol



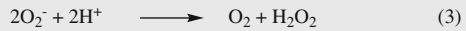
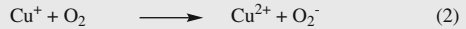
■ Abb. 11.46 Bildungsmechanismus (Synthese) von CMF. (Quelle: Mascal und Nikitin 2010)

Nach einer Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 2011 bestehen bei der derzeitigen Aufnahmesituation von HMF keine oder nur geringe Risiken. Die akute Toxizität von HMF ist als sehr gering einzustufen. In Studien zur Cancerogenität wurden bei einer Aufnahmemenge von 80–100 mg/kg KG·d keine Veränderungen festgestellt. Verschiedene Verzehrstudien geben eine geschätzte Aufnahmemenge an HMF von 4–30 mg/Tag an, wobei diese stark von den jeweiligen Ernährungsgewohnheiten abhängt. Demnach liegt bei der gegebenen Exposition noch ein ausreichend großer Sicherheitsabstand vor. Es ist bekannt, dass nicht HMF selbst, sondern sein Metabolit SMF (5-Sulfooxymethylfurfural) ein mutagenes Potential besitzt. Ob dieser Metabolit im menschlichen Körper gebildet werden kann, ist bisher nicht belegt. Die Cancerogenität wird daher als nicht erkennbar oder gering eingestuft. Dieses Ergebnis wird jedoch dadurch eingeschränkt, dass die Zahl der Studien bisher limitiert ist, sodass die Daten für die Festlegung eines ADI-Wertes noch zu unsicher sind. Zudem liegen noch keine Untersuchungen zu reproduktionstoxischen Effekten vor.

5-Chlormethyl-2-furfural (CMF) ist eine chlorhaltige Verbindung der chemischen Gruppe der Furanverbindungen (■ Abb. 11.45). Wichtige chemische Eigenschaften sind in ■ Tab. 11.8 aufgeführt.

CMF bildet sich leicht *in vitro* durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Zucker, wie z. B. Glucose oder Saccharose, Cellulose oder cellulosereiche Biomasse (■ Abb. 11.46). CMF wird als chlorierte Maillard-Verbindung in der Literatur ohne weitere Angaben und Kommentierung erwähnt; eine Bildung von CMF in Lebensmitteln oder während der Lebensmittelherstellung ist jedoch bisher nicht bekannt. Eine solche ist auch sehr unwahrscheinlich, da CMF sehr leicht zu HMF und 4-Oxopentansäure (■ Abb. 11.46) hydrolysiert und Lebensmittel im Allgemeinen Wasser enthalten oder im Herstellprozess oder bei der Gewinnung mit Wasser in Berührung kommen. In Anwesenheit von Ethanol erfolgt innerhalb von Sekunden die Umsetzung zu 5-(Ethoxymethyl)-2-furfural.

■ **Abb. 11.47** Entstehung eines Hydroxyl-Radikals durch Übergangsmetall-katalysierte Reduktion von O_2 und H_2O_2 durch Ascorbinsäure. (Quelle: ACS 1993)



Da CMF im Tierversuch an Mäusen eine verstärkte Hautkrebsaktivität und nach Injektion (in Dimethylsulfoxid gelöst) eine starke Lebercancerogenität zeigt, wäre ein Vorkommen in Lebensmitteln sehr unerwünscht. In einer großangelegten Studie zu möglichen Vorkommen von CMF als Prozesskontaminante in ammoniumchloridhaltigen Lebensmitteln (Lakritz) wurden daher umfangreiche Untersuchungen mittels GC-MS vorgenommen. Bei einer Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/kg konnte kein CMF nachgewiesen werden (Dingel, Elsinghorst, Matissek (2015)).

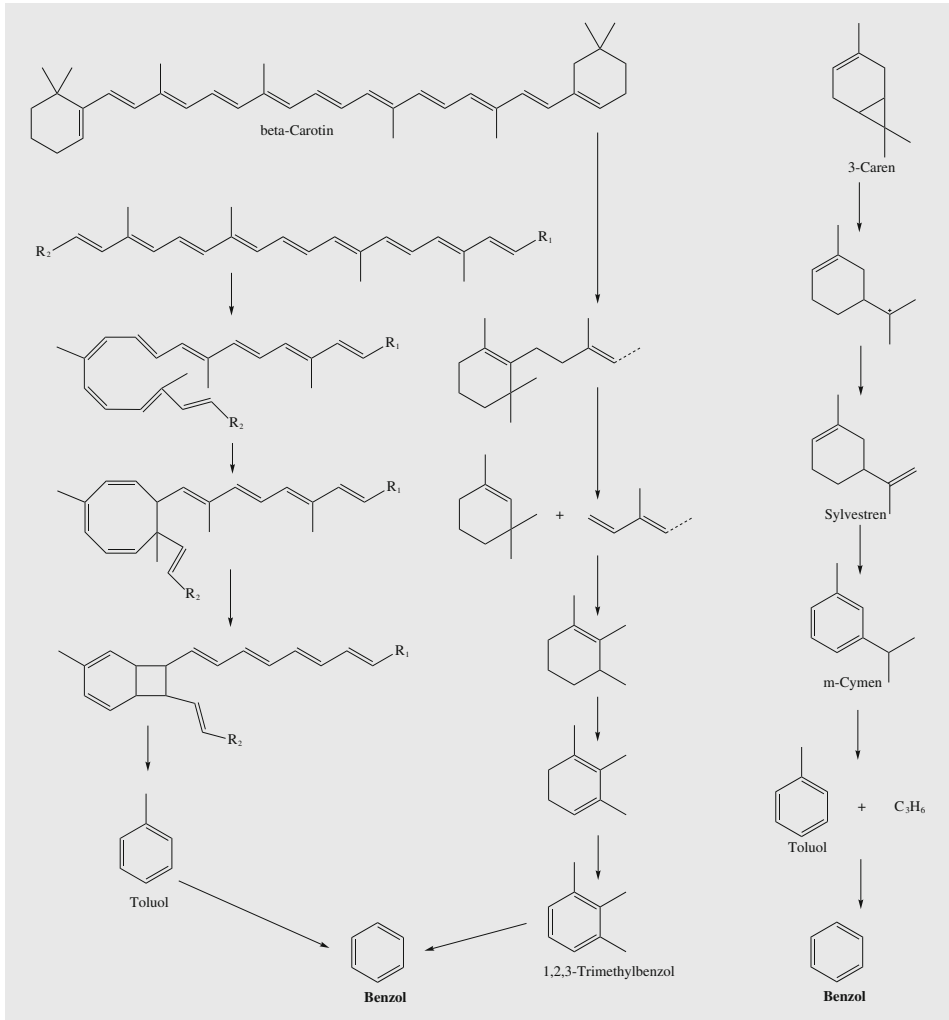
11.5.8 Benzol

Über die Umwelt oder durch Lösemittel (evtl. über einen Gasphasentransfer) kann eine Kontamination von Lebensmitteln mit **Benzol** erfolgen. Es gibt aber auch Fälle, wo Benzol als **Prozesskontaminante** betrachtet werden muss. So sind in letzter Zeit mehrfach Befunde von Benzolspuren in Lebensmitteln (insb. alkoholfreien Erfrischungsgetränken) und Aromen bzw. damit aromatisierten Wässern beschrieben worden. Als **Precursor** wird einerseits der Zusatzstoff Benzoessäure angesehen, andererseits gelten natürliche Karotteninhaltsstoffe als Vorläuferstufen; neuerdings werden aber auch benzaldehydhaltige Aromen (genauer: Benzaldehyd) als Benzollieferanten näher untersucht.

Es wird angenommen, dass eine (Teil-) Decarboxylierung von Benzoessäure unter Bedingungen, wie sie durchaus in Lebensmitteln anzutreffen sind, erfolgen kann. So ist in vielen Lebensmitteln Ascorbinsäure natürlicherweise enthalten oder als Vitaminquelle, Stabilisator bzw. Antioxidationsmittel zugesetzt. Übergangsmetalle, z. B. Cu(II) und Fe(II), in den Lebensmitteln sind in der Lage, die Reduktion von O_2 und H_2O_2 durch Ascorbinsäure zu katalysieren, so dass es zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen kommt (■ Abb. 11.47). Die gebildeten Hydroxyl-Radikale können die in Lebensmitteln enthaltene Benzoessäure angreifen und dabei Benzol freisetzen (Mathews und Sangster 1965). Es scheint, dass die Kombination von Ascorbinsäure und einem Übergangsmetall-Ion der wichtigste Faktor für die Benzolbildung in (flüssigen) Lebensmitteln ist (Medeiros Vinci et al. (2011)).

Auch in Karottensäften, vor allem in solchen für Säuglinge und Kleinkinder, konnten Werte für Benzol im unteren $\mu\text{g/kg}$ -Bereich ermittelt werden (in Karottensäften für Erwachsene durchschnittlich 0,52 $\mu\text{g/L}$, in Karottensäften für Säuglinge und Kleinkinder im Durchschnitt 1,86 $\mu\text{g/L}$). Hierbei ist die Bildung von Benzol allerdings durch thermische Zersetzung von verschiedenen in den Karotten enthaltenen Vorstufen (z. B. β -Carotin, Phenylalanin und bestimmten Terpenen wie Limonen) während der Sterilisation anzunehmen. Eine Bestätigung der Mechanismen in der Lebensmittelmatrix muss noch erfolgen. In ■ Abb. 11.48 ist der theoretische Bildungsmechanismus von Benzol aus den natürlichen Inhaltsstoffen der Karotte, β -Carotin und 3-Caren, dargestellt.

Der Aromastoff **Benzaldehyd**, der auf europäischer Ebene für alle Lebensmittelkategorien zugelassen wurde, stellt eine wichtige Komponente in Kirsch- und Bittermandelaromen dar. Natürlicherweise kommt Benzaldehyd allerdings nicht nur in Kirschen und Bittermandeln

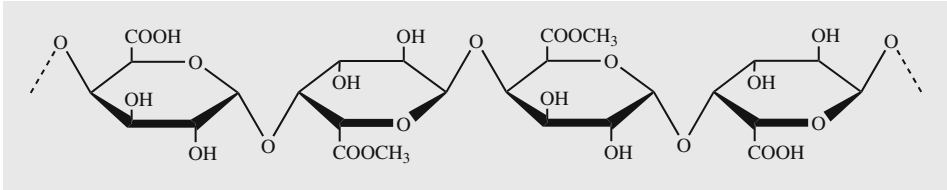


■ **Abb. 11.48** Theoretische Mechanismen für die Bildung von Benzol aus β -Carotin und dem Monoterpen 3-Caren im Modellsystem. (Quelle: Mamedaliev und Mamedaliev 1956)

vor, sondern lässt sich vor allem auch in den Samen anderer Steinobstarten wie Aprikosen und Pfirsichen finden. Dort ist Benzaldehyd Bestandteil des cyanogenen Glykosids **Amygdalin**, liegt also in gebundener Form vor. Ob diesbezüglich eine Bildung von Benzol in Lebensmitteln möglich ist, ist zurzeit Gegenstand von Forschungsarbeiten.

11.5.9 Methanol

Methanol ist in Esterform in Pektinen gebunden (s. ► Abschn. 7.7.11) und kann durch die Aktivität von Esterasen (► Abschn. 5.6.3.1) wieder abgespalten werden (■ Abb. 11.49). Methanol kann daher als Prozesskontaminante in pektinhaltigen natürlichen Früchten, Gemüse



■ Abb. 11.49 Ausschnitt eines Pektinmoleküls mit Methylestergruppen

■ Tab. 11.9 Methanolgehalte in Fruchtsäften und Nektaren

Fruchtsaft	Methanolgehalt (mg/L)
Naturrüber Apfelsaft (100 %)	41,3
Klarer Apfelsaft (100 %)	46,4
Apfelsaft aus Konzentrat (100 %)	58,1
Naturrüber Birnensaft (100 %)	96,4
Klarer Birnensaft (100 %)	16,2
Birnennektar mit Fruchtfleisch (30–50 %)	322,4
Quittennektar (50–85 %)	18,5
Traubensaft (100 %)	69,5
Kirschnektar (45–60 %)	105,9
Schwarze Johannisbeer Nektar (25–35 %)	224,8
Holunderbeersaft (100 %)	380,0
Orangensaft aus Konzentrat (100 %)	104,6
Multivitaminsaft (100 %)	97,9

und Erzeugnissen daraus auftreten. Methanol wird nach neuen Untersuchungen als potenziell reproduktionstoxisch eingestuft.

Die Methanolgehalte verschiedener handelsüblicher Fruchtsäfte und -nektare sind in ■ Tab. 11.9 zusammengestellt.

Das in Pektinen gebundene Methanol kann auch im menschlichen Darmtrakt durch Mikroorganismen freigesetzt werden. Die natürliche endogene Bildung von Methanol liegt nach Lindinger et al. (1997) bei 0,3–0,6 g/d.

11.5.10 Mutagene aus Protein

Seit Bekanntwerden des **Ames-Tests** wurden zahlreiche Lebensmittel auf mögliche Mutagenität untersucht. Seither ist bekannt, dass Röstkaffee, Fleischextrakt, Brot, gebratenes Fleisch usw. mutagen sind. Diese Ergebnisse sind allerdings solange mit Reserve zu betrachten, als die mutagenen Inhaltsstoffe dieser Lebensmittel nicht beschrieben und charakterisiert sind. Darüber hinaus nimmt die Menschheit diese Lebensmittel zu sich, seit Feuer zur Lebensmitt zubereitung herangezogen wird.

Ames-Test

Nach Bruce Ames benanntes Testverfahren, um **mutagene Stoffe** zu identifizieren. Sogenannte Mangelmutanten-Bakterien werden dem potenziellen Mutagen ausgesetzt. Kommt es dabei zu einer Rückmutation, so wird diese sehr wahrscheinlich der Wirkung des getesteten Stoffes zugeschrieben und der Stoff wird als mutagen wirkend eingeordnet.

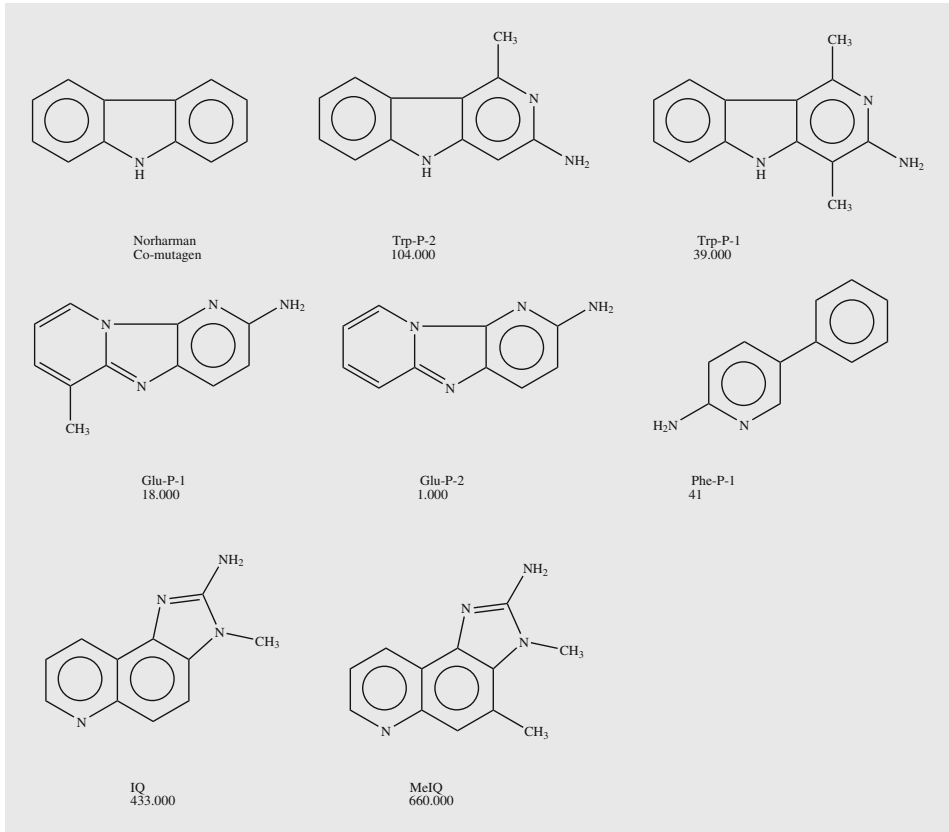
Auch Pflanzen entwickeln Mutagene. Hierzu gehört z. B. **Quercetin** (► Abschn. 6.4), ein **Flavonoid**, das als Farbstoff in Pflanzen weit verbreitet ist (z. B. Apfel, Birne, Johannisbeere). Hier liegt es glycosidisch gebunden vor und ist nicht mutagen. Nach Freisetzung entwickelt es hingegen mutagene Eigenschaften, die offenbar mit den Hydroxylgruppen an C-3 und C-5 und einer Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 zusammenhängen (■ Abb. 6.14). Die Mutagenitätswerte steigen übrigens stark an, wenn die Verbindungen einer metabolischen Aktivierung durch speziell hergestellte Leberhomogenate („S-9-Mix“) unterworfen wurden.

Um die hohe Magenkrebsanfälligkeit der Japaner zu erklären, hat das National Cancer Research Institute in Tokio eine Reihe von Versuchen mit gegrilltem Fisch und Fleisch durchgeführt. Aus der verkohlten Oberfläche konnten sie stark mutagene Extrakte gewinnen, so aus 190 g Beefsteak ein Produkt, dessen Mutagenität etwa 850 µg **Benzo[a]pyren** entsprach.

Gezielte Versuche ließen sehr bald erkennen, dass vor allem proteinhaltige Lebensmittel bei starker Erhitzung zur Bildung genotoxischer Stoffe neigen, während bei Temperaturen bis 100 °C nur niedrige Mutagenitätswerte gemessen wurden. Auch die Pyrolysate gewisser Aminosäuren waren mutagen. Aus ihnen konnten verschiedene Verbindungen mit teilweise erheblichen Mutagenitäten isoliert werden, so Trp-P-1 und -2 aus dem Pyrolysat von Tryptophan, Glu-P-1 und Glu-P-2 aus dem der Glutaminsäure, Lys-P-1 und Orn-P-1 aus denen des Lysins bzw. Ornithins (■ Abb. 11.50).

Aus Proteinpyrolysaten wurden zwei **Amino- α -carboline** erhalten. **Norharman** ist ein α -Carbolin, das im Zigarettenrauch nachgewiesen wurde. Es entsteht unter anderem bei Pyrolyse von Fructose-Tryptophan, das durch Umsetzung von Glucose mit Tryptophan und Amadori-Umlagerung des N-Glycosids gebildet wurde (► Abschn. 7.5). Die Zahlen unter den Formeln der ■ Abb. 11.50 geben die Revertanten pro µg Substanz im Ames-Test an und sind damit ein Maß für die Mutagenität der Verbindung. Auch bei der Untersuchung von gegrilltem Fisch, der in Japan häufig und gern gegessen wird, wurden sehr hohe Mutagenitäten festgestellt, die indes nur zu 5–10 % durch die o. a. Verbindungen erklärbar waren. Sie wurden verursacht durch zwei **Imidazolylocholine** (**IQ** und **MeIQ**), die auch im gegrillten und gebratenen Fleisch sowie in Fleischextrakt nachgewiesen wurden. Diese Verbindungen werden offensichtlich bei der Umsetzung von Kohlenhydraten mit Glycin bzw. Alanin und Kreatinin unter den Bedingungen der Maillard-Reaktion gebildet. Hier wurden zusätzlich ein **Imidazolylochinoxalin** und sein Methylhomologes nachgewiesen (■ Abb. 11.51).

Ihre Konzentrationen wurden in **Fleischextrakt** anhand der spezifischen Mutagenitäten bestimmt, sie betragen jeweils zwischen 3–34 µg/kg, doch wurden auch stark abweichende Daten registriert. Diese Verbindungen sind wohl die z. Zt. stärksten bekannten natürlichen Mutagene. Die genannten Verbindungen sind erst nach Aktivierung mutagen, wobei sich Cytochromoxidase P448 als am wirkungsvollsten erwies. Die **Imidazolylocholine** besitzen einen planaren Molekülbau; die Amino- und Methylgruppen sind coplanar angeordnet. Da NMR-Daten keine Anisotropie erkennen ließen, wird gefolgert, dass eine eventuell zu diskutierende, spezielle Anordnung der Methylgruppe für die Mutagenität nicht wesentlich ist.

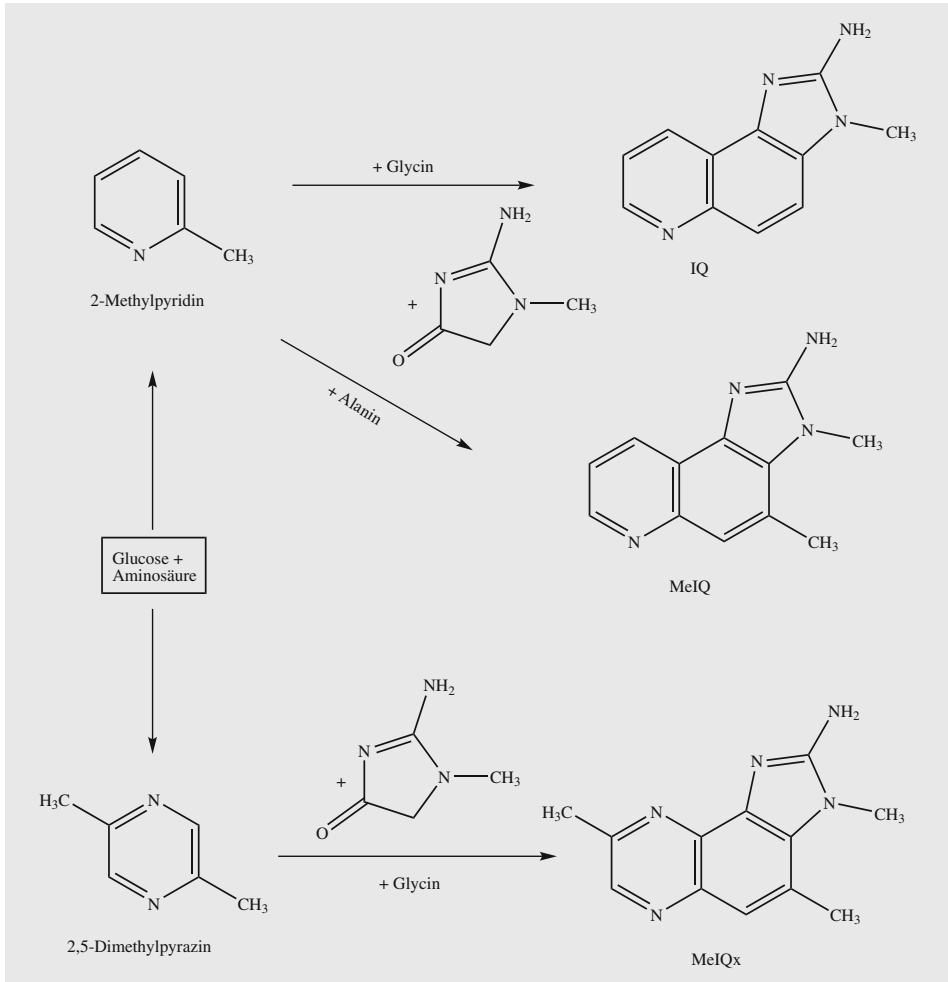


■ **Abb. 11.50** Aus der Pyrolyse von Aminosäuren bzw. ihrer Verbindungen gebildete Mutagene. (Die Zahlen geben die Revertantenrate pro μg Substanz an)

Vielmehr lässt sich an den in ■ **Abb. 11.51** dargestellten Verbindungen und ihren spezifischen Mutagenitäten ablesen, dass die Position des Ringstickstoffatoms wichtig ist. Zusätzliche Methylierung blockiert die Aktivität nicht, im Gegenteil, sie kann bei richtiger Anordnung die Mutagenitäten noch erhöhen.

Aus **Trp-P-2** wurden nach Inkubieren mit einer Mikrosomenfraktion vier Metabolite isoliert, von denen einer als das an der Aminogruppe oxidierte Produkt erkannt wurde. Heute wird angenommen, dass alle diese aus Proteinpyrolysaten isolierten Mutagene in Form ihrer Hydroxylamine genotoxische Eigenschaften entwickeln, die zu einer kovalenten Bindung zwischen dem Aminostickstoff und der Position 8 von Guanin führen (■ **Abb. 11.52**). Intermediär können die Hydroxylamine acyliert oder in die Sulfatester übergeführt werden.

Die mit *Salmonella typhimurium* S-98 gemessenen Mutagenitäten sind nicht in gleicher Reihenfolge auf Messungen mittels des Sister-Chromatid-Exchange-Tests, mit Säugetier-Zellkulturen oder Chromosomen-Aberrationen in menschlichen Lymphocyten übertragbar. So ergaben Tests mit IQ sehr viel weniger Chromatidaustausche als Trp-P-2, das andererseits an Lungenzellen des Chinesischen Hamsters weniger Chromosomenaberrationen erzeugte als Trp-P-1. Bezüglich möglicher Cancerogenität wurde gezeigt, dass Tryptophan und Glutaminsäurepyrolysate anaplastische Fibrosarkome mit preneoplastischen Läsionen in der Rattenleber

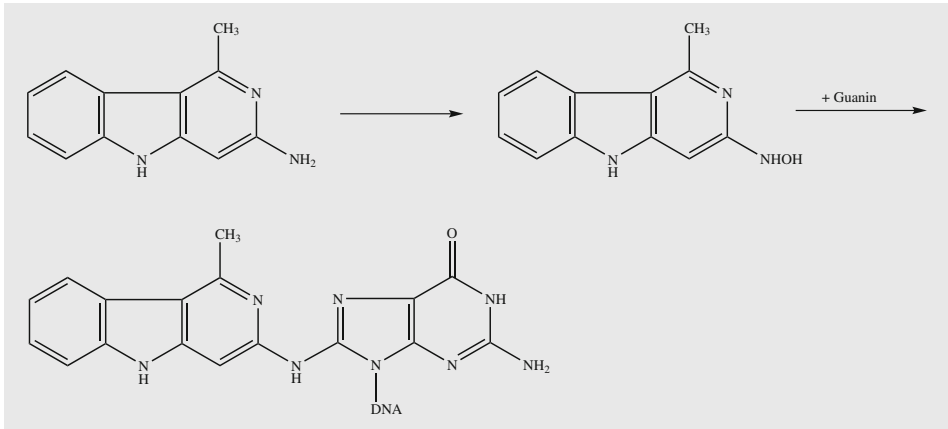


■ **Abb. 11.51** Mechanismus der Entstehung von Imidazolychinolinen und -chinoxalinen

erzeugen. Die Imidazolychinoline wurden lange als nicht cancerogen angesehen. In neuerer Zeit konnte im Mäuseversuch eine schwache Lebercancerogenität nachgewiesen werden.

11.5.11 Ethylcarbamat

In den letzten Jahren wurde wiederholt über das Vorkommen von **Ethylcarbamat (Ethylurethan)** vor allem in **Spirituosen** berichtet. Diese als krebserregend bekannte Verbindung war schon einige Jahre vorher als Nebenprodukt einer Konservierung von Obstsäften und Wein mit Pyrokohlensäuredimethylester (► Abschn. 10.2) interessant geworden. Da eine Behandlung von hochprozentigen, alkoholischen Getränken mit diesem Mittel keinen Sinn macht, mussten andere Ursachen für die Entstehung von Ethylcarbamat vorliegen. Hier half die Tatsache weiter, dass die höchsten Gehalte in **Steinobst-Branntweinen** beobachtet worden waren (■ Tab. 11.10) und ihre Mengen nach Lichteinwirkung sogar noch zunahmen. Daher wird angenommen, dass

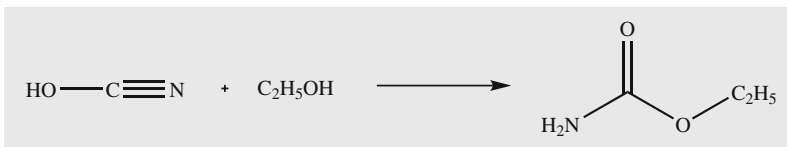


■ Abb. 11.52 Reaktion von Trp-P-2 mit einem Guaninrest aus DNA

■ Tab. 11.10 Ethylcarbamatgehalte in alkoholischen Getränken

Getränk	Ethylcarbamat (mg/L)
Kirschwasser	0,2–5,5
Zwetschenwasser	0,1–7,0
Mirabellenwasser	0,2–2,3
Rum	n.n.–0,06
Likör	n.n.–0,16
Sherrywein	0,02–0,07
Weißwein	n.n.–0,02
Rotwein	n.n.–0,05

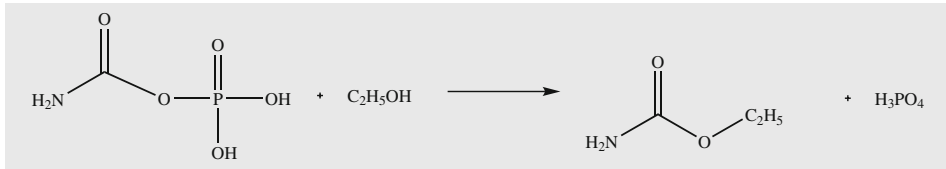
n.n. nicht nachweisbar (< 0,01 mg/L)
Quelle: Mildau et al. 1987



■ Abb. 11.53 Weiterer Bildungsweg von Ethylcarbamat

vor allem in Steinobst-Branntweinen nach Vermahlen der Steine durch Amygdalinspaltung (► Abschn. 11.2.1) freigesetzte **Blausäure** zu **Cyansäure** oxidiert wird und sich diese mit Ethanol zu Ethylcarbamat umsetzt (■ Abb. 11.53).

Eine andere Möglichkeit zu seiner Bildung ergibt sich aus der in ■ Abb. 11.54 dargestellten Reaktion von **Carbamoylphosphat** mit Ethanol während der Gärung. Daneben wurde auch schon vermutet, dass der in einigen Ländern als Gärungsbeschleuniger zugelassene Harnstoff als Ausgangsverbindung in Frage kommt.



■ Abb. 11.54 Reaktion von Carbamoylphosphat mit Ethanol

11.6 Umweltrelevante Kontaminanten in Lebensmitteln

11.6.1 Einführung

Durch die Industrialisierung ist der Mensch vor allem in zivilisationsnahen Gebieten einer erhöhten Exposition von Schadstoffen ausgesetzt. Nicht immer treten diese unmittelbar in Luft und Wasser auf, sondern häufig begleiten sie den Menschen auch in seinem häuslichen Umfeld. Das gilt z. B. für giftige Farbstoffe in Tapeten, Weichmacher in Wandfarben, für monomeres Vinylchlorid in Fußbodenbelägen und anderen PVC-Erzeugnissen, für Holzschutzanstriche oder auch ungeeignete Dekore auf Geschirr. Der Gesetzgeber trägt möglichen Gefährdungen dieser Art Rechnung durch die Einbeziehung sog. „Bedarfsgegenstände“ (Gegenstände des täglichen Lebens, mit denen der menschliche Körper in Berührung kommt, z. B. Hygienepapiere, Gummihandschuhe, Spielwaren, Scherzartikel) und der Kosmetika in den Verbraucherschutz. Dennoch dürfte die Belastung des Menschen mit solchen Stoffen durch die Lebensmittel am größten sein, in die sie über Pflanze und Tier gelangten.

11.6.2 Anorganische Kontaminanten

Als die wichtigsten anorganischen Kontaminanten in Lebensmitteln müssen **Blei**, **Cadmium** und **Quecksilber** angesehen werden, die in verschiedenen Bindungsformen in Lebensmitteln vorkommen können. Es soll hier nicht beurteilt werden, ob unsere Vorfahren nicht vielleicht noch größeren Belastungen, z. B. durch Blei, ausgesetzt waren, indem sie aus Geschirr mit Bleiglasuren bzw. von Zinntellern mit nicht unerheblichen Bleigehalten gegessen haben. So gibt es auch Befunde, denen zufolge die Quecksilber-Gehalte von vor 60 bis 90 Jahren gefangenen Thunfischen, die in naturkundlichen Museen erhalten geblieben sind, höher lagen, als sie heute für den Verkehr in Lebensmitteln zugelassen sind. Vielmehr ist ein vorbeugender Verbraucherschutz auch für die Abstellung von solchen Belastungen verantwortlich, denen bereits unsere Vorfahren in Unkenntnis der Dinge ausgesetzt waren. Für bestimmte Lebensmittel hat der europäische Gesetzgeber hinsichtlich ihrer Gehalte für Quecksilber, Blei und Cadmium Höchstwerte erlassen. Aktuell wird auch verstärkt über **Aluminium** und seine möglichen Wirkungen diskutiert, so dass hier wohl zukünftig ein neues Thema aufkommen wird.

Blei kann in die Biosphäre über Bleihütten, Akkumulatoren- und andere Bleiwarenfabriken, durch Farben und Rostschutzmittel, Druckereien und Schriftgießereien gelangen, und zwar über Müll, Abluft und Abwasser. Seine Verbindungen treten dann in der Luft als Staub und im Wasser als Schwebstoffe auf. Schätzungen zufolge werden im Rhein jährlich etwa 3.000 t Blei in Form von Schwebstoffen transportiert. Eine weitere wichtige Emissionsquelle war lange das dem Vergasertreibstoff als Antiklopffmittel beigegebene Bleitetraethyl.

Lebensmittel mit hohen Bleigehalten sind oberirdisch wachsende Gemüse und Obst, vor allem solche mit wachsiger oder rauer Oberfläche. Daraus geht hervor, dass die Staubbelastung hier überwiegt. Daher können die Bleigehalte dieser Lebensmittel bereits durch gründliches Waschen erheblich herabgesetzt werden. Von Lebensmitteln tierischer Herkunft können besonders Leber und Nieren sowie Knochenpartien relativ stark bleihaltig sein. Auch Trinkwasser aus Bleirohren können höhere Bleikonzentrationen enthalten, vor allem weiche Wässer, die solche Rohre besonders stark angreifen.

Massenerkrankungen auf französischen Kriegsschiffen um 1830 stellten sich als Bleivergiftungen heraus. Diese Kriegsschiffe waren mit Wasserleitungen aus Blei ausgerüstet und dem Wasser wurde zur Skorbutbekämpfung Zitronensaft zugemischt.

Auch das traurige Ende der Expedition Franklins 1845 zur Suche nach der Nordwestpassage wurde, wie heute bekannt, durch Blei verursacht, das in den mitgenommenen Konserven auf Grund fehlerhafter Verlötung in großen Konzentrationen vorkam.

Die Resorptionsrate aufgenommener Bleiverbindungen wird beim Menschen auf 5–10 % geschätzt. Dabei lagern sie sich in Knochen und inneren Organen ab. Die Gefährdung liegt vor allem in dieser Kumulation, die zu irgendeinem Zeitpunkt die Freisetzung erheblicher Bleimengen begünstigen kann. Blei ist als Inhibitor von Enzymen und der Hämoglobin-Synthese stark toxisch.

Toxikologie von Blei

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im April 2010 eine neue toxikologische Bewertung von **Blei** vorgenommen. Danach kann der bisherige PTWI (provisional tolerable weekly intake) von 25 µg/kg Körpergewicht nicht länger aufrechterhalten werden. Ein neuer Richtwert konnte aufgrund eines uneindeutigen Schwellenwertes, unterhalb dessen keine nachteiligen Auswirkungen auftreten, nicht festgelegt werden.

Cadmium. Die giftige Wirkung von Cadmium in Lebensmitteln wurde erstmals 1955 bekannt, als eine Massenvergiftung (**Itai-Itai-Krankheit**, zu deutsch: Aua-Aua-Krankheit) in Japan auftrat. Befallen waren Personen, die Reis von Feldern gegessen hatten, die mit Wasser aus einer Cadmiumerz-Abraumhalde bewässert worden waren. Es traten, besonders bei älteren und geschwächten Personen, schmerzhafte Osteomalazien auf, die auf eine verminderte Calcium-Resorption und andere Störungen des Mineralhaushaltes zurückgeführt wurden. Zahlreiche Personen fanden den Tod. Wie heute bekannt ist, wird Cadmium vor allem in der Nebennierenrinde akkumuliert, wobei eine Bindung an Proteine diskutiert wird. Da die Halbwertszeit seiner Ausscheidung außerordentlich hoch ist (10–30 Jahre), sind bei erhöhter Cadmium-Exposition chronische Vergiftungen zu befürchten. Cadmium gilt auch als Stoff mit endokriner Wirksamkeit.

Cadmium ist ein Begleitelement des Zinks. Eine Gefährdung kann daher u. a. von Zinkhütten ausgehen. Aber auch die Farbenindustrie verarbeitet cadmiumhaltige Farben (Cadmiumsulfid und -selenid), die auch in rot-orangen Deckfarben von Geschirr enthalten sein können. Gefährdungen entstehen außerdem durch cadmiumhaltigen Klärschlamm, Phosphatdünger und – nicht zu vernachlässigen – durch fossile Brennstoffe.

Eine Cadmium-Aufnahme ist sowohl durch die Atemluft als auch durch Lebensmittel möglich. Hier sind es besonders Speisepilze, Leinsamenschrot, Muscheln und Nieren von älteren

Tieren (Rindfleisch, nicht Kalbfleisch). Während oral zugeführtes Cadmium nur zu etwa 5 % resorbiert wird, liegt die Resorptionsrate bei Zuführung über die Lunge bei fast 100 %. Raucher sind also besonders gefährdet.

Toxikologie von Cadmium

Das Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) hat im Juni 2010 für **Cadmium** eine vorläufige tolerierbare monatliche Aufnahmemenge (Provisional Tolerable Monthly Intake, PTMI) von 25 µg pro Kilogramm Körpergewicht festgelegt.

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hatte hingegen im März 2009 die duldbare wöchentliche Aufnahmemenge (Tolerable Weekly Intake, TWI) für Cadmium auf 2,5 µg pro Kilogramm Körpergewicht gesenkt (Provisional TWI vorher: 7 µg pro kg KG). Die Neubewertung des JECFA hebt die Absenkung des Grenzwertes durch die EFSA auf, und es liegen damit nunmehr zwei unterschiedliche toxikologische Bewertungen vor, wodurch die Gesetzgebung eine besondere Herausforderung erfährt.

Der neue PTMI-Wert wird nach Angaben der JECFA von allen Altersgruppen in der Bevölkerung, einschließlich denjenigen mit einem hohen Verzehr an belasteten Lebensmitteln und Menschen mit speziellen Ernährungsregimen, z. B. Vegetariern, nicht überschritten.

Quecksilber. Speisepilze spielen auch eine Rolle als Träger einer Quecksilberbelastung. Daneben sind Fische, vor allem Thun- und Schwertfische, Haifisch, Aal, Stör, Hecht, Rochen und Rotbarsch als Träger erhöhter Quecksilber-Konzentrationen bekannt. Gefahren durch Quecksilber in Lebensmitteln wurden 1957–1961 bekannt, als im japanischen **Minamata** eine Massenerkrankung auftrat, in deren Verlauf zahlreiche missgestaltete Kinder geboren wurden. Verursacher war ein Industriewerk, das quecksilberhaltige Abwässer in die Minamata-Bucht abgelassen hatte. Dort wurde es von Mikroorganismen in fettlösliches Methylquecksilber umgewandelt, das als fettlösliche Verbindung in die Nahrungskette gelangen konnte.

Erst in neuerer Zeit wurde bekannt, dass beim Verzehr von Grindwalen, die auf den Faröer Inseln ein billiges Lebensmittel darstellen, erhebliche Mengen Quecksilber aufgenommen wurden. Dieses Quecksilber stammt offenbar aus der Umwelt und wird in den Walen als einem späten Glied der Nahrungskette offenbar besonders angereichert. Wie das dänische Gesundheitsamt ermittelte, wurden Kinder von Frauen, die ihrerseits größere Mengen Quecksilber im Körper angereichert hatten (etwa 10 mg/kg Muskel), mit deutlich messbaren Nervenschäden geboren: Schäden an Feinmotorik, Sprache und Gedächtnis. Da Methylquecksilber die Plazenta passieren kann, sollten vor allem schwangere Frauen nicht zu viel von oben genannten Fischen essen.

Quecksilber kann in Abwässern von Natronlauge- und Papierfabriken gefunden werden, bei letzteren dann, wenn sie HgCl_2 als Schleimbekämpfungsmittel verwenden.

Es sollte aber nicht übersehen werden, dass Steinkohle bis zu 1 mg Hg/kg enthalten kann, so dass in der Welt allein über ihre Verbrennung eine jährliche Freisetzung von 3.000 t Quecksilber geschätzt wird. Während metallisches Quecksilber nur atmungstoxisch ist, sind anorganische und organische Quecksilberverbindungen außerordentlich giftig, wenn sie über die Nahrung aufgenommen werden.

Aluminium ist das dritthäufigste Metall in der Erdkruste, allerdings tritt es nicht in Reinform auf, sondern ist in Mineralien gebunden. Der Mensch kann reines Aluminium mit recht

hohem Energieaufwand gewinnen. Aufnahmequellen für Aluminium bzw. deren Verbindungen können sein: Kosmetika (insbes. Antitranspirantien, Zahncremes, Lippenstift u. a.), Lebensmittelbedarfsgegenstände (Alu-Folien, -Schalen, -Bleche, Dosen, Keramik u. a.), Lebensmittelzusatzstoffe (wie z. B. Farblacke für Glasuren und Dekore), unbehandelte Lebensmittel (z. B. Gemüse, Fisch, Getreide, Tee, Fruchtsäfte, Kakao), Trinkwasser sowie Arzneimittel. Die Aufnahme über die Nahrung spielt neben der Aufnahme über die Haut die größte Rolle. Über die Lebensmittel werden vom Körper tatsächlich jedoch nur äußerst geringe Mengen aufgenommen, da die meisten Aluminiumverbindungen sehr schwer löslich und somit praktisch nicht bioverfügbar sind. In jüngster Zeit wird verstärkt über die Toxikologie, die Exposition und in diesem Zusammenhang auch über den gesundheitlichen Verbraucherschutz diskutiert. Das BfR ist der Ansicht, dass die duldbare wöchentliche Aufnahme von 1 mg/kg Körpergewicht von bestimmten Bevölkerungsteilen überschritten werden kann, so dass Maßnahmen zur Reduzierung der Exposition empfohlen werden.

Toxikologie von Aluminium

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat für **Aluminium** eine duldbare wöchentliche Aufnahme (TWI, tolerable weekly intake) von 1 mg/kg Körpergewicht festgelegt.

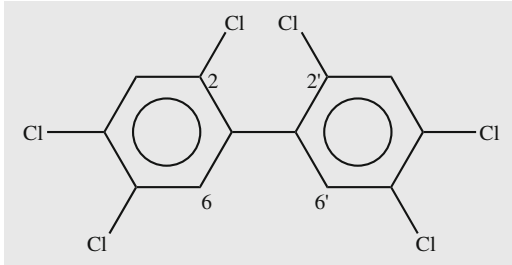
Aluminium besitzt eine nur geringe akute Toxizität. Die Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt ist sehr gering. Aluminium gilt als nicht genotoxisch und wahrscheinlich als nicht cancerogen für den Menschen; eventuell kann es neurotoxisch wirken. Es gibt Toxikologen, die die Anwendung von hochdosierten aluminiumhaltigen Antitranspirantien in Verbindung mit Brustkrebs bringen; dies ist jedoch nicht bewiesen.

11.6.3 Polyhalogenierte aromatische Verbindungen

Die wichtigsten Verbindungen aus dieser Klasse sind die **polychlorierten Biphenyle (PCB, ■ Abb. 11.55)**, die – thermisch überaus stabil – bevorzugt als Kälte- und Wärmeübertragungsöle, Transformatorenöle, als Weichmacher in Lacken und Kunststoffen sowie als hydraulische Flüssigkeiten eingesetzt werden. Die unter dem Namen Clophen® bzw. Arochlor® gehandelten Produkte stellen komplizierte Gemische verschiedener Isomere bzw. Verbindungen unterschiedlichen Halogenierungsgrades dar, deren gaschromatographische Bestimmung dementsprechend aufwändig ist. Spurenweise sollen sie manchmal auch polychlorierte Dibenzodioxine (PCDDs) und polychlorierte Dibenzodifurane (PCDFs) (► Abschn. 12.2.1) enthalten, die sich z. B. bei einem Transformatorenbrand in großer Menge aus PCB gebildet haben.

1999 wurde erstmals in Belgien die Zugabe PCB-haltiger Öle zu Fetten für die Tierfutterbereitung nachgewiesen. Dies zog die Vernichtung großer Mengen kontaminierter Lebensmittel tierischer Herkunft nach sich.

Über Abwässer gelangten sie aufgrund ihrer geringen Abbaubarkeit und guten Fettlöslichkeit in die Nahrungskette und können heute ubiquitär nachgewiesen werden. Obwohl mehrere Länder die Verwendung polychlorierter Biphenyle verboten bzw. auf geschlossene Systeme beschränkt haben, werden sie jedoch immer wieder in Fettpartien tierischer Lebensmittel (Fleisch, Eier, Milch) nachgewiesen. So weisen über 90% der Fleischproben in ihren Fettanteilen PCB-Spuren auf, deren Menge allerdings fast immer unter der gesetzlich festge-



■ Abb. 11.55 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

setzten Höchstmenge von 0,01 mg/kg liegt. Natürlich können polychlorierte Biphenyle auch im menschlichen Körperfett und in Muttermilch mit abnehmender Tendenz nachgewiesen werden.

PCB besitzen ähnlich chemisch-physikalische Eigenschaften und somit ein ähnliches Umweltverhalten und toxikologische Wirkung wie die Dioxine. PCB gelten auch als Stoffe mit endokriner Wirksamkeit. Unterschieden werden die PCB daher in **dioxin-ähnliche** und **nicht-dioxin-ähnliche PCB**.

Kongenere

Zum Begriff Kongenere siehe ► Abschn. 11.5.5.

Kongenere, bei denen an zwei oder mehr der ortho-ständigen C-Atome 2, 2', 6 und 6' anstelle eines H-Atoms ein Cl-Atom gebunden ist, haben aufgrund der räumlichen Hinderung durch die großen Cl-Atome eine stark eingeschränkte freie Drehbarkeit der beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung. Dadurch ist die Einnahme einer planaren Konformation energetisch sehr ungünstig. Solche unplanaren PCB-Kongenere besitzen keine dioxinähnliche Wirkung (**nicht-dioxinähnliche PCB, non-dioxin like PCB, ndl-PCB**).

Sind allerdings im PCB-Molekül an den vier ortho-C-Atomen keine Cl-Atome gebunden, so sind die beiden über eine C-C-Einfachbindung verbundenen Phenylringe frei drehbar und die Einnahme einer planaren Struktur ist leicht möglich. Solche planaren PCB-Kongenere besitzen deshalb auch eine sog. dioxin-ähnliche Wirkung (**dioxinähnliche PCB, dioxin like PCB, dl-PCB**).

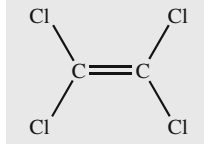
Für einzelne PCB-Kongenere wurden Toxizitätsäquivalenzfaktoren festgelegt, um deren toxikologische Potenz zu gewichten.

In diese Klasse von Umweltgiften gehören auch **polybromierte Biphenyle**, die als Flammschutzmittel verwendet werden. Vor einigen Jahren gelangten größere Mengen davon versehentlich in Viehfutter. Nach dem Schlachten enthielt das Fleisch dieser Tiere noch erhebliche Rückstände dieses Mittels, so dass eine größere Anzahl Menschen im US-Bundesstaat Michigan nach Genuss dieses Fleisches erhebliche Gesundheitsschädigungen davontrug, u. a. Gedächtnisschwund.

11.6.4 Perchlorethylen (PER)

Perchlorethylen (Tetrachlorethen, ■ Abb. 11.56) wurde erstmals in Eiern von solchen Hühnern nachgewiesen, die unter anderem mit Produkten aus der Tierkörperbeseitigung gefüttert

■ Abb. 11.56 Perchlorethylen (PER)



worden waren, nachdem die Tierkadaver mit diesem Lösungsmittel entfettet wurden. In den 1980er Jahren wurde festgestellt, dass fetthaltige Lebensmittel das vorzugsweise zur Chemischen Reinigung eingesetzte Perchlorethylen aus der Raumluft aufsaugen (binden), so dass teilweise erhebliche Kontaminationen festgestellt wurden. Auch hier liegt die Ursache außerhalb des Lebensmittelbereiches. Zum Schutz des Verbrauchers wurde dennoch eine duldbare Höchstmenge von 0,1 mg/kg festgesetzt. Allerdings ist es keine Frage, dass eine Abstellung dieses Problems nur erreicht werden kann, wenn Lebensmittel in unmittelbarer Nähe zu Chemischen Reinigungsbetrieben nicht feilgehalten werden dürfen. Da allerdings auch die angrenzenden Wohnungen und die in ihnen aufbewahrten Lebensmittel in Mitleidenschaft gezogen wurden, dürfte die sicherste Lösung des Problems nur darin liegen, dass solche Betriebe kein Perchlorethylen mehr freisetzen. Der Ersatz von Perchlorethylen durch bestimmte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Frigene) ist keineswegs eine sinnvolle Alternative, nachdem bekannt ist, dass diese sehr leicht flüchtigen Verbindungen die Ozonschicht unseres Planeten schädigen können.

11.7 Radionuklide

11.7.1 Einführung

Radionuklide besitzen Atome mit instabilem Atomkern, die sich unter Aussendung von radioaktiven Strahlen stabilisieren, wobei meist mehrere Zwischenstufen durchlaufen werden. Die weitaus meisten Radionuklide sind unter den Elementen mit Ordnungszahlen über 83 zu finden. Beispiele für „leichtere“ Elemente mit natürlicher Radioaktivität sind die Isotope **Kalium-40** (^{40}K), **Kohlenstoff-14** (^{14}C) und **Tritium** (^3H).

Kalium-40 ist primordialen Ursprungs und hat wegen seiner großen Halbwertszeit von $1,3 \times 10^9$ Jahren seit Entstehung der Erde in seiner Konzentration nicht wesentlich abgenommen. Kohlenstoff-14 und Tritium werden durch kosmische Strahlung ständig nachgebildet. Für das Umfeld des Menschen sind außer diesen drei natürlichen Radionukliden die Zerfallsprodukte des Urans und Thoriums bedeutsam, z. B. **Radium-226**, **Blei-210** und **Polonium-210** aus der Uran-Radium-Zerfallsreihe. Daneben werden wir heute mit dem Phänomen künstlicher Radionuklide konfrontiert, die durch künstlich herbeigeführte Kernspaltungen (Atomwaffentests, Kernkraftwerke und Wiederaufbereitungsanlagen) gebildet werden. Die wichtigsten Nuklide sind in ■ Tab. 11.11 aufgeführt.

Unter den weiteren, künstlich erzeugten Radionukliden ist vor allem das **Plutonium-239**, dessen Halbwertszeit $2,4 \times 10^4$ Jahre beträgt, sowie seine Folgeprodukte zu nennen.

Die Strahlungsarten und ihre Wirkungen sind in ■ Tab. 11.12 beschrieben. **Gammastrahler** können heute in biologischem Material relativ leicht und oft ohne Probenvorbereitung gemessen werden. Dagegen ist die Abtrennung von α - und β -Strahlern aus biologischem Material unumgänglich, um Verfälschungen durch Strahlenabsorption durch die Matrix auszuschließen. Die Gammastrahlung im menschlichen Körper kann wegen der guten Strahlentransparenz in sogenannten Ganzkörpermesszellen bestimmt werden.

■ **Tab. 11.11** Wichtige Radionuklide

Element, Isotop	Physikalische Halbwertszeit	Emittierte Strahlung
Cäsium-134	2 Jahre	Gammastrahlung
Cäsium-137	37 Jahre	Gammastrahlung
Iod-131	8 Tage	Gammastrahlung
Strontium-90	28,5 Jahre	Betastrahlung
Strontium-89	51 Tage	Betastrahlung
Zirkon-95	65 Tage	Gammastrahlung
Tritium	12 Jahre	Betastrahlung
Kohlenstoff-14	5.730 Jahre	Betastrahlung

■ **Tab. 11.12** Arten radioaktiver Strahlung und ihre Eigenschaften

Strahlung	Charakteristik	Energie in MeV
α -Strahlen	Positiv geladene Heliumkerne	2–10
β -Strahlen	Elektronen	0,01–12
γ -Strahlen	Elektromagnetische Wellen	bis 2,7

Unter der **physikalischen Halbwertszeit** wird der Zeitraum verstanden, innerhalb dessen die Hälfte des Radionuklids zerfallen ist. Getrennt davon ist die **biologische Halbwertszeit** zu betrachten, die angibt, wann 50 % eines aufgenommenen Radionuklids durch physiologische Austauschreaktionen wieder aus dem menschlichen Körper ausgeschieden worden sind.

Für eine Beurteilung dieser Kontaminanten ist es wichtig, sowohl ihre Wirkung auf biologisches Material als auch ihr Verhalten im biologischen System zu kennen.

11.7.2 Wirkung von Radionukliden auf biologisches Material

Radionuklide senden energiereiche Strahlung aus, die im biologischen Material zu Ionisierungen und homolytischen Spaltungen unter Entstehung von Radikalen führt. Eine Hauptreaktion ist hier die Freisetzung von OH-Radikalen, die durch Kombination des Zellgifts H_2O_2 entstehen lassen, das schnell unter Oxidation geeigneter Reaktionspartner abgebaut wird. Dadurch hervorgerufene somatische Schädigungen betreffen das Lebewesen selbst (z. B. Auslösung von Krebs), während genetische Schädigungen durch Veränderungen des Erbmateri­als in den Nachfol­gegenerationen auftreten. Wesentlich für das Ausmaß solcher Schädigungen ist nicht nur die Energie der Strahlung, sondern vor allem ihre Absorption entlang ihres Weges durch die Zellen. Die **absorbierte Strahlendosis** wurde früher in **rad (röntgen absorbed dosis)** ausgedrückt.

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 10^2 \text{ J/kg}$$

Allerdings wirkt nicht jede Strahlung in gleicher Weise auf biologisches Material ein, weshalb ein Qualitätsfaktor q eingefügt und nun die effektive Strahlenwirkung mit der Maßeinheit **rem** (**röntgen equivalent man**) ausgedrückt wird:

$$1 \text{ rem} = \text{rad} \times q$$

Der Faktor q besitzt für β - und γ -Strahlen den Wert 1, dagegen für α -Strahlen 20. Seit dem 1.1.1978 wird die Äquivalentdosis in **Sievert** (Symbol Sv) ausgedrückt:

$$1 \text{ Sv} = 100 \text{ rem} \text{ (vgl. hierzu: } 1 \text{ Gy} = 100 \text{ rem} = 1 \text{ J/kg)}$$

Einheit der Radioaktivität

Um die Kontamination eines Materials mit Radionukliden zu beschreiben, wurde früher die Einheit **Curie** (Symbol Ci) bzw. Milli-, Mikro-, Nano-, Pico- oder Femto-Curie benutzt (letzteres entspricht 10^{-12} Ci), die sich auf die Radioaktivität von 1 Gramm Radium-226 bezog:

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ radioaktive Zerfälle pro Sekunde}$$

Heute wird die besser zu handhabende Einheit 1 **Becquerel** (Symbol Bq) für 1 Zerfall pro Sekunde verwendet. Damit ist

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Anfälligkeit der Organe gegen strahleninduzierten Krebs wurden Wichtungsfaktoren bestimmt, mit denen die Teilkörperdosen multipliziert werden (■ Tab. 11.13). Die effektiven Äquivalentdosen, die sich für jedes Radionuklid anders darstellen, sind in ■ Tab. 11.14 für die wichtigsten Radionuklide angegeben.

11.7.3 Beschreibung der wichtigsten Radionuklide im menschlichen Umfeld

Kalium-40. Kalium kommt ubiquitär in Pflanzen und im Tierreich vor. Wegen seines ^{40}K -Isotops, eines γ -Strahlers, verursacht es für den Menschen die höchste Strahlenexposition, die pro Gramm Gesamtkalium 30,944 Bq ^{40}K beträgt. Somit bedeutet die mittlere tägliche Aufnahme von 3 g Kalium mit der Nahrung eine Radioaktivität von 93 Bq ^{40}K , die sich gleichmäßig im gesamten Muskel verteilt, da Kalium vor allem intrazellulär gespeichert wird. Ein 70 kg schwerer Mensch enthält etwa 140 g Kalium, entsprechend 4.300 Bq ^{40}K . Über den ^{40}K -Gehalt einiger Lebensmittel unterrichtet ■ Tab. 11.15.

Kohlenstoff-14. Er entsteht u. a. auch bei Kernfusionen, bei denen Neutronen freigesetzt werden. So wurden in den 1950er und 1960er Jahren durch Kernwaffentests große Mengen ^{14}C freigesetzt, was seinerzeit zu einer Verdoppelung des $^{14}\text{CO}_2$ -Gehaltes in der Atmosphäre geführt

Tab. 11.13 Organspezifische Wichtungsfaktoren bei radioaktiver Strahlung

Organ	Wichtungsfaktor
Keimdrüsen	0,25
Brustdrüse	0,15
Rotes Knochenmark	0,12
Lunge	0,12
Schilddrüse	0,03
Knochen	0,03
Übrige Organe	0,30
Summe	1,00

Quelle: Diehl et al. (► 1986)

Tab. 11.14 Effektive Äquivalentdosis pro zugeführter Radioaktivität, in mrem/Bq

Radionuklid	Erwachsene	Kleinkinder bis 1 Jahr
Sr-89	0,00025	0,0025
Sr-90	0,0035	0,011
Ru-103	0,00008	0,00035
I-131	0,0013	0,011
Cs-134	0,002	0,0012
Cs-137	0,0014	0,0009
K-40	0,0005	0,0039
C-14	0,00006	0,0004

Quelle: Henrichs et al. (1985)

hat. Durch zunehmende Verdünnung mit CO_2 aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe hat sich der relative Anteil von $^{14}\text{CO}_2$ in den letzten Jahren deutlich vermindert. Natürlich wird auch $^{14}\text{CO}_2$ im Rahmen der Photosynthese der Pflanzen verwertet und gelangt so in die menschliche Nahrung. Die dadurch täglich aufgenommene Radioaktivität beträgt im Mittel 57 Bq ^{14}C . Der menschliche Körper enthält 180 g Kohlenstoff/kg, was bei einem Körpergewicht von 70 kg einer spezifischen Aktivität von 2.900 Bq ^{14}C entspricht.

Tritium wird durch kosmische Strahlung gebildet und gelangt über das Wasser in die Nahrungskette des Menschen. Es entsteht aber auch durch Kernreaktionen und wird von Kernkraftwerken und Wiederaufbereitungsanlagen an Atmosphäre und Abwasser abgegeben. Zur Zeit der Kernwaffentests um 1960 waren die Konzentrationen allerdings noch höher, jetzt wird indessen mit der Einstellung eines Gleichgewichtes gerechnet, da die physikalische Halbwertszeit ziemlich niedrig ist. Derzeit liegt der Tritiumgehalt von Wasser bei 0,4 Bq ^3H /kg, so dass ein Mensch von 70 kg Gewicht (= 51 kg Wasser) eine Tritium Menge enthält, die einer Aktivität von 20 Bq entspricht.

■ Tab. 11.15 Kalium-40-Gehalte einiger Lebensmittel

Lebensmittel	Gesamt-Kalium in g/kg	Kalium-40 in Bq
Rindfleisch, mager	3,16	97,7
Kuhmilch, 3,5 % Fett	1,55	47,9
Hühnerei, gesamt	1,47	45,5
Kartoffeln	5,20	160,9
Bohnen, weiß	13,1	405,4
Weizenmehl, Type 1200	2,41	74,6
Gemüse, Mittelwert	3,0	92,8

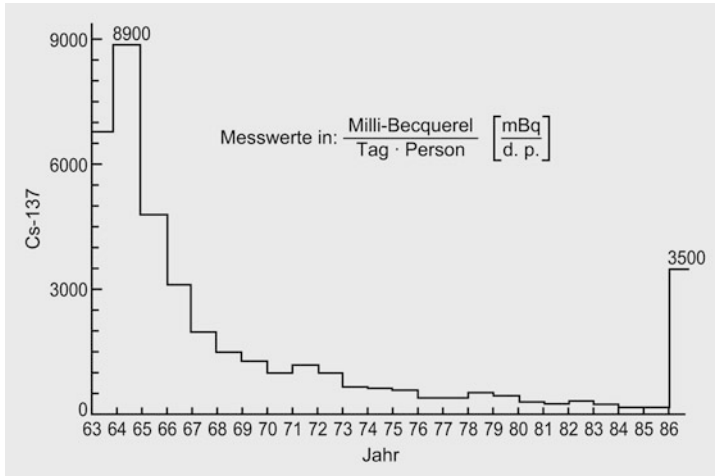
Cäsium-137 und Cäsium-134. Beide Isotope werden in Kernreaktoren gebildet. Wegen der erheblich niedrigeren physikalischen Halbwertszeit von ^{134}Cs verschiebt sich das Verhältnis schnell zugunsten von ^{137}Cs . Physiologisch verhält sich Cäsium ähnlich wie Kalium, d. h. es verteilt sich im Säugetier im gesamten Muskel, wo es intrazellulär gespeichert wird. Die biologische Halbwertszeit liegt für ein Kleinkind bei 20 Tagen, für 80jährige dagegen bei 100 Tagen. In unserer Nahrung wird Radio-Cäsium vor allem mit Milch und Milchprodukten, Fleisch und Getreideerzeugnissen aufgenommen.

Bei dem Reaktorunfall von Tschernobyl im April 1986 gelangten große Mengen dieser Isotope in die Atmosphäre, von wo sie mit Regen niedergeschlagen wurden („Washout“), so dass starke Aktivitätserhöhungen in Freilandgemüse, Milch und Fleisch dort gemessen wurden, wo viel kontaminierter Regen niedergegangen war. Obwohl stark kontaminierte Partien vernichtet wurden, erreichte die ^{137}Cs -Aktivität in der Nahrung 1986 einen Betrag von 3,5 Bq ^{137}Cs pro Tag und Person (■ Abb. 11.57). War das abgeregnete ^{137}Cs anfangs noch von den Blättern abzuwaschen, so drang es dann innerhalb der nächsten vier Wochen durch Blätter und Wurzeln in die Pflanzen ein.

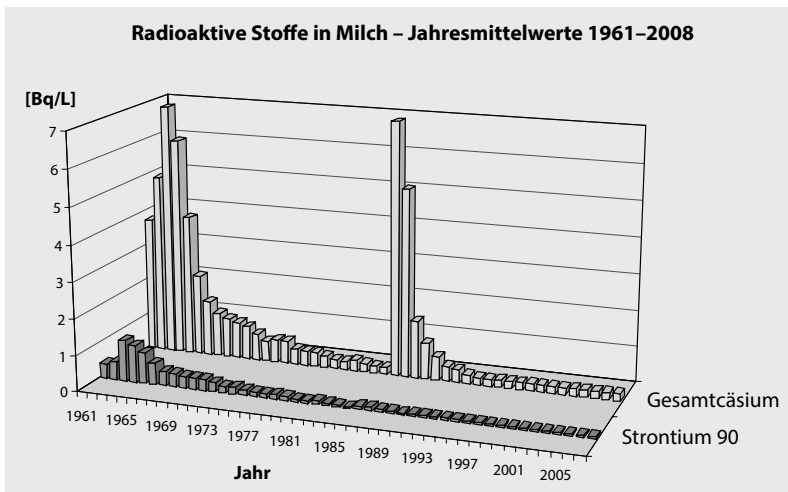
Freilandgemüse enthielt damals teilweise über 150 Bq ^{137}Cs /kg, ebenso hoch war die Kontamination von Rind- und Kalbfleisch, sofern die Tiere auf der Weide gehalten wurden. Bei Stalltieren, die mit Silage gefüttert wurden, war die Aktivität dagegen deutlich niedriger. Sehr hohe Cäsiumgehalte wurden seinerzeit in Beerenfrüchten gemessen, teilweise über 800 Bq ^{137}Cs , das sich in der Hauptsache in den Kernen befand. Die Jahresmittelwerte der Radioaktivitätsbelastung von Frischmilch von 1961 bis 2008 zeigt ■ Abb. 11.58.

Pilze und Flechten akkumulieren Cäsium in besonderem Maße. So wurden im Oktober 1986, also ein halbes Jahr nach der Katastrophe von Tschernobyl, in gewissen Pilzen (z. B. Maronen) über 2.000 Bq ^{137}Cs gemessen. Dementsprechend waren die Werte in Wildschweinen und Rotwild, die sich u. a. von Flechten ernähren, zehnmal so hoch wie in Rindern. In ganz besonderem Maße waren davon die Rentiere Lapplands betroffen, wo der radioaktive Fallout extrem hoch war, da sie sich vorwiegend von Flechten ernähren. Aufgrund der sehr hohen ^{137}Cs -Gehalte war ihr Fleisch genussuntauglich. Auch noch nach über einem Jahr wurde von stark erhöhten Cäsiumwerten in Pilzen berichtet, die das Nuklid nun aus dem Boden aufgenommen hatten. In anderen Nutzpflanzen waren die ^{137}Cs -Konzentrationen allerdings wieder fast bis zum Normalwert abgefallen, da das in den Boden gelangte Cäsium an einige Bodenminerale gebunden wird und daher von den Wurzeln praktisch nicht mehr aufgenommen werden kann.

Iod-131. Dieses Radionuklid trat in größeren Mengen unmittelbar nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl auf. Entsprechend der physiologischen Metabolisierung fanden sich extrem



■ **Abb. 11.57** Cäsium-137-Aktivitätszufuhr der Gesamtnahrung von 1963–1986. (Quelle: Diehl et al. 1986)



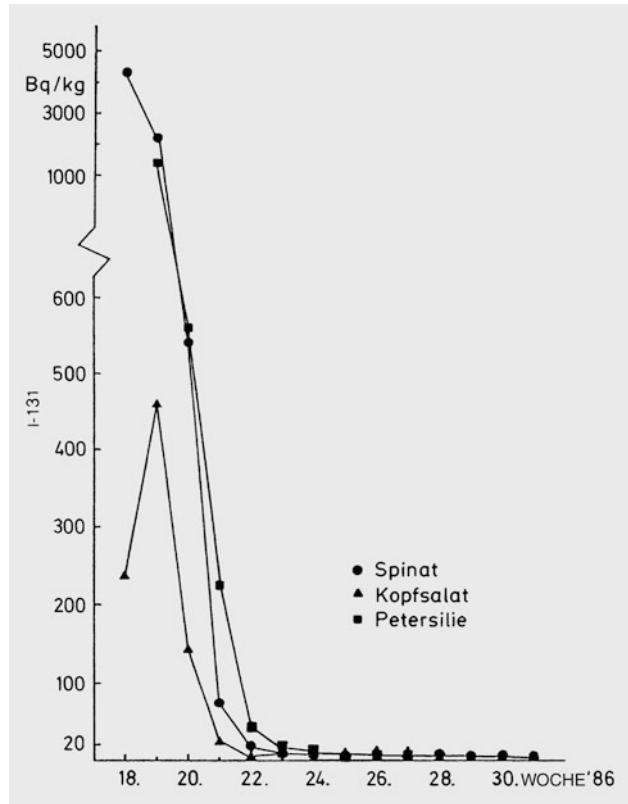
■ **Abb. 11.58** Jahresmittelwerte der Radioaktivitätsbelastung von Frischmilch 1961–2008. (Quelle: Kühn et al. 2010)

hohe Aktivitäten in den Schilddrüsen von Schlachttieren. Aber auch sonst wurden im Muskel sehr hohe Aktivitäten gemessen, teilweise über 4.000 Bq ^{131}I /kg. Nach etwa 10 Wochen waren sie dagegen wegen der sehr kurzen physikalischen Halbwertszeit von ^{131}I soweit abgefallen, dass sie fast nicht mehr messbar waren. Die Graphik in ■ **Abb. 11.59** zeigt diesen Verlauf.

Strontium-90 und Strontium-89. Strontium verhält sich chemisch und physiologisch ähnlich wie Calcium, d. h. es wird in die Knochen eingebaut, von wo ein Austausch kaum eintritt. Zu der hohen biologischen Halbwertszeit für ^{90}Sr von über 28 Jahren, während Strontium-89 hier praktisch keine Rolle spielt.

Strontium-90 ist also ein außerordentlich gefährliches Nuklid, das unmittelbar nach dem Fallout vorwiegend in Milch und Milchprodukten auftritt. Infolge der Kernwaffenversuche in den 1950/60er Jahren erreichte die ^{90}Sr -Aufnahme 1964 einen Mittelwert von 1,1 Bq pro Person und Tag und reduzierte sich dann in den folgenden Jahren nach Aussetzen der Versuche auf Werte um 0,3 Bq. Besonders gefährdet sind Säuglinge und Kleinkinder, deren Skelett erst im Aufbau ist. So

■ **Abb. 11.59** Wochenmittelwerte der Iod-131-Gehalte von Gemüse und Kräutern. (Quelle: Diehl et al. 1986)



wurden 1964 für die Knochen von Säuglingen (11. Tag bis 1 Jahr) mittlere ^{90}Sr -Gehalte von 0,2 Bq/g Calcium im Knochen, für Erwachsene über 20 Jahren dagegen nur 0,03 Bq/g Ca angegeben.

Beim Reaktorunfall in Tschernobyl war die Temperatur im Reaktorkern offenbar nicht hoch genug, um größere Mengen Strontium verdampfen zu lassen. Zumindest ergaben die Messungen in Deutschland keine wesentlichen ^{90}Sr -Anstiege.

Zirkon-95 und sein Tochternuklid **Niob-95** wurden vor allem nach Kernwaffentests registriert. Zuletzt traten sie nach dem chinesischen Test von 1969 auf, wo in Gemüsen Werte bis 4 Bq/kg gemessen wurden.

Radium-226 ist ein natürliches Radionuklid, dessen Effektivität in biologischem Material wegen der emittierten α -Strahlung besonders hoch ist. Mit der Nahrung nehmen wir pro Tag etwa 0,1 Bq ^{226}Ra auf, vor allem mit Getreide und pflanzlichen Lebensmitteln. Besonders hohe Werte besitzen Paranüsse, die im Amazonasbecken angebaut werden und die dort enthaltenen, relativ hohen Bodenkonzentrationen an ^{226}Ra kumulieren. So wurde in ihnen schon über 100 Bq ^{226}Ra gemessen. Radium und seine Zerfallsprodukte finden sich auch in einigen Mineralwässern. Der Radiumgehalt in Gesteinen ist regional unterschiedlich, so dass die Exposition stark differiert. Aufgenommenes Radium kann entsprechend seiner Verwandtschaft mit dem Calcium leicht in den Knochen abgelagert werden.

Blei-210 und **Polonium-210** entstammen der Uran-Zerfallsreihe. Es sind α -Strahler mit physikalischen Halbwertszeiten von 20 Jahren bzw. 138 Tagen. Die Nuklide werden besonders in Flechten kumuliert, so dass sie auch in Rentierfleisch vorkommen.

11.7.4 Abschätzung der Strahlenexposition

Zur Berechnung der aufgenommenen Strahlendosen wird die Aufnahme der einzelnen Nuklide z. B. pro Jahr mit der in ■ Tab. 11.14 angegebenen effektiven Äquivalentdosis multipliziert. Wenn der Bundesbürger also im Jahr 1986 im Mittel täglich 3,5 Bq Cäsium-137 aufgenommen hat, so errechnet sich daraus:

$$3,5 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs} \times 365 \text{ Tage} \times 0,0014 = 1,79 \text{ mrem}$$

Hinzu kommen die Werte für Cäsium-134

$$1,7 \text{ Bq } ^{134}\text{Cs} \times 365 \text{ Tage} \times 0,002 = 1,24 \text{ mrem}$$

Die aufgenommene Strahlendosis durch Radio-Cäsium betrug also etwa 3,1 mrem. Für Iod-131 wurde bei einer jährlichen Zufuhr mit der Nahrung von 235 Bq eine Ingestions-Dosis von 0,30 mrem errechnet, so dass die Strahlenexposition des Bundesbürgers infolge des Kernkraftwerks-unfalls einer Strahlendosis von 3,4 mrem entsprechen würde. Diese Werte sind grob geschätzt und setzen u. a. voraus, dass der Bundesbürger stark kontaminierte Lebensmittel gemieden hat. In jedem Fall ist aber die Strahlenexposition durch natürliche Radionuklide zu addieren, die eine Ingestions-Dosis von etwa 38 mrem ausmacht.

11.7.5 Rechtliche Regelungen

Der Reaktorunfall von Tschernobyl stellte den Gesetzgeber vor die Notwendigkeit, auf die Kontamination unserer Lebensmittel schnell zu reagieren, um die Gesundheit der Bevölkerung nicht zu gefährden. In Zusammenarbeit mit der Strahlenschutzkommission wurde seinerzeit daher Milch mit Gehalten höher als 500 Bq ^{131}I und Frischgemüse mit mehr als 250 Bq ^{131}I für den Verkauf gesperrt.

11.8 Gesundheitsschädliche Stoffe zur Streckung und Verfälschung von Lebensmitteln

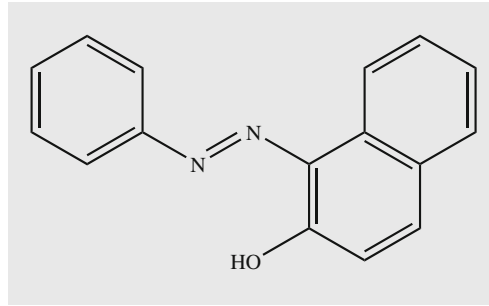
Unter **Verfälschung von Lebensmitteln** wird die Entnahme bzw. Verdünnung (Streckung) wertbestimmender Inhaltsstoffe/Bestandteile oder auch der Ersatz (Substitution) wertbestimmender Stoffe durch Zusätze von geringerem Wert verstanden.

In diesem Kapitel sollen aus der Vielzahl der Möglichkeiten nur drei recht aktuelle Beispiele behandelt werden.

11.8.1 Sudanrot-Farbstoffe

Bei den sog. **Sudanrotfarbstoffen** (Sudan I–IV, Sudanorange G, Sudanrot B, Sudanrot 7B) handelt es sich um synthetisch hergestellte, meist rötliche Azofarbstoffe. Eine wesentliche Eigenschaft der Azofarbstoffe ist, neben ihrer sehr intensiven Farbgebung, ihre Struktur mit

■ Abb. 11.60 Sudan I

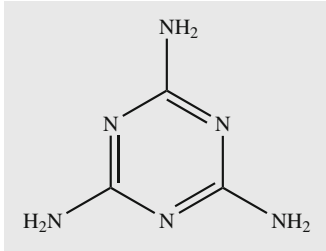


zwei aromatischen Ringsystemen, die durch eine sog. Azogruppe, $-N=N-$, verbunden sind. In ihren chemischen Eigenschaften sind sich die Sudanrotfarbstoffe aus diesem Grund sehr ähnlich. Es handelt sich um pulverförmige sehr stabile Stoffe, die sich leicht in Ölen, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern usw., nicht aber in Wasser lösen. Der Name Sudan[®] ist außerdem ein eingetragenes Warenzeichen der BASF für bestimmte Azo- und Anthrachinonfarbstoffe.

Industrielle Verwendung finden die Sudanrotfarbstoffe, insbesondere das **Sudan I** (■ Abb. 11.60), vor allem beim Färben von Mineralöl-Produkten wie Dieselöl und Heizöl, von Wachserzeugnissen wie Schuhcremes, Bohnermassen, Kerzen sowie zur Herstellung von Kugelschreiberpasten, Tuschen und Filzschreibertinten. Zum Färben von Lebensmitteln sind Sudanfarbstoffe nicht zugelassen.

Im Mai 2003 wurde erstmals durch ein amtliches Labor in Frankreich, das Importe von **Chilipulver** und Chiliprodukten aus Indien untersuchte, Sudan I in einem Lebensmittel nachgewiesen. Kurz darauf wurden die Farbstoffe Sudan I–IV auch in verschiedenen anderen Lebensmitteln wie Gewürzen, Tomatensoßen, Teig- und Wurstwaren sowie in Palmöl entdeckt. Im Februar 2005 wurde in Großbritannien eine weite Rückrufaktion von Lebensmittelprodukten durchgeführt, nachdem in Worcestersauce mit Sudanrotfarbstoffen verunreinigtes Chili aus dem Jahre 2002 gefunden worden war. Die ermittelten Gehalte waren hierbei oft nicht unerheblich und erreichten teilweise Konzentrationen an Sudan I von bis zu 3.500 mg/kg. Die verbotenerweise im Ursprung der Gewürze verwendeten Farbstoffe dienten vermutlich zur Farbauffrischung der Produkte und sollten somit eine bessere Qualität vortäuschen. Der Preis von Chilipulver ist eng verknüpft mit seiner Farbtintensität und Farbbeständigkeit. Die in solchen Produkten natürlicherweise enthaltenen Farbstoffe (insbes. Carotinoide) sind dagegen nicht lichtstabil und verblassen unter Lichteinfluss mit der Zeit.

Aus toxikologischer Sicht stehen Sudanrotfarbstoffe in erster Linie unter dem Verdacht, cancerogen wirksam zu sein. Sie werden im menschlichen Körper in Amine gespalten (sog. Azospaltung), die in der Lage sind, Interaktionen mit dem menschlichen Erbgut einzugehen und dieses zu schädigen. Sudan I steht im Verdacht, als genotoxisches Cancerogen zu wirken, und kann darüber hinaus bei Kontakt mit der Haut oder beim Einatmen als Staub sensibilisierende Wirkung haben. Die International Agency for Research on Cancer (IARC) stuft die Farbstoffe Sudan I–IV und Sudanrot 7B als Cancerogene der Kategorie 3 ein. Stoffe der Kategorie 3 geben wegen „möglicher cancerogener Wirkung beim Menschen“ Anlass zur Besorgnis, können aber aufgrund unzureichender Informationen nicht endgültig beurteilt werden.



■ Abb. 11.61 Melamin

11.8.2 Melamin

Melamin (1,3,5-Triamino-2,4,6-triazin, ■ Abb. 11.61) ist ein farbloses kristallines Pulver, zu dessen physikalischen Eigenschaften die Zersetzung beim Schmelzvorgang ab ca. 350 °C und die gute Löslichkeit in heißem Wasser zählen. Die drei reaktiven primären Aminogruppen sind die Ursache für eine Vielzahl chemischer Reaktionen. Nachdem Justus von Liebig im Jahr 1834 das heterocyclische aromatische Melamin erstmals aus Kaliumthiocyanat und Ammoniumchlorid herstellte, wird es heute technisch durch **Trimerisierung**, auch **Polykondensation** genannt, von **Harnstoff** gewonnen. Durch die Kopplung an die Harnstoffherstellung ist Melamin allerdings hauptsächlich ein industrielles Nebenprodukt. Melamin ist eine Verbindung, die sich über einen ungewöhnlich hohen Stickstoffanteil im Molekül auszeichnet.

Im Jahr 2007 häuften sich Meldungen über unerlaubte Zusätze von Melamin in Futtermitteln, Reisproteinkonzentraten sowie Mais- und Weizengluten aus China und den USA. Diese Verbindung erlangte Aufmerksamkeit aufgrund rätselhafter Todesfälle von Katzen und Hunden in den USA, Kanada und Südafrika. Als Todesursache wurde Nierenversagen festgestellt, und die Analysen der verdächtigen Futtermittelproben ergaben den Nachweis von Melamin. Im Jahr 2008 traten dann in China systematisch mit Melamin gestreckte Milch und Milchprodukte auf, die insbesondere für Säuglinge und Kleinkinder verwendet wurden. Eine Vielzahl von Erkrankungen und einige Todesfälle machten den Vorfall weltweit bekannt. U. a. wurde über Befunde von Melamin auch in Eipulver, Gluten und Backtriebmitteln berichtet.

Melamin ist aufgrund seines hohen Stickstoffanteils zur Streckung/Verfälschung von proteinhaltigen Produkten geeignet, da es einen höheren analytisch ermittelten Proteingehalt vorzutäuschen vermag. Dies steht in dem Zusammenhang, dass bei den Standardanalysenverfahren (z. B. Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl) der Proteingehalt über den ermittelten Stickstoffanteil berechnet wird (vgl. ► Abschn. 8.9). Die Tatsache, dass es als industrielles Nebenprodukt wesentlich günstiger als die gewünschten pflanzlichen Proteine ist, legt den Verdacht nahe, dass Melamin absichtlich zugesetzt wurde, um einen höheren Proteingehalt vorzutäuschen. Beispielsweise führt der Zusatz von einem Prozent Melamin bei der Berechnung zu einem ca. vier Prozent höheren, vorgetäuschten Rohproteingehalt.

Aus amerikanischen Untersuchungen geht hervor, dass sich Melamin sowie dessen Desaminierungsprodukte **Cyanursäure**, **Ammelin** und **Ammelid** nicht im tierischen Gewebe anreichern, sondern bis zu 98 % unverändert mit dem Urin zusammen wieder ausgeschieden werden. Melamin steht im Verdacht, massive Nierenschäden bei Hunden und Katzen verursachen zu können, allerdings ist bisher noch unklar, ob das Melamin selbst diese Schäden hervorruft oder ob es evtl. eine bisher nicht identifizierte weitere toxische Substanz die beobachteten Erkrankungsfälle hervorruft. SCF und EFSA ermittelten für den menschlichen Organismus eine tolerierbare tägliche Aufnahme von 0,5 mg Melamin und dessen Derivaten (Cyanursäure, Ammelid und Ammelin) pro kg Körpergewicht.

11.8.3 Diethylenglycol (DEG)

Hier sei auf ► Abschn. 18.3.2 verwiesen.

11.9 Kontaminanten aus Lebensmittelbedarfsgegenständen

11.9.1 Einführung

Bedarfsgegenstände sind im engeren Sinne solche Gegenstände, die bei ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch mit Lebensmitteln in Berührung kommen und dabei auf sie einwirken können, wie Behälter, Gerätschaften, Rohrleitungen und Apparaturen in der Lebensmittelindustrie und im Lebensmittelhandwerk, aber auch Küchen- und Essgeschirr sowie Verpackungen jedweder Art, wie Konservendosen, Kunststoffbecher, Folien, Faltschachteln und dergleichen (sog. **Lebensmittelbedarfsgegenstände**).

Zu den Bedarfsgegenständen zählen darüber hinaus aber auch solche Gegenstände, die funktionsbedingt mit dem Körper – insbesondere der Haut – in Kontakt treten und mit ihr reagieren können bzw. ihrem Einfluss unterliegen, wie Wäsche und Bekleidung oder solche, die zur Körperpflege verwendet werden, wie Bürsten, Pinsel und Kämme. Ferner werden zu den Bedarfsgegenständen alle Mittel hinzugerechnet, die zur Reinigung und Pflege im Haushalt verwendet werden, wie Waschmittel für Textilien, Haushaltsreiniger, Spülmittel für Küchen- und Essgeschirr bis hin zu Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für Lebensmittelbetriebe.

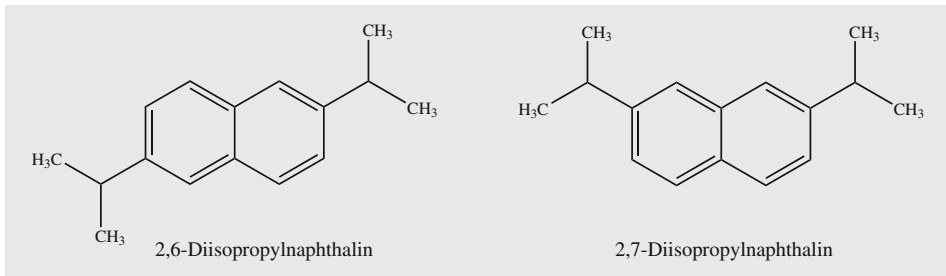
Scherzartikel und Spielwaren, z. B. Kinderspielzeug, zählen ebenfalls zu den Bedarfsgegenständen. Schließlich werden alle solche Dinge mit erfasst, die der Gesetzgeber vorsorglich wegen ihrer möglichen Einwirkungen auf Lebensmittel oder auf den menschlichen Körper den Bedarfsgegenständen gleichstellt (z. B. Geruchsverbesserer, Insektenvertilger für Räume).

Bedarfsgegenstände können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen; entweder als solche selbst in Monoform oder in (vielfältiger) Kombination untereinander (z. B. Verbünde). Zu nennen sind in erster Linie Papier, Karton, Pappe, Kunststoffe, Zellglas, Elastomere (Gummi), Glas, Emaille, Keramik, Porzellan, Metalle, Legierungen, Leder, Holz, Textilien bzw. Fasern (z. B. Jute) und viele mehr. Ganz besondere Bedeutung als Material für Lebensmittelbedarfsgegenstände haben in den letzten Jahren bekanntlich die Kunststoffe und Papier/Karton/Pappe erlangt.

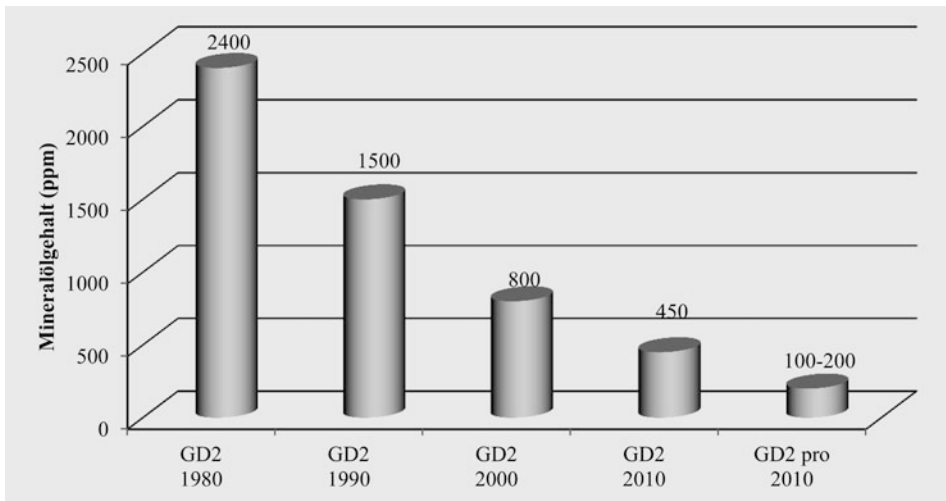
Da der Kreis der Bedarfsgegenstände, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen und auf sie einwirken können, ganz besondere Bedeutung hat, wurden hierfür in den letzten Jahren spezielle Regelungen erlassen (**Bedarfsgegenstände-Verordnung**) und als eigenständiger Begriff für diese Gruppe die Bezeichnung Lebensmittelbedarfsgegenstände eingeführt. Der Begriff im Angelsächsischen lautet dafür „**Food Contact Materials (FCM)**“.

11.9.2 Kontaminanten aus recycelten Cellulosefasern (Papier, Karton, Pappe)

In den letzten Jahren wurden als Kontaminanten, die aus Recyclatfaser-Erzeugnissen über die Gasphase in darin verpackte Lebensmittel übergehen Diisopropyl-naphthaline und Mineralölkohlenwasserstoffe beschrieben. Beide Stoffgruppen sollen im Folgenden näher betrachtet werden.



■ Abb. 11.62 2,6- und 2,7-Diisopropylnaphthalin



■ Abb. 11.63 Reduzierung des Mineralölgehaltes in Recycling-Karton 1980–2010. (Quelle: Mühlhauser 2011)

Diisopropylnaphthaline (DIPN) werden häufig als Lösungsmittel für Farbstoffe in den Mikrokügelchen von Selbstdurchschreibepapieren eingesetzt. Sie stellen ein komplexes Isomerenmisch dar, in dem 2,6- und 2,7-Diisopropylnaphthalin als bevorzugte Isomere mit je etwa 40 % den Hauptteil ausmachen (■ Abb. 11.62).

Da DIPN beim Recyclingprozess von Altpapier nicht vollständig entfernt wird, ist es in Recyclingfaser-Papieren wiederzufinden. DIPN kann – beim Fehlen einer Sperrschicht (Barriere) – über die Gasphase aus Recyclingpapier in darin verpackte Lebensmittel übergehen und diese kontaminieren, selbst wenn kein direkter Kontakt Lebensmittel/Verpackung besteht. Es sind zwar keine konkreten gesundheitlichen Bedenken zu DIPN bekannt, jedoch wird im Sinne des allgemeinen Minimierungsgebotes gefordert, den Gehalt in Lebensmitteln so gering wie technisch möglich zu halten. DIPN ist deshalb toxikologisch unbedenklich, da die Alkylsubstitution des aromatischen Rings eine Ringoxidation und damit die Umwandlung zu toxischen Reaktionsprodukten verhindert. 2,6-DIPN ist strukturell identisch mit natürlich vorkommenden Pflanzenwachstumsregulatoren in Kartoffeln und wird deshalb auch als Keimhemmungsmittel für Kartoffeln eingesetzt.

Seit einigen Jahren ist ferner bekannt, dass Lebensmittelverpackungen aus recyceltem Papier höhere Gehalte an **Mineralölkomponenten** enthalten können, welche z. B. durch bedrucktes Zeitungspapier oder durch mineralölhaltige Druckfarben in den Recyclingprozess eingebracht werden können (■ Abb. 11.63).

Mineralöle setzen sich im Wesentlichen aus zwei chemisch und strukturell unterschiedlichen Fraktionen zusammen. Die Majorfraktion besteht zu einem Anteil von 75–85 % aus sog. **MOSH** (siehe Kasten) bei der Minorfraktion mit einem relativen Anteil von 15–25 % handelt es sich um sog. **MOAH**. Beide Fraktionen siedeln im Bereich 250–300 °C und verfügen über Kohlenstoffzahlen von meist < C35 (aber auch höher).

MOSH sind paraffinartige, d. h. offenkettige, meist verzweigte und naphthenartige (cyclische) Kohlenwasserstoffe mit niedriger bis mittlerer Viskosität. Bei MOAH handelt es sich um aromatische Kohlenwasserstoffe, die überwiegend aus 1–4-Ringsystemen bestehen und bis zu 97 % alkyliert sind. Bei beiden Fraktionen handelt es sich um analytisch definierte Summenwerte (siehe unten), die jeweils aus mehreren hunderttausend Einzelverbindungen bestehen. Eine Übersicht über Grundstrukturen bei MOSH bzw. bei MOAH gibt ■ Abb. 11.64, respektive ■ Abb. 11.65. ■ Abbildung 11.66 illustriert die Abschätzung der möglichen Anzahl von Kohlenwasserstoff-Isomeren in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome. ■ Abbildung 11.67 gibt eine Übersicht über die Rohölverarbeitung und dabei entstehende Produkte/Erzeugnisse.

MOSH

MOSH ist das Akronym für Mineral Oil Saturated Hydrocarbons. In der Analytik umfasst dies den gesamten C-Zahlenbereich von C10 bis C35 und darüber verstanden. Unterteilt werden kann in:

- > C10 bis ≤ C16
- > C16 bis ≤ C20
- > C20 bis ≤ C24
- > C24 bis ≤ C35
- > C35

MOAH

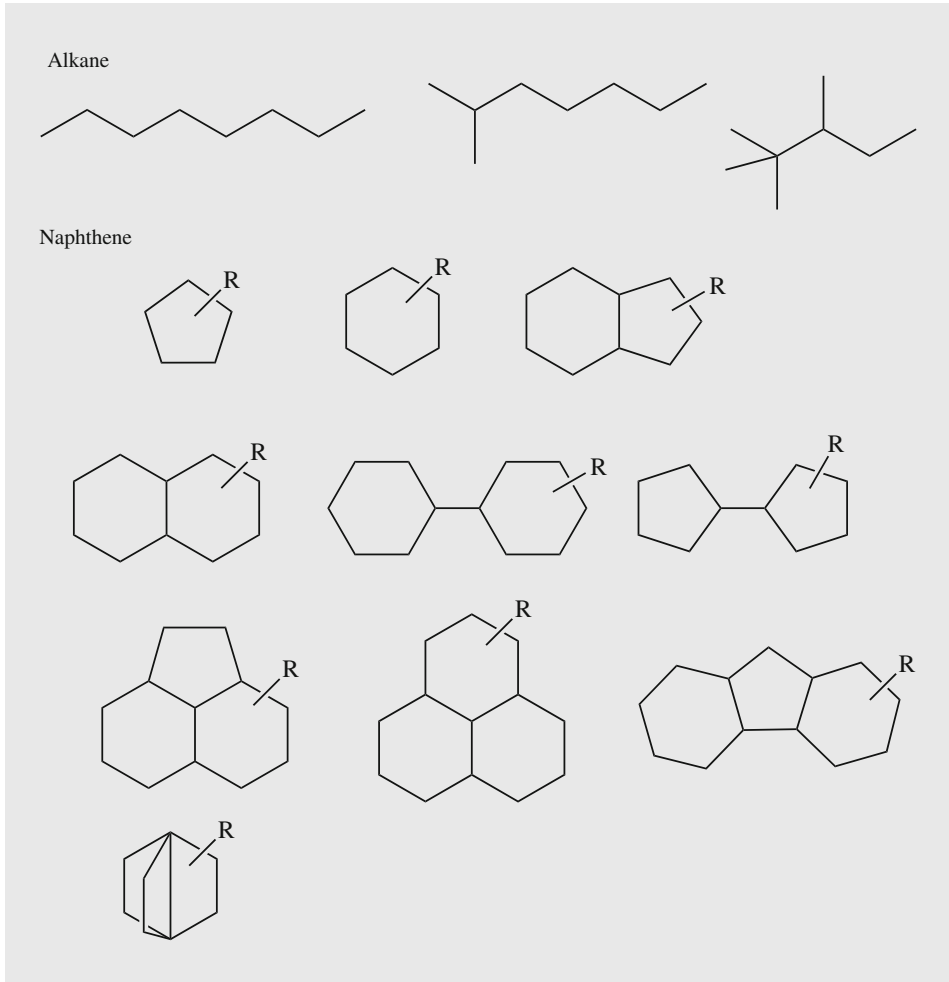
MOAH ist das Akronym für Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons. In der Analytik umfasst dies den gesamten C-Zahlenbereich von C10 bis C35. Unterteilt wird in:

- > C10 bis ≤ C24
- > C24 bis ≤ C35

MOH

Das Akronym **MOH** kommt von Mineral Oil Hydrocarbons und wird verwendet für die Summe von MOSH und MOAH; wenn also nicht weiter differenziert werden soll oder kann.

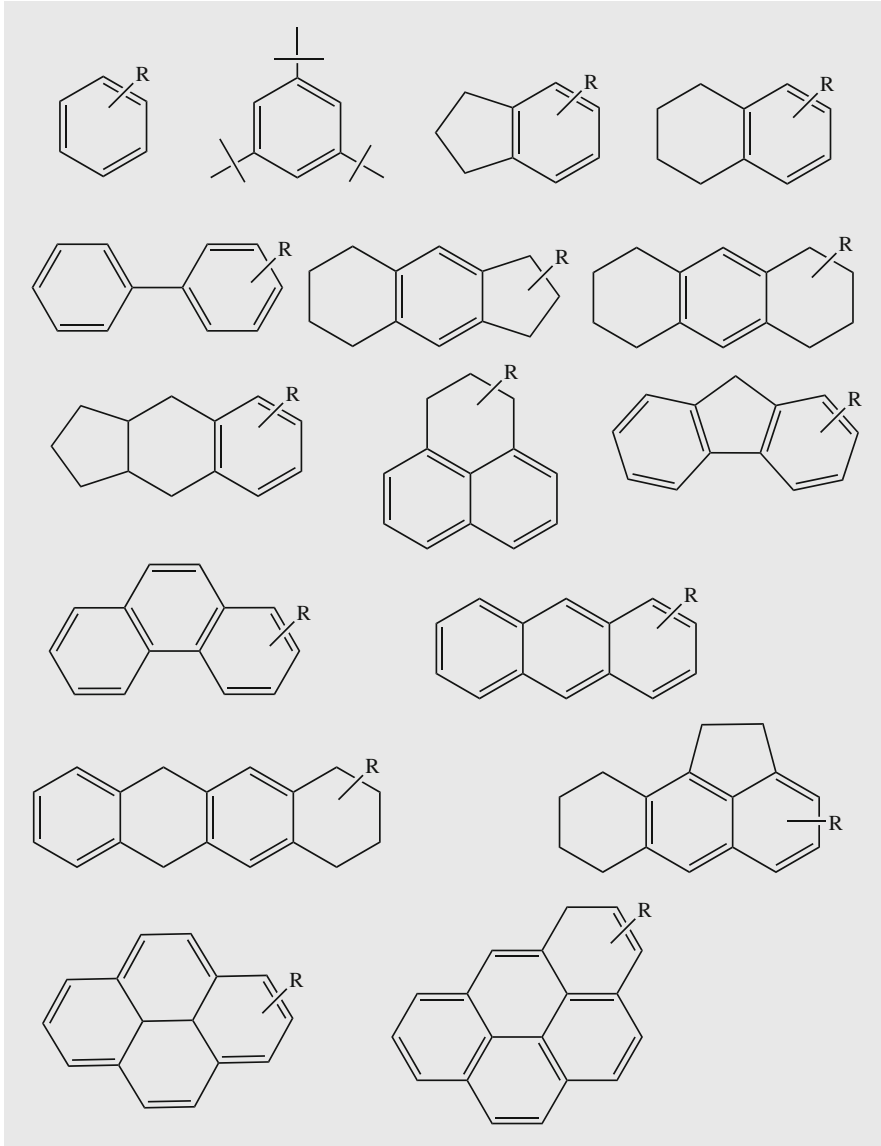
Mineralölbestandteile können auf verschiedenen Wegen in Lebensmittel gelangen. So können die bei der Produktion von Lebensmittelverpackungen aus ökologischen Gesichtspunkten häufig eingesetzten Recyclingkartons (hergestellt aus recyceltem Altpapier) höhere Mineralölanteile enthalten. Ursprung dieser Mineralöle sind Druckfarben, wie sie üblicherweise im Zeitungsdruck verwendet werden. Diese Mineralöle aus Druckfarben und Recyclingkartons können



■ Abb. 11.64 Grundstrukturen von MOSH

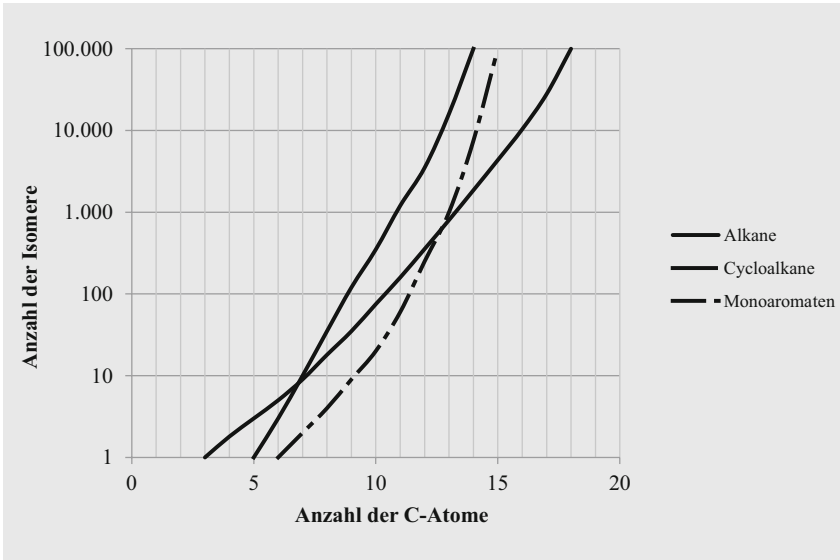
in hohen Mengen in verpackte Lebensmittel übergehen. Die Migration in das Lebensmittel erfolgt in der Regel über Verdampfung, Transport in der Gasphase und Rekondensation im Lebensmittel. Bei Raumtemperatur gilt dies für Mineralölkomponenten mit einem gewissen Dampfdruck (z. B. Kohlenwasserstoffe < C25). Eine Migration ist aber auch über den direkten bzw. indirekten Kontakt möglich (z. B. Kohlenwasserstoffe > C35). Innenverpackungen aus Papier, PE (Polyethylen) oder PP (Polypropylen) verzögern die Migration, unterbinden sie jedoch nicht, wohingegen Aluminium- und PET (Polyethylenterephthalat)-haltige Verpackungen als migrationsdichte Barrieren gelten. Eine Übersicht über die Einflüsse beim Gasphasenübergang von MOSH und MOAH auf Lebensmittel zeigt ■ Abb. 11.68.

Lebensmittel können allerdings auch bereits vor dem Verpacken Rückstände von Mineralölen enthalten. So kann beispielsweise eine Kontamination zum einen schon während des Transports von Lebensmitteln in mit Mineralölen belasteten Jutesäcken stattfinden. Zum anderen besteht die Möglichkeit eines Mineralöleintrags bereits während der Lebensmittelpre-

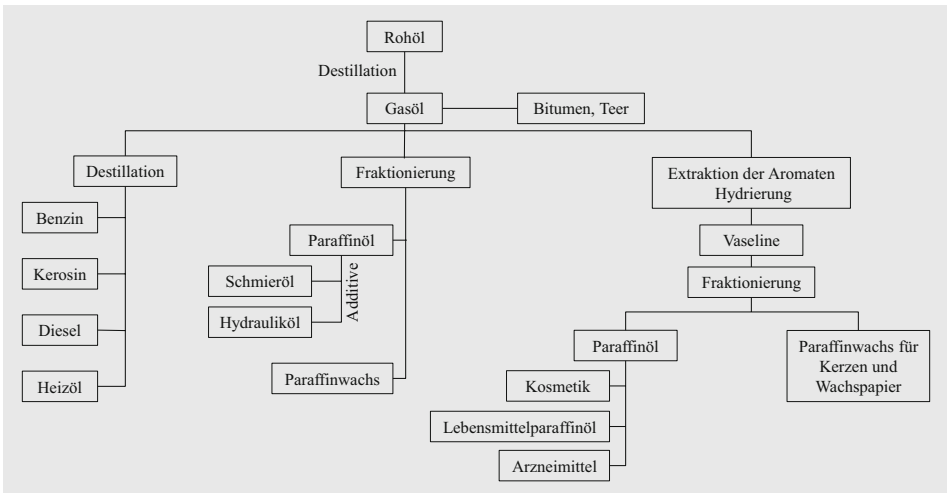


■ Abb. 11.65 Grundstrukturen von MOAH

duktion, z. B. durch öhlende Maschinenteile oder durch Schmierfette, die bei Wartungs- bzw. Reinigungsarbeiten verwendet werden. Auch durch mineralöhlhaltige Wachsüberzüge, die direkt auf Lebensmittel aufgebracht werden oder durch mineralöhlhaltige Lebensmittelzusatzstoffe, die zur Oberflächenbehandlung eingesetzt werden, kann ein Eintrag stattfinden. Für diese Eintragsquellen wurden in den letzten Jahren Vorbeugemaßnahmen ergriffen, um die Gehalte zu minimieren. Ferner ist eine umweltbedingte „Grundbelastung“ von Lebensmittelrohstoffen mit Mineralöhlkohlenwasserstoffen, z. B. durch Abgas von Dieselmotoren, Emissionen aus Energieversorgungs- und Industrieanlagen sowie Feinstaub asphaltierter Straßen möglich. Eine



■ Abb. 11.66 Zur Abschätzung der möglichen Anzahl von Kohlenwasserstoff-Isomeren in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome. (Quelle: Beens und Brinkmann 2000)

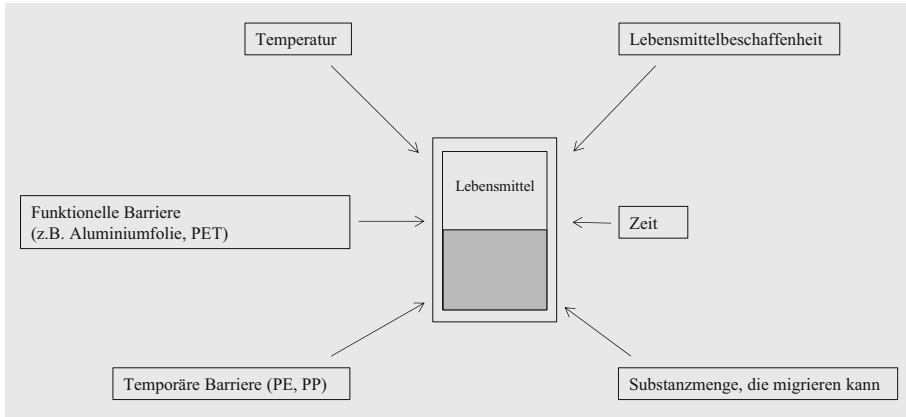


■ Abb. 11.67 Übersicht über die Rohölverarbeitung und die dabei entstehenden Produkte/Erzeugnisse

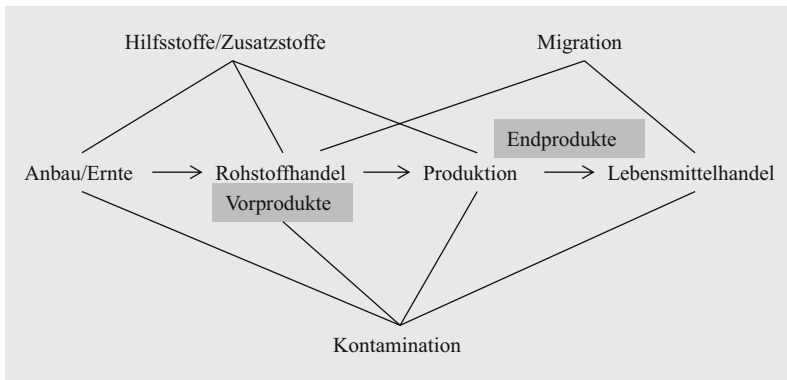
Übersicht über die potentiellen Eintragsquellen von MOSH/MOAH entlang der gesamten Lebensmittelkette gibt schematisch ■ Abb. 11.69.

■ Abbildung 11.70 enthält eine Übersicht über die verschiedenen potenziell möglichen Eintragsquellen von Mineralölkohlenwasserstoffen bei Reis.

Kürzerkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe werden vom Körper leicht aufgenommen und können somit in bestimmten Organen angereichert werden. Ferner ist aus tierexperimentellen Studien bekannt, dass Mineralölgemische mit niedriger Viskosität im Körper gespeichert werden und zu Schäden in der Leber, den Herzklappen und den Lymphknoten führen können.



■ Abb. 11.68 Einflüsse beim Gasphasenübergang von MOSH/MOAH auf Lebensmittel



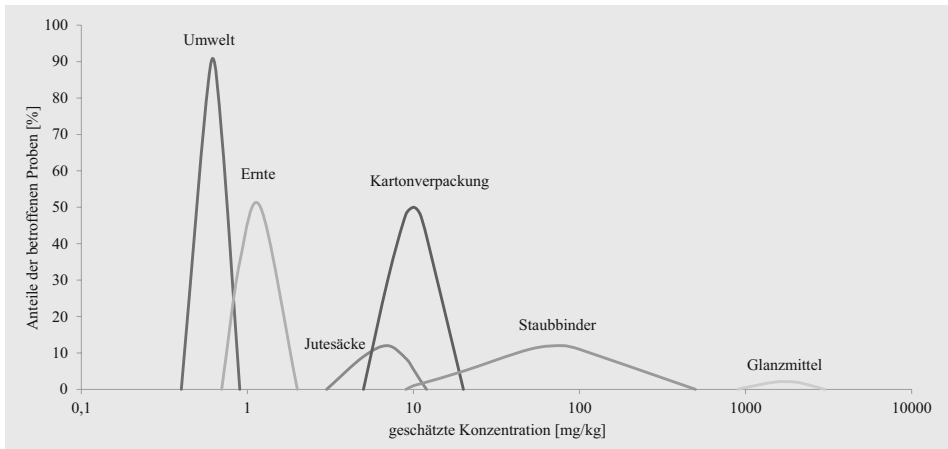
■ Abb. 11.69 Potenzielle Eintragsquellen von MOSH/MOAH entlang der Lebensmittelkette (schematisch)

Bisher wurden von JECFA, SCF und EFSA toxikologische Bewertungen der Mineralöle vorgenommen. Der temporäre ADI-Wert für MOSH (sog. Class II/III-Mineralöle mit Kohlenstoffzahl < C25) beträgt 0,01 mg/kg Körpergewicht.

Die Aufnahme von Mineralölgemischen mit einem hohen Aromatenanteil (MOAH) sollte nach Ansicht von Toxikologen gänzlich vermieden werden, da nicht auszuschließen ist, dass in der MOAH-Fraktion krebserregende aromatische Verbindungen (evtl. alkylierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie 1-Methyl-pyren) enthalten sind. Neueste toxikologische Untersuchungen an MOAH-Fractionen geben Hinweise auf mögliche Wirkungen als endokrine Disruptoren.

Endokrine Disruptoren

Stoffe, die dosisabhängig durch Veränderung des Hormonsystems gesundheitsschädigend wirken können. Sie werden auch als **Xenohormone** oder **Umwelthormone** oder **endokrin wirksame Substanzen** bezeichnet.



■ **Abb. 11.70** Verschiedene potenziell mögliche Eintragsquellen für Kohlenwasserstoffe (Summe MOSH und MOAH) aus Mineralöl in Reis. Dargestellt sind Anteile der betroffenen Proben (in %) und geschätzte Konzentration (in mg/kg). (Quelle: EFSA 2012)

Eine aktuelle Bewertung der EFSA von Mai 2012 geht von einer täglichen MOSH-Aufnahme von 0,03–0,3 mg/kg bei Erwachsenen aus. Bei einem NOAEL für MOSH von 19 mg/kg KG kann hieraus ein MOE (margin of exposure) von 59–690 abgeleitet werden. Aufgrund dieser neuen toxikologischen Bewertungen der EFSA ist eine Korrektur des temporären ADI für MOSH vorgesehen.

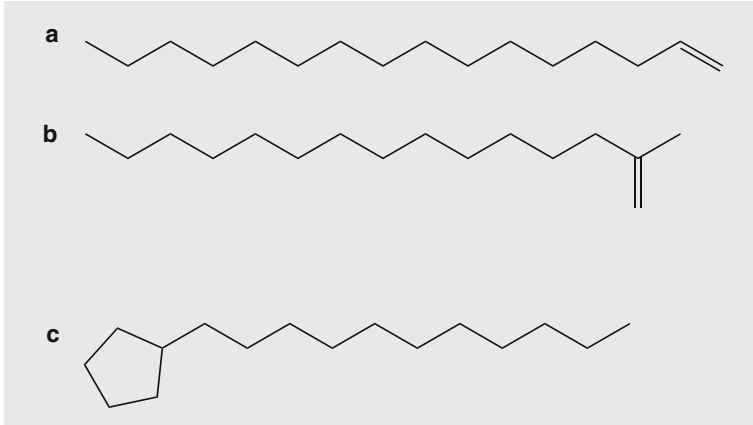
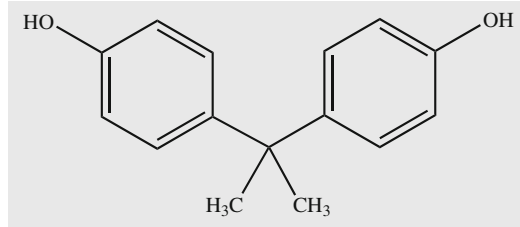
Margin of exposure (MOE)

Der **MOE** ist ein von Toxikologen der EFSA verwendetes Instrument zur Abwägung möglicher Sicherheitsbedenken in Bezug auf in Lebens- und Futtermitteln vorkommende Substanzen, die sowohl genotoxisch als auch cancerogen sind. Beim MOE handelt es sich um das Verhältnis zwischen der Dosis, bei der eine kleine, jedoch messbare negative Auswirkung erstmalig festgestellt werden kann, und dem Expositionslevel der betrachteten Substanz für eine gegebene Population.

Der MOE-Ansatz wird genutzt, um mögliche Sicherheitsbedenken abzuschätzen, die von genotoxischen und karzinogenen Substanzen in Lebens- und Futtermitteln herrühren. Liegt der MOE (als Verhältnis zwischen oraler Aufnahme und Benchmark Dose lower limit (BMDL) bei 10.000 oder höher, schätzt die EFSA das vorliegende kanzerogene Risiko eher niedrig ein. Je weiter der MOE dagegen unter 10.000 liegt, desto größer scheint das Risiko und desto dringlicher werden Minimierungsmaßnahmen.

Die Bestimmung der Mineralölgehalte in Lebensmitteln gilt als äußerst anspruchsvoll, insbesondere da es sich hierbei um ein komplexes Gemisch handelt, das als Summe aller Komponenten quantifiziert werden muss. Eine Einzelkomponentenanalyse ist aufgrund der enormen Anzahl der Verbindungen nicht möglich. Aus diesem Grund werden bei der gaschromatographischen Analyse komplexer Mineralölgemische keine scharfen Peaks, sondern sehr breite Signale erhalten. Analytiker sprechen in solchen Fällen von einem chromatographischen „Hügel“ (auch als „Ölberg“ bezeichnet, engl. hump oder „unresolved complex mixture“, UCM).

■ **Abb. 11.71** Bisphe-
nol A (BPA)



■ **Abb. 11.72a,b,c** Polyolefin oligomere Kohlenwasserstoffe (POH) in LD-PE: > 60 % verzweigte Kohlenwasserstoffe, < 40 % Alkene wie α -Olefine (POA) (a), Vinylidene (b) und alkylierte Cyclopentane (c)

Die Lebensmittelwirtschaft ist schon seit Jahren bemüht, die Einträge an Mineralölen in Lebensmitteln zu minimieren. Aufgrund der Vielfalt der Eintragsquellen und der Komplexität der Analytik ist dies eine immense Herausforderung.

11.9.3 Kontaminanten (Migranten) aus Kunststoffmaterialien

Kunststoffe spielen heute auch im Lebensmittelbereich eine große, nicht wegzudenkende Rolle. Häufig werden sie in Form von Verpackungsmaterialien und anderen Gegenständen im Kontakt mit Lebensmitteln eingesetzt. Es gibt eine Vielzahl von Kunststoffarten, die aber grundsätzlich immer aus dem spezifischen Polymer, aus sogenannten Additiven wie Stabilisatoren u. a. und eventuell notwendigen technischen Hilfsstoffen aufgebaut sind.

In Deutschland hat die Frage der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Kunststoffen im Kontakt mit Lebensmitteln eine lange Geschichte. Zu beachten ist neben der Globalmigration insbesondere die Migration spezieller Stoffe (Migranten), wie Monomere (z. B. VC bei PVC), Abbauprodukte von Polymeren (wie z. B. POSH (■ Abb. 11.72) bei den polyolefinen Polyethylen, PE und Polypropylen, PP), Stabilisatoren, Weichmacher, Reaktionsbeschleuniger, Photoinitiatoren oder sonstige Hilfsstoffe.

Besondere Bedeutung hat hier in den letzten Jahren **Bisphenol A (BPA)** (■ Abb. 11.71) erlangt. BPA wird zur Herstellung von Kunststoffen (wie Polycarbonat u. dgl.) und Epoxidharzen für die Beschichtung metallischer Behälter aber auch als Antioxidans in Weichmachern ver-

wendet. Studien zur gesundheitlichen Bewertung sind sehr widersprüchlich. Frankreich hat die Verwendung von BPA kürzlich verboten.

Migration

Migration bedeutet „Wanderung“ und beschreibt im Bereich der Bedarfsgegenstände das Migrieren bzw. Wandern niedermolekularer Stoffe aus der Verpackung in das Lebensmittel.

Migranten sind die Stoffe, die migrieren.

Der **spezifische Migrationsgrenzwert** (engl. Specific Migration Limit, SML) legt fest, wie viel von einem spezifischen Migranten (also einem bestimmten Stoff einer Verpackung) in das damit verpackte Lebensmittel übergehen darf.

Globalmigration oder Gesamtmigration bezeichnet die Gesamtmenge aller Migranten (also die Summe aller migrierenden Stoffe, ohne weitere Differenzierung der Einzelstoffe), die in das verpackte Lebensmittel übergehen darf.

POH, POSH, POMH

POH sind **polyolefin oligomere Kohlenwasserstoffe**. Diese bestehen überwiegend aus gesättigten Verbindungen, die als POSH abgekürzt werden, und geringen Anteilen an olefinischen Komponenten, die als POMH abgekürzt werden. Sie entstammen aus Polymeren (Polyolefinen). POH lassen sich nur mit größerem analytischen Aufwand von MOSH unterscheiden.

POSH steht für **Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons**, die als oligomere Abbauprodukte der Polyolefine aus PE- und PP-Verpackungen in Lebensmittel migrieren können.

PE-POSH: POSH, die aus Polyethylen (PE) entstammen.

PP-POSH: POSH, die aus Polypropylen (PP) entstammen.

POA sind Poly- α -Olefine. Sie entstammen aus Polymeren (Polyolefinen), oft aus Hot melt-Klebern.

POMH steht für **Polyolefin Oligomeric Monosaturated Hydrocarbons**, die als oligomere Abbauprodukte von Polyolefinen auftreten können.

NIAS

Stoffe, die bei der Herstellung von Materialien und Gegenständen aus Kunststoffen verwendet werden, können Verunreinigungen oder Abbauprodukte enthalten. Diese gelangen bei der Herstellung von FCM zusammen mit den Stoffen unbeabsichtigt in das Kunststoffmaterial. Es handelt sich also um unbeabsichtigt eingebrachte Substanzen, engl. **non-intentionally added substances (NIAS)**.

11.10 Kontaminanten und Rückstände aus multiplen Quellen

Bestimmte Stoffe können aufgrund ihrer Diversität sowohl als Kontaminanten als auch als Rückstände in Lebensmittel aus multiplen Quellen auftreten. Ein typisches Beispiel hierfür sind Perchlorat und Chlorat.

11.10.1 Perchlorat, Chlorat

Perchlorate (ClO_4^-), die Salze der Perchlorsäure kommen natürlicherweise oder als Folge industrieller Anwendungen in der Umwelt vor und können insbesondere bei pflanzlichen Lebensmitteln zu einer Kontamination führen. Sie können auch durch oxidative Vorgänge in der Atmosphäre gebildet werden oder bei der Verwendung chlorhaltiger Desinfektionsmittel in geringen Mengen gebildet werden. Durch welche Ursachen Perchlorat in Lebensmittel gelangt, ist bisher aber noch ungeklärt.

Chlorate (ClO_3^-) sind die Salze der Chlorsäure. Sie sind universell wirksame Totalherbizide, seit 2008 in der EU aber nicht mehr zugelassen. Chlorat ist ein typisches Desinfektionsnebenprodukt und bildet sich z. B. beim Einsatz von Natriumhypochlorit oder bei der Desinfektion von Trink- und Brauchwasser mit Chlor oder Chlordioxid als Nebenprodukt.

Eintragspfade für Lebensmittel pflanzlicher Herkunft können daher sein:

- Verwendung von gechlortem oder Chlordioxid enthaltendem Waschwasser oder illegale direkte Chlorierung der Lebensmittel
- Aus der Umwelt über atmosphärische Ablagerungen, durch kontaminierte Beregnungs- oder Bewässerungswässer oder aus einer verbotenen Anwendung von Chloraten als Herbizid
- Aufnahme durch die Pflanzen aus dem Boden

In Lebensmitteln wie Bohnen, Brokkoli, Basilikum, Koriander, Chilischoten wurden teils bedenkliche Konzentrationen an Perchlorat und/oder Chlorat (0,84–2,7 mg/kg) gefunden. Obwohl die Arbeiten zu den Eintragsquellen noch nicht abgeschlossen sind, scheint sich als Haupteintragspfad für Obst und Gemüse das Wasser herauszustellen.

Perchlorat/Chloratrückstände sind deshalb von toxikologischem Interesse, da sie die Aufnahme von Iodid in die Schilddrüse hemmen. Bei höheren Dosen und bei empfindlichen Personengruppen (Kinder, Schwangere, Personen mit Schilddrüsenfunktionsstörungen oder Iodmangel) können Schädigungen der roten Blutkörperchen wie die Bildung von Methämoglobin oder Hämolyse auftreten.

Das BfR hat einen ADI-Wert für Chlorat von 0,01 mg/kg KG · d abgeleitet. Die EFSA hat einen TDI von 3 mg/kg KG · d für Chlorat und 0,3 mg/kg KG · d für Perchlorat festgesetzt.

Literatur

- Abraham K et al. (2010) Relative bioavailability of coumarin from cinnamon and cinnamon-containing foods compared to isolated coumarin: A four-way crossover study in human volunteers. *Mol Nutr Food Res* 54: 1–10
- American Chemical Society (1993) Benzene Production from Decarboxylation of Benzoic Acid in the Presence of Ascorbic Acid and a Transition-Metal Catalyst. *J Agric Food Chem* 41 (5)
- Amrein TM et al. (2007) Occurrence of acrylamide in selected food and mitigation options. *Food additives and Contaminants, Supplement 1* (24): 13–25
- Beens J, Brinkman UAT (2000) The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. *Trends in analytical chemistry* 19 (4): 260–275
- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6. Aufl., Springer Verlag
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2005) Hinweise auf eine mögliche Bildung von Benzol aus Benzoesäure in Lebensmitteln.
- Cartus AT, Herrmann K, Weishaupt LW (2012) *Toxicol. Sci.* 129: 21
- CVUA Karlsruhe (2009) Aktuelle Untersuchungsergebnisse zu Kontaminanten in Säuglingsnahrung (Benzol und Furan)

- Destailats F, Craft BD, Sandoz L, Nagy K (2012) Formation mechanisms of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis* oil and related fractions. *Food Additives & Contaminants Part A* 29 (1): 29–37
- Diehl JF, Ehlermann D, Frindlik O, Kalus W, Müller H, Wagner A (1986) Radioaktivität in Lebensmitteln – Tschernobyl und die Folgen. Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe
- Dingel A, Matissek R (2015) Esters of 3-Monochloropropane-1,2-diol and glycidol: no formation by deep frying during large-scale production of potato crisps. *Eur Food Res Technol*: im Druck
- Dingel A, Elsingherst P, Matissek R (2015) Stabil-isotope dilution analysis of 5-chloromethylfurfural (CMF) – a transient contaminant absent from liquor. *Lebensmittelchemie* 69:10
- Druckrey H, Preussmann R, Ivankovic S, Schmähel D (1967) Organotrope carcinogene Wirkung bei 65 verschiedenen N-nitroso-Verbindungen an BD Ratten. *Z Krebsforsch* 69: 103
- EFSA (2012) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA Journal* 10(6):2704
- Esselen M (2014) *Nachrichten aus der Chemie* 62: 343–348
- Granvogel M, Jezussek M, Koehler P, Schieberle P (2004) Quantitation of 3-Aminopropionamide in Potatoes – A minor but potent precursor in Acrylamide formation. *J Agric Food Chem* 52: 4751–4757
- Hamlet CG, Sadd PA (2004) Chloropropanols and their esters in cereal products. *Czech J Food Sci* 22: 259–262
- Henrichs K, Elsässer U, Schotola C, Kaul A (1985) Dosisfaktoren für Inhalation oder Ingestion von Radionuklidverbindungen. Bundesgesundheitsamt, ISH-Hefte 7881, Berlin
- International Council of Beverages Associations (2006) ICBA Leitlinien zur Verringerung des Potentials der Benzolbildung in Getränken.
- Kempf M, Schreier P, Reinhard A, Benerle T (2010) Pyrrolizidinalkaloide in Honig und Pollen. *J Verbr Lebensm*. published online: 10.3.2010
- Kröplin, Rosdorfer (1985)
- Kühn T, Kutzke M, Andresen JA (2010) Umweltrelevante Kontaminanten. In: Frede W (Hrsg) *Handbuch für Lebensmittelchemiker*, 3. Aufl., Springer: 427
- Lachenmeier DW (2010) Benzene Contamination in Heat-Treated Carrot Products Including Baby Foods. *Open Toxicology Journal* 4: 39–42.
- Lachenmeier DW, Reusch H, Spoll C, Schoeberl K, Kuballa T (2008) Occurrence of benzene as a heat-induced contaminant of carrot juice for babies in a general survey of beverages. *Food Addit Contam Part A* 25 (10): 1216–1224.
- Lampen L (2014) Statusseminar Pyrrolizidinalkaloide, Institut Kirchhoff Berlin, 26.02.2014
- Lindinger W, Taucher J, Jordan A, Hansel A, Vogel W (1997) Endogenous Production of Methanol after the Consumption of Fruit. *Alcoholism Clinical and Experimental Research* 21(5):939–943
- Mamedaliev YG, Mamedaliev GM (1956) Alkylation and dealkylation of benzene and its homologs in presence of aluminosilicates. *Russ Chem Bull* 5: 1007–1011
- Mathews RW, Sangster DF (1965) Measurement by Benzoate Radiolytic Decarboxylation of Relative Rate Constants for Hydroxyl Radical Reactions. *J Phys Chem* 69 (6): 1938–1946.
- Matissek R (2010b) Verbraucherinformation zur Thematik Acrylamid bei Kartoffelchips, www.lci-koeln.de
- Matissek R (2014) Mineral Oil Transfer to Food. *eFood Lab International Electronic Magazine* 1:16–22
- Matissek R, Raters M, Dingel A, Schnapka J (2014) Focus on Mineral Oil Residues-MOSH/MOAH food contamination. *Labor and More International Edition* 3:12
- Matthäus B, Schwake-Anduschus C (2014) Mykotoxine. In: Matthäus B, Fiebig HJ (Hrsg.) *Speiseöle und -fette. Recht, Sensorik und Analytik*, Agrimedia Verlag: 280
- Mascal M, Nikitin EB (2010) High yield conversion of plant biomass into the key value-added feedstocks 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid and levulinic esters via 5-chloromethylfurfural. *Green Chemistry* 12: 30
- Medeiros Vinci R, de Meulenaer B, Andjelkovic M, Canfyn M, van Overmeire I, van Loco J (2011) Factors Influencing Benzene Formation from the Decarboxylation of Benzoate in Liquid Model Systems. *J Agric Food Chem* 59 (24): 12975–12981
- Mildau G, Preuß A, Frank W, Heering W (1987) Ethylcarbamate (Urethan) in alkoholischen Getränken: Verbesserte Analyse und lichtabhängige Bildung. *Dtsch Lebensm-Rdsch* 83: 69
- Moon JK, Shibamoto T (2012) Formation of carcinogenic 4(5)methylimidazole in Maillard reaction systems. *J Agric Food Chem* 59: 615–618
- Morales FJ (2009) Hydroxymethylfurfural (HMF) and related compounds. in: Stadler RH, Lineback DR (Hrsg) *Process-induced Food Toxicants*. Wiley: 135; 152
- Mühlhauser M (2011) Aktivitäten zur Reduzierung der Migration von Mineralöl aus recyceltem Fasermaterial. Präsentation anlässlich der BfR-Tagung „Mineralöle in Lebensmittelverpackungen – Entwicklungen und Lösungsansätze“.

- Nesslany et al. (2010) Risk assessment of consumption of methylchavicol and tarragon: The genotoxic potential in vivo and in vitro. *Mutation Research* 696: 1–9
- Perez Locas C, Yaylayan VA (2004) Origin and mechanistic pathways of formation of the parent furan: a food toxicant. *J Agric Food Chem* 52: 6830
- Possner D, Zimmer T, Kürbel P, Dietrich H (2014) Methanol contents of fruit juices and smoothies in comparison to fruits and a simple method for the determination thereof. *Deutsch Lebensm Rundsch* 110: 65–69
- Raters M, Matissek R (2014) Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (BAH) in Cocoa and Chocolate Samples by an HPCL-FD Method. *J Agric Food Chem* 62:10666
- Schiavo et al. (1993) Botulinum neurotoxin serotype F is a zinc endopeptidase specific for VAMP/synaptobrevin. *J Biol Chem* 268: 11516–11519
- Sibbesen O et al. (1995) Cytochrome P450Tyr is a multifunctional heme-thiolate enzyme catalysing the conversion of L-tyrosine to p-hydroxyphenylacetaldoxime in the biosynthesis of the cyanogenic glucoside dhurrin in *Sorghum bicolor* (L). Moench *J Biol Chem* 270: 3506
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., med-pharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart
- Steinberg P (2013) Lebensmitteltoxikologische Bedeutung von Mykotoxinen. *Ernährungs-Umschau* 60: 146–151
- Steinbrenner N, Löbell-Behrends S, Reusch H, Kuballa T, Lachenmeier DW (2010) Benzol in Lebensmitteln – ein Überblick. *J Verbr Lebensm* 5 (3–4): 443–452.
- Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, Eriksson S, Törnqvist M (2002) Analysis of Acrylamide, a Carcinogen Formed in Heated Foodstuffs. *J Agric Food Chem* 50: 4998
- Wirth F (1990) AID Verbraucherdienst 35: 135–142
- Zyzak DV, Sanders RA, Stojanovic M, Tallmadge DH, Eberhart DL, Ewald DK, Gruber DC, Morsch TR, Strothers MA, Rizzi GP, Villagran MD (2003) Acrylamide Formation Mechanism in Heated Foods, *J Agric Food Chem* 51: 4782–4787

Rückstände in Lebensmitteln

Reinhard Matissek

12.1 Einführung

Unser Ökosystem birgt stoffliche Risiken in sich. Industrielle Umwandlungsprozesse können nicht nur Luft und Wasser belasten, sondern auch unsere Lebensmittel. Schadstoffe (Kontaminanten, Umweltkontaminanten) gelangen aus dem Erdreich und den Gewässern in die Pflanzen, durch deren Verfütterung sie auch in tierischen Lebensmitteln vorkommen (vgl. hierzu ► Kap. 11). Es gelangen aber auch **Rückstände** solcher Verbindungen in die Lebensmittel, die zur Optimierung landwirtschaftlicher Erzeugung mit Tier oder Pflanze in Berührung gekommen sind oder ihnen zugesetzt wurden.

Bei der toxikologischen Beurteilung von Verbindungen, die als Hilfsstoffe bei der landwirtschaftlichen Produktion eingesetzt werden, ergeben sich gewisse Überschneidungen mit den Zusatzstoffen (► Abschn. 10.1). Bei beiden Gruppen werden Toxizitätsuntersuchungen an mindestens zwei Tierarten gefordert, wobei neben Kurzzeit-Tests auch solche über die gesamte Lebenszeit eines Tieres bzw. sogar über mehrere Generationen gefordert werden (Langzeit-Tests). Im Rahmen des Chemikaliengesetzes werden ähnliche Forderungen für jede neue Chemikalie erhoben, von der mehr als 1 t/Jahr produziert wird.

Der Schutz des Verbrauchers vor gesundheitsschädlichen Stoffen in Lebensmitteln war schon immer ein Hauptanliegen der Lebensmittelgesetzgebung. Bezüglich der rechtlichen Regelung für gewisse Schadstoffe, z. B. von Pestiziden, mineralischen Kontaminanten und chlorierten Kohlenwasserstoffen, ergab sich eine Schwierigkeit: Wünschenswert wäre zweifellos die Abwesenheit solcher Verbindungen in jedem Lebensmittel. Andererseits stellte sich bald heraus, dass eine derartige „**Nulltoleranz**“ gesetzlich nicht durchsetzbar ist, da heute mit genügend empfindlichen Methoden nahezu jeder Stoff überall nachgewiesen werden kann. Es gilt nämlich nach wie vor die alte philosophische Weisheit:

„Null“

„Die Abwesenheit eines Dinges kann nicht positiv bewiesen werden.“

Das Ergebnis solcher Überlegungen war die gesetzliche Festlegung von noch tolerierbaren Höchstmengen für Rückstände bzw. Kontaminanten in Lebensmitteln. Diese Mengen liegen durchweg im **ppm**- (ppm = parts per million, entsprechend mg Wirkstoff/kg Lebensmittel) bzw. **ppb**- (ppb = parts per billion, entsprechend mg/t oder µg/kg), selten im **ppt**-Bereich (ppt = parts per trillion, entsprechend µg/t oder ng/kg). In Einzelfällen konnten keine gesetzlichen Höchstmengenfestlegungen getroffen werden. Das gilt insbesondere für mineralische Kontaminanten, die eventuell physiologisch essenziell sein können oder aber für genotoxisch wirksame Substanzen, für die sich keine Schwellenwerte festlegen lassen.

Grundsätzlich sei festgestellt, dass die Bewertung toxischer Stoffe in Lebensmitteln stets unter Beachtung ihrer Konzentration und der Exposition, d. h. der Aufnahmemenge durch das Lebensmittel erfolgen muss. Interessant ist, dass die LD_{50} so allgemein bekannter Lebensmittel wie Rohrzucker nach oraler Gabe etwa 30 g/kg und von Kochsalz 3 g/kg Körpergewicht beträgt. Diese Erkenntnis hat **Paracelsus** schon vor etwa 450 Jahren in die viel zitierten Worte gekleidet:

Paracelsus (Theophrastus Bombastus von Hohenheim, 1493–1541)		

„Was ist das nit giffit ist? Alle ding sind giffit/und nichts ohn giffit/Allein die dosis macht das ein ding kein giffit ist.“

Zur Entgiftung von Fremdstoffen besitzt der Körper spezielle Entgiftungsmechanismen. Dabei werden die Komponenten vornehmlich an D-Glucuronsäure, an Sulfat bzw. Glutathion gebunden, soweit sie über reaktive Gruppen für eine derartige Bindung verfügen. Andernfalls werden sie durch körpereigene Enzyme oxidiert, reduziert bzw. hydrolysiert, so dass dadurch entsprechende Bindungsstellen entstehen. Zur Bewertung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, die eine hohe akute Toxizität aufweisen und schon bei einmaliger oder kurzzeitiger Aufnahme gesundheitsschädliche Wirkungen auslösen können, eignet sich der ADI-Wert nur eingeschränkt. Da er aus längerfristigen Studien abgeleitet wird, charakterisiert er eine akute Gefährdung durch Rückstände in der Nahrung möglicherweise unzureichend. Deshalb wurde neben dem ADI-Wert ein weiterer Expositionsgrenzwert eingeführt, die sogenannte **Akute Referenz-Dosis (ARfD, engl. acute reference dose)**.

Akute Referenz-Dosis		

Die WHO hat die ARfD als diejenige Substanzmenge definiert, die über die Nahrung innerhalb eines Tages oder mit einer Mahlzeit aufgenommen werden kann, ohne dass daraus ein erkennbares Gesundheitsrisiko für den Verbraucher resultiert.

Anders als der ADI- wird der ARfD-Wert nicht für jedes Pflanzenschutzmittel festgelegt, sondern nur für solche Wirkstoffe, die in ausreichender Menge geeignet sind, die Gesundheit schon bei einmaliger Exposition schädigen zu können.

In diesem Kapitel geht es um (unvermeidliche) **Rückstände** von gezielt und bewusst eingesetzten Stoffen bei der Produktion/Gewinnung von pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln. Rückstände müssen somit differenziert werden von Stoffen, die ungewollt und unbewusst unsere Lebensmittel verunreinigen bzw. in ihnen auftreten (Kontaminanten, Umwelt- und Prozesskontaminanten). Letztere werden in ► Kap. 11 behandelt.

12.2 Rückstände aus der landwirtschaftlichen Produktion

12.2.1 Pestizide

1948 wurde der Schweizer Chemiker P. Müller mit dem Nobelpreis für Medizin ausgezeichnet, nachdem er etwa zehn Jahre vorher die insektizide Wirkung des **DDT (Dichlordiphenyltrichlor-ethan)** erkannt hatte. Dieses Mittel dringt durch den Chitinpanzer in die Nerven von Insekten ein und schädigt Nervenenden und Zentralnervensystem so stark, dass recht bald der Tod durch Lähmung eintritt. Für den Menschen ist DDT in kleineren Mengen ungefährlich, lagert sich aber in seiner Fettsubstanz ab, so dass es schließlich verboten wurde.

Nicht zuletzt durch die Entdeckung P. Müllers wurde nach dem 2. Weltkrieg eine Entwicklung eingeleitet, die zur Synthese zahlreicher **Pflanzenschutzmittel**, auch als **Pestizide**

bezeichnet (lat. *pestis*: Seuche und *caedere*: töten, engl. pest: Schädling), führte. Heute ist ein rationeller Feldanbau ohne Anwendung von Pestiziden nicht mehr vorstellbar, obwohl wir wissen, dass dadurch das bisherige „natürliche“ Gleichgewicht zwischen Insekten und ihren Feinden erheblich geschädigt, wenn nicht gar vernichtet, worden ist. Andererseits beträgt der Ernteverlust auf der Welt allein durch Insekten, Pflanzenkrankheiten und Wildkräuter etwa ein Drittel. Außerdem ist der vollmechanisierte Anbau vieler Feldfrüchte, wie von Getreide, Kartoffeln und Rüben, ohne die Anwendung solcher Mittel nicht mehr denkbar.

Einteilung der Pestizide

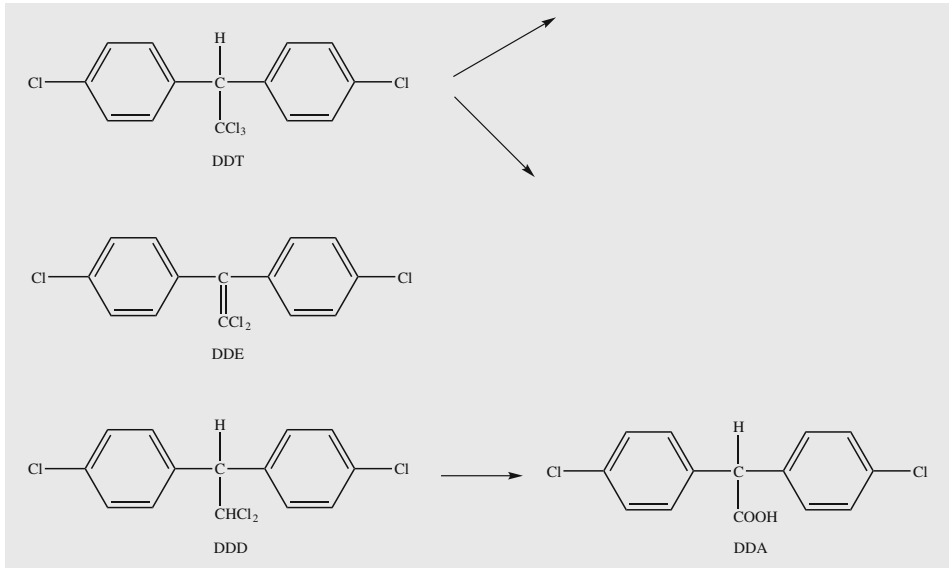
Nach ihrem Anwendungszweck werden Pestizide in folgende Untergruppen unterteilt:

- **Insektizide** gegen Insekten
- **Fungizide** gegen Schimmel
- **Akarizide** gegen Spinnmilben
- **Rodentizide** gegen Kleintiere (Ratten, Mäuse)
- **Nematizide** gegen Fadenwürmer, Würmer
- **Molluskizide** gegen Schnecken
- **Wachstumsregulatoren, Begasungsmittel** bzw. **Holzschutzmittel** (für Holzkisten, in denen z. B. Tee u. dgl. transportiert wird)

Der Begriff der Pestizide wird aber auch auf **Herbizide** angewandt, worunter sog. Unkrautvertilgungsmittel verstanden werden. „Unkräuter“ – besser **Wildkräuter** – besitzen häufig einen sehr viel stärkeren Wuchs als Kulturpflanzen, so dass diese dann durch Nährstoff- bzw. Lichtentzug geschädigt werden. Bei den Herbiziden wird unterschieden zwischen Total-Herbiziden, die jedes Pflanzenwachstum zerstören, und selektiv wirkenden Verbindungen, die z. B. wie die Wuchsstoff-Herbizide den Hormonhaushalt einer bestimmten Pflanzenart so weit verändern können, dass diese sich buchstäblich „zu Tode wächst“. Hierzu gehören bestimmte **Phenoxycarbonsäuren**, die so zweikeimblättrige Pflanzen vernichten, während einkeimblättrige Gewächse nicht geschädigt werden. Natürlich ist die Wirkung stets eine Funktion der angewandten Konzentration. Ähnliche chemische Strukturen besitzen auch Entlaubungsmittel, die während des Vietnam-Krieges (1965–1975) Anwendung fanden.

Herbizide können auf unterschiedliche Weise in Pflanzen wirksam sein. So wirken gewisse **Triazine** und **Harnstoff-Derivate** in erster Linie auf die Chloroplasten und beeinflussen damit die Photosynthese der Pflanze. Verbindungen bestimmter **Carbamat-** und **Thiocarbamat-Strukturen** vermögen durch Veränderung an den Chromosomen als Mitosehemmer zu wirken. Bezüglich der Aufnahme solcher Verbindungen in der Pflanze wird grundsätzlich zwischen **Kontakt-Herbiziden** und solchen, die über die Wurzeln in die Leitungsbahnen gelangen (**systemische Herbizide**), unterschieden. Sowohl Insektizide als auch Herbizide werden in wässriger Suspension oder an geeignete Pulver gebunden ausgebracht.

Die Anwendung einer so breiten Palette von Behandlungsmitteln hat die Risikomanager und den Gesetzgeber vor ernste Probleme gestellt. Zwar wird seit vielen Jahren angestrebt, nur noch solche Verbindungen einzusetzen, die bis zur Ernte vollständig abgebaut sind und somit im Lebensmittel nicht mehr vorkommen (**Nulltoleranz**). Es hat sich aber leider gezeigt, dass vor allem in den ersten Jahren ihrer Anwendung auch Mittel eingesetzt wurden, die gar nicht oder nur sehr unvollkommen metabolisiert wurden. Ein Beispiel ist das DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan), dass zu DDE (Dichlordiphenylethen) abgebaut und nicht mehr weiter metabolisiert



■ Abb. 12.1 Abbau von DDT (Erläuterungen s. Text)

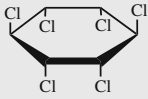
wird oder über das DDD (Dichlorphenyldichlorethan) eine Umwandlung in die Carbonsäure DDA (Dichlordiphenyllessigsäure) erfährt (■ Abb. 12.1).

Wie das DDT besitzen auch andere chlorierte Verbindungen die Eigenschaft einer außerordentlich großen Beständigkeit (**Persistenz**), so dass einige von ihnen sich im Laufe der Jahre praktisch über die ganze Welt verteilen konnten. Selbst in Muttermilch konnten sie in beachtlichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Inzwischen ist ihre Anwendung gesetzlich stark eingeschränkt bzw. überhaupt verboten worden; mit Hilfe empfindlicher analytischer Methoden ist es möglich nachzuweisen, dass Restmengen von ihnen auch in den Tierkörper gelangen und somit auch Lebensmittel tierischer Herkunft (Eier, Milch, Fleisch) solche Stoffe enthalten können. Bei DDT wurde auch eine endokrine Wirksamkeit nachgewiesen.

Der Verbraucherschutz auf diesem so wichtigen Gebiet wurde vom Gesetzgeber durch den Erlass von **Höchstmengen-Vorschriften** geregelt. Danach dürfen nur solche Lebensmittel gewerbsmäßig in den Handel gebracht werden, deren Restmengen an Pestiziden gesetzlich festgelegte Toleranzgrenzen nicht überschreiten. Diese **Höchstmengen** (engl. **maximum residue levels, MRL**) sind im Einzelnen festgelegt. Ab 2008 sind in der EU rund 1.100 Pestizide, die derzeit oder früher in der Landwirtschaft innerhalb und außerhalb der EU eingesetzt wurden bzw. werden und in Bezug auf 315 landwirtschaftlichen Erzeugnissen neu geregelt worden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass im Rahmen der Rückstandsanalytik auch auf die Abwesenheit bzw. die Einhaltung der sog. „**Default-Limits**“ („voreingestellte Höchstmenge“ = 0,01 mg/kg) von nicht erlaubten bzw. verbotenen Stoffen zu prüfen ist.

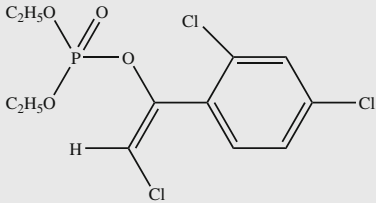
Da eine erschöpfende Darstellung aller dieser Verbindungen wenig angebracht erscheint, sind in ■ Abb. 12.2 nur einige wichtige Pestizide dargestellt.

Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) war ohne Zweifel eines der wichtigsten Insektizide, das als Atmungs-, Kontakt- und Fraßgift für die meisten Insekten tödlich wirkt. Es entsteht neben einer Reihe von Isomeren bei der Photochlorierung von Benzol. Insektizide Wirkungen entfaltet nur das γ-Isomer. Daher war auch nur diese Form in der Landwirtschaft zugelassen.



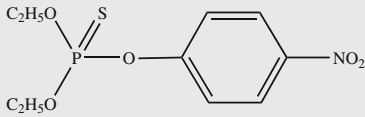
Lindan, Gammexan:
(γ -Hexachlorcyclohexan)
(verboten)

Saatgutbehandlungsmittel



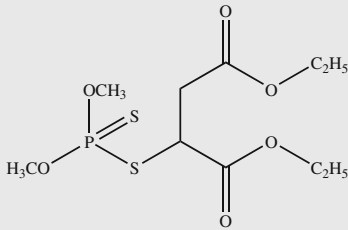
Chlortenvinphos:

Insektizid im Obst- und Gemüse



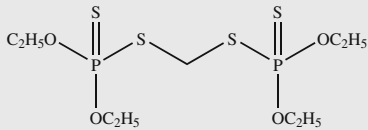
Parathion-ethyl (E 605):

Gegen beißende und saugende Insekten
im Obst- und Gemüseanbau



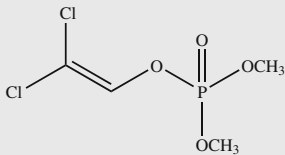
Malathion:

Gegen beißende und saugende Insekten
im Obst- und Gemüseanbau



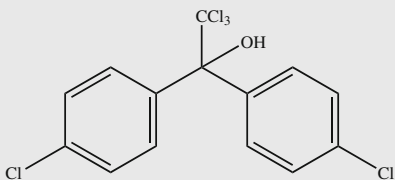
Ethion:

Gegen beißende und saugende Insekten
im Obst- und Gemüseanbau



Dichlorvos:

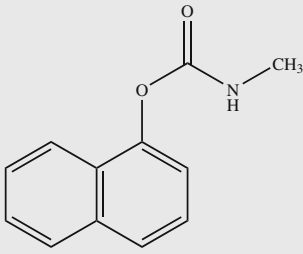
Getreideanbau



Dicofol:

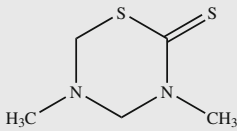
Akarizid im Obstanbau

■ Abb. 12.2 Aufbau und Verwendung einiger wichtiger Insektizide, Fungizide und Herbizide



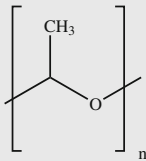
Carbaryl:

Gegen Kirschfruchtfliege, Sägewespen
und andere beißende Insekten



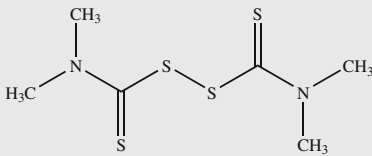
Dazomet:

Nematizid im Obst- und Gemüseanbau



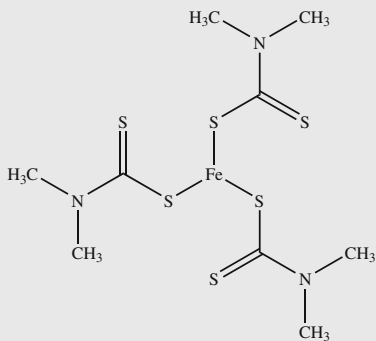
Metaldehyd.

Molluskizid im Gemüse- und Erdbeeranbau
n=4-6



Thiram:

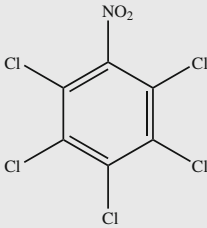
Gegen Schorf und *Botrytis cinerea* bei
Kernobst, Wein und anderen



Ferbam:

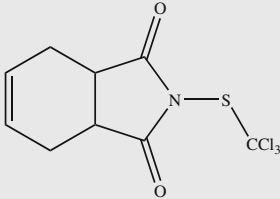
Gegen Schorf im Kernobstbau

■ Abb. 12.2 (Fortsetzung)



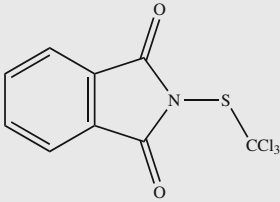
Quintozen:

Eingeschränkte Anwendung bei Roggen, Weizen und Kartoffelsaatgut



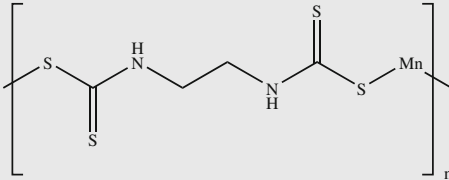
Captan:

Gegen Schorf, Bitterfäule usw. bei Obst



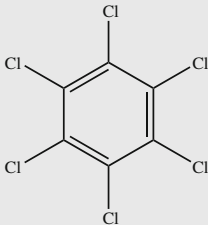
Folpet:

Fungizid



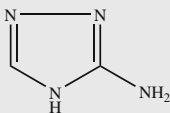
Maneb:

Fungizid



Hexachlorbenzol (HCB):
(verboten)

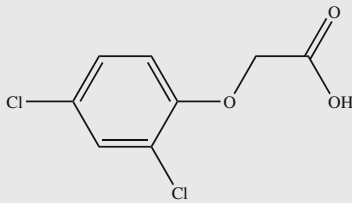
als Fungizid und Saatgut-Beizmittel
Nebenprodukt des Quintozens



Amitrol:

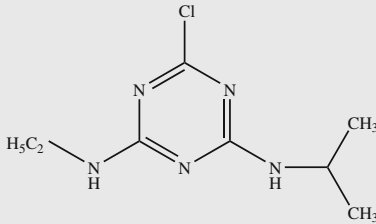
Gegen Quecke und andere Wildkräuter
im Ackerbau und Obstanbau

■ Abb. 12.2 (Fortsetzung)



2,4-Dichlorphenoxyessigsäure:
(2,4-D)

Gegen zweikeimblättrige Wildkräuter



Atrazin:

Gegen Wildkräuter bei Mais und Spargel

■ Abb. 12.2 (Fortsetzung)

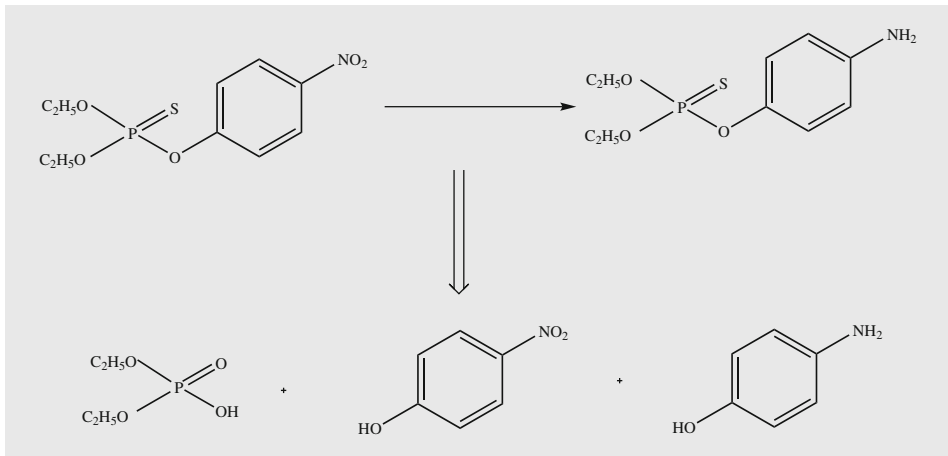
Parathion, Ethion und Malathion sind Beispiele für **Thiophosphor-** bzw. **Dithiophosphorsäureester**, die im Gemüse- und Obstbau gegen saugende und beißende Insekten eingesetzt werden. Weitere wichtige Insektizide aus der Klasse der Phosphorsäureester sind Dimethoat, Mevinphos, Bromphos und Chlorfenvinphos.

Diese Verbindungen werden von den Pflanzenblättern aufgenommen und wirken im Insekt an den Synapsen der Nerven als Cholinesterasehemmer, so dass sich dort **Acetylcholin** ansammelt. Als Folge treten schwere Nervenstörungen auf, so dass der Tod innerhalb kurzer Zeit eintritt. Auch für Menschen sind solche Stoffe giftig.

Zu trauriger Berühmtheit gelangte das als **E605** bekannte **Parathion**, dessen tödliche Dosis bei 0,1–0,2 g liegt. Auch durch die Atemluft sowie die Haut kann E605 in den menschlichen Körper gelangen, so dass beim Umgang mit allen diesen Stoffen Vorsicht geboten ist. Thiophosphorsäureester werden vor allem deshalb gerne im Obst- und Gemüseanbau verwendet, weil sie innerhalb kurzer Zeit zu nichttoxischen Produkten abgebaut werden (■ Abb. 12.3). Da die Thioester-Bindung schneller gespalten wird, ist z. B. Malathion weniger toxisch als Parathion, das von allen Thiophosphorsäureestern weitaus am giftigsten ist. Dennoch sind grundsätzlich Wartezeiten zwischen der Anwendung dieser Verbindungen und dem Verkauf des Produktes einzuhalten. Carbaryl ist ein Insektizid aus der Gruppe der **Carbamate**. Es wirkt ebenfalls auf die Cholinesterase; allerdings stellt sich seine Wirkung bei Warmblütern schwächer und langsamer dar.

E-Nummer

In **E605** steht das E für den veralteten Begriff „Entwicklungsnummer“ von Chemikalien. Das für Lebensmittelzusatzstoffe von der EU eingeführte Nummerierungssystem gebraucht ebenfalls E-Nummern. Das E steht hier allerdings für EU, Europa, oder sogar edible (dt. essbar) und hat mit der vorherig erwähnten Entwicklungsnummer nichts zu tun. Übrigens: Einen in der EU zugelassenen Zusatzstoff mit der Nummer „E605“ gibt es nicht.



■ Abb. 12.3 Abbau von Parathion

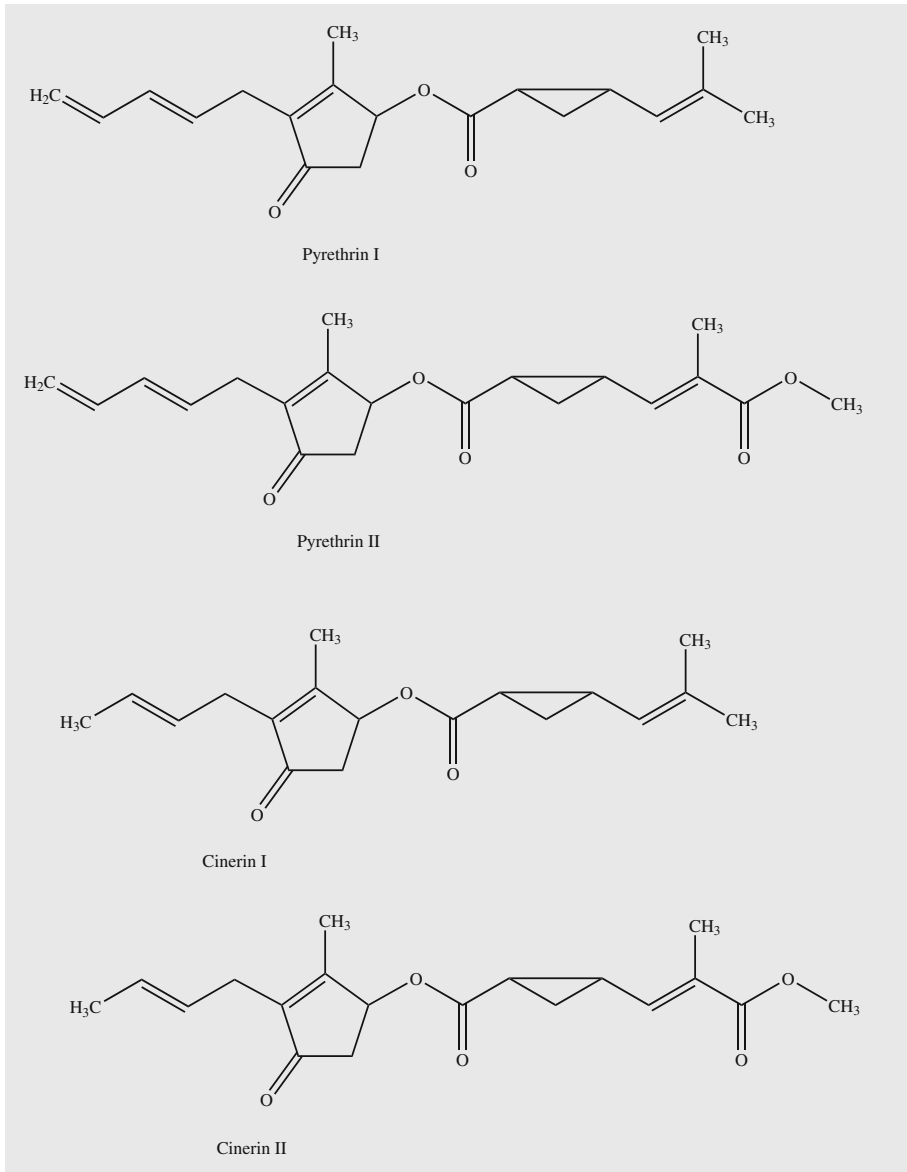
Neben anorganischen **Fungiziden** (elementarer Schwefel, Phosphonverbindungen sowie verschiedene Kupfersalze) werden heute eine Reihe organischer Produkte mit stark fungizider Wirkung eingesetzt. Unter ihnen befinden sich mehrere Abkömmlinge der **N,N-Dimethyldithiocarbaminsäure**, so ihr Eisensalz (Ferbam), Zinksalz (Ziram) und das Dimere (Thiram). Ähnliche Struktur besitzt Maneb, das indes ein Mangansalz einer substituierten Dithiocarbaminsäure darstellt. Zineb enthält stattdessen Zink, Mancozeb Zink (2,5 %) und Mangan (20 %). Diese Fungizide werden u. a. im Weinanbau eingesetzt. Diese Produkte wirken durch eine Blockierung von komplex an Enzymen gebundenen Metallen bzw. auch durch Beeinflussungen der Dehydrogenase. Diese Verbindungen sind gegenüber Säugetieren kaum giftig. Captan gehört zu den **Phthalimid-Fungiziden**. Es wirkt gegen verschiedene Schimmelpilzarten und Mehltau. Darüber hinaus zeigten mit Captan behandelte Pflanzen besonders hübsch ausgebildete Früchte und verzögerten Laubfall.

Quintozen ist eine der wenigen Chlorverbindungen, die heute international noch im Pflanzenschutz angewandt werden. Es wird vornehmlich bei Bananen, im Unterglasanbau von Salat, Chicorée und Gurken eingesetzt, aber auch als Saatbehandlungsmittel und Fungizid.

Mit Quintozen vergesellschaftet, kann das in Deutschland verbotene **Hexachlorbenzol (HCB)** in geringen Mengen als Nebenprodukt gefunden werden. Diese Verbindung wurde früher viel als Saatgutbeizmittel angewandt, bis eine epidemische Erkrankung mit zahlreichen Todesfällen in der Türkei (wegen eintretender dunkler Pigmentierung der Haut als „monkey disease“ bezeichnet) die Toxizität für den Menschen ergab. HCB taucht wegen seiner Persistenz auch heute noch in der Fettfraktion mancher tierischer Lebensmittel auf.

Mit **Dazomet** und **Metaldehyd** werden zwei Verbindungen beispielhaft genannt, die neben anderen gegen Würmer, Schnecken und Wühlmäuse eingesetzt werden.

Unter dem Namen **Pyrethrum** verbirgt sich ein natürliches Wirkstoffgemisch, das aus *Pyrethrum*-Arten (unserer Margerite ähnliche Korbblütler) gewonnen wird, die u. a. in Kenia, Tansania und den Balkanländern angebaut werden. Aus einer Tonne Blüten werden etwa 500 kg eines Extraktes gewonnen, der die Wirkstoffe **Pyrethrin I** und **II**, **Cinerin I** und **II** in Mengen von etwa 0,53 % enthält. Die genannten Verbindungen wirken als Berührung- und Fraßgifte gegen Insekten und niedere, wechselwarme Tiere, schaden dagegen Säugetieren und Vögeln kaum. Die in ■ Abb. 12.4 dargestellten Verbindungen sind neben **Nicotin** die stärksten pflanzlichen

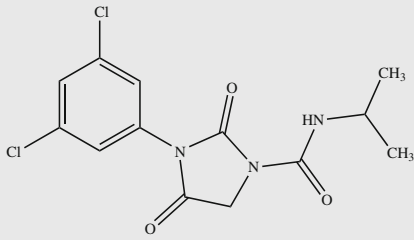


■ **Abb. 12.4** In Pyrethrumarten vorkommende Fraßgifte für Insekten

Insektizide und werden seit hundert Jahren gegen Haus- und Gewächshaus-Schädlinge (u. a. Kornkäfer und gewisse Würmer) eingesetzt. Auch die Pyrethrum-Verbindungen, von denen es einige synthetische Varianten gibt (z. B. **Cypermethrin**, **Deltamethrin**), sind in der Pflanzenschutz Höchstmengenverordnung erfasst.

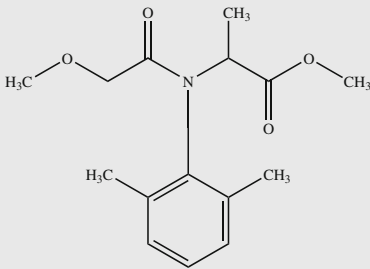
In ■ **Abb. 12.5** sind einige häufig verwendete Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel aus den genannten Verbindungsklassen aufgeführt.

Unter den selektiv wirkenden Herbiziden sind die **Chlorphenoxyalkansäuren**, z. B. **2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)**, die bekanntesten. Sie wirken als Wachstumshormone und wer-



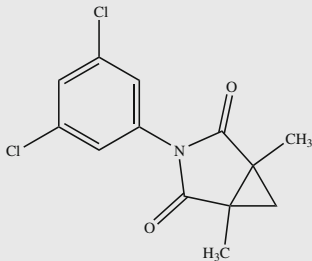
Iprodion:

Fungizid gegen *Botrytis cinerea* und andere Schädlinge im Wein- und Obstanbau



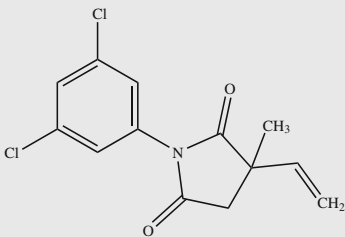
Metalaxyl:

Fungizid gegen durch Oomyceten verursachte Pflanzenkrankheiten



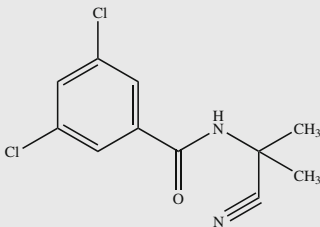
Procymidon:

Fungizid gegen *Botrytis*, *Sclerotinia*, *Monilinia* im Getreide-, Obst- und Gemüseanbau



Vinclozolin:

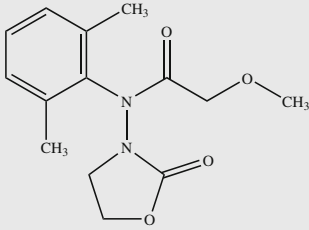
Kontakt-Fungizid zur Bekämpfung von *Botrytis cinerea* sowie gegen *Monilia* und *Sclerotinia* im Wein-, Erdbeer- und Gemüseanbau



Propyzamid:

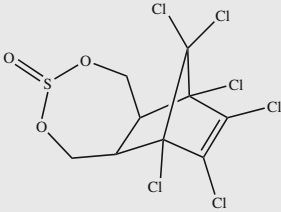
Herbizid gegen Wildgräser und Wildkräuter

■ Abb. 12.5 Weitere Beispiele für Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel



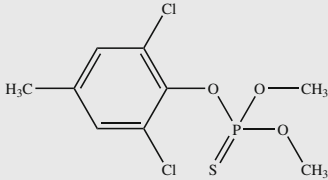
Oxadixyl:

Fungizid gegen Oomyceten im Obst- und Gemüseanbau, bei Tabak, Hopfen und Sonnenblumen



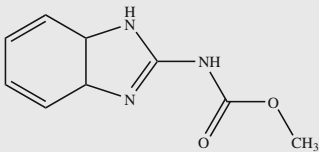
Endosulfan:

Kontakt-Insektizid und Akarizid mit Fraßgiftwirkung



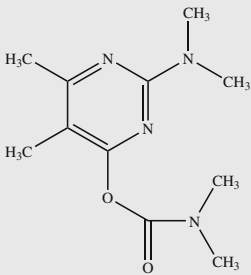
Tolcofosmethyl:

Fungizid zur Saatgut- und Bodenbehandlung im Gemüse-, Kartoffel-, Baumwoll- und Erdnussanbau



Carbendazim:

Fungizid zur Saatgutbehandlung im Getreide-, Obst- und Gemüseanbau



Primicarb:

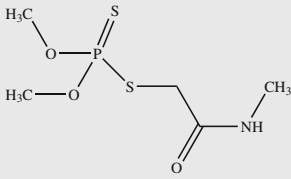
Kontaktinsektizid gegen Blattläuse, auch gegen Phosphorsäureester-resistente Arten



Dichlofluanid:

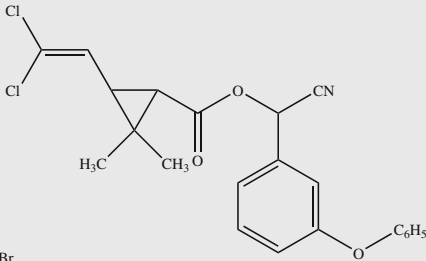
Fungizid gegen falschen Mehltau u.a. pilzliche Krankheitserreger im Obst- und Gemüseanbau

Abb. 12.5 (Fortsetzung)



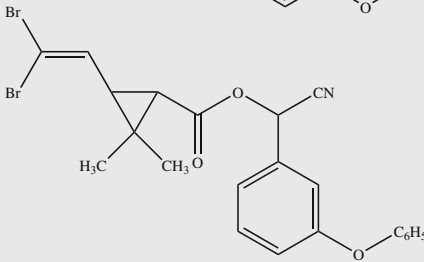
Dimethoat:

Kontaktinsektizid und Akarizid



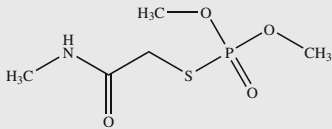
Cypermethrin:

Synth. Pyrethroid mit Fraß- und Kontaktgiftwirkung gegen zahlreiche Insekten



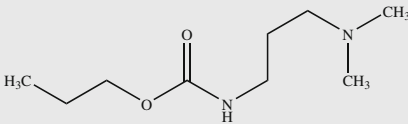
Deltamethrin:

Synth. Pyrethroid gegen zahlreiche Insekten



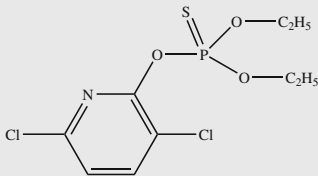
Omethoat:

Insektizid und Akarizid



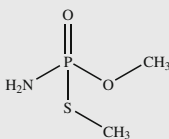
Propamocarb:

Fungizid gegen Phycomyceten im Erdbeer- und Gemüseanbau



Chlorpyrifos:

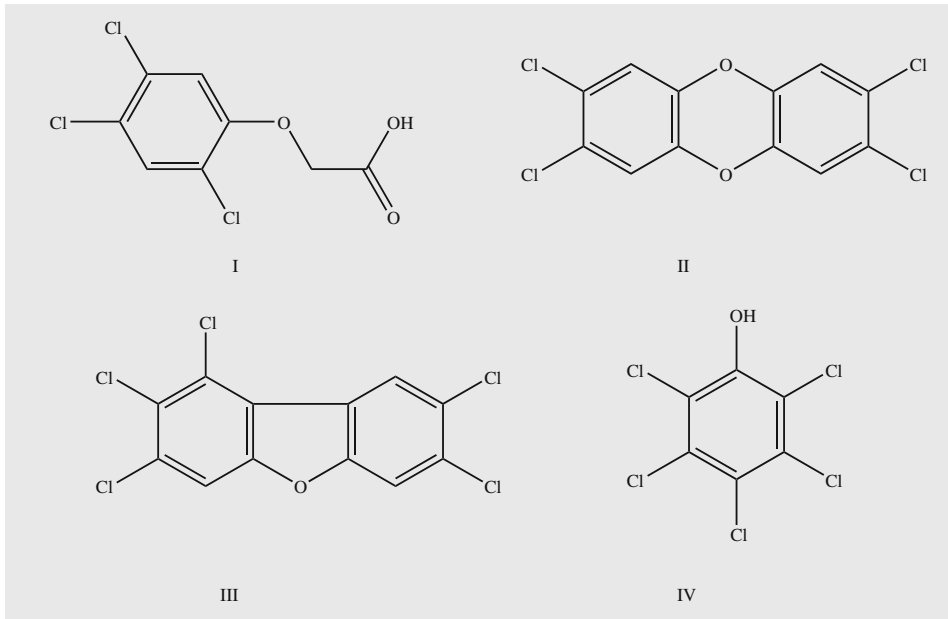
Insektizid gegen Blatt- und Bodeninsekten



Methamidophos:

Insektizid und Akarizid

■ Abb. 12.5 (Fortsetzung)



■ **Abb. 12.6** I 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T); II 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD); III 2,3,7,8,9-Pentachlordibenzofuran; IV Pentachlorphenol (PCP)

den zum Schutz einkeimblättriger Pflanzen (Monocotyledonae, hier vorwiegend Getreide) gegen Dikotylen (z. B. Hederich, Ackerwinde) eingesetzt. Ihre Toxizität gegen Warmblüter ist gering. Im Vietnam-Krieg wurde 2,4-D neben **Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T)** (■ Abb. 12.6) in hohen Dosen als Total-Herbizid zur Entlaubung undurchdringlicher Waldgebiete eingesetzt. Eines ihrer Nebenprodukte, das **2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD)** (■ Abb. 12.6), zeichnet sich durch stark teratogene Wirkung aus. Abgesehen von einigen Bakterientoxinen ist es die giftigste bekannte Substanz (■ Tab. 12.1). TCDD ist jene Substanz, die aus einer chemischen Fabrik im oberitalienischen Seveso 1976 bei der Herstellung von **Trichlorphenol** neben anderen Isomeren freigesetzt wurde und als Inbegriff des Risikos unkontrollierter chemischer Eingriffe in der Öffentlichkeit viele Diskussionen ausgelöst hat. In Spuren kommt TCDD auch in den Abgasen städtischer Müllverbrennungsanlagen und eigentlich überall dort vor, wo organisches Material in Gegenwart chlorhaltiger Verbindungen verbrannt wird (typischer Vertreter einer sog. Umweltkontaminante). Es entsteht neben anderen **Polychlordibenzo-p-dioxinen (PCDD)** und **Polychlordibenzofuranen (PCDF)**. Beide bilden je nach Chlorierungsgrad und Stellung der Chloratome zahlreiche Homologe und Isomere, die als **Kongenere** (s. Anmerkung in ► Abschn. 11.5.5) bezeichnet werden. So gibt es insgesamt 75 PCDDs und 135 PCDFs, wobei der PCDF-Gehalt in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen doppelt so hoch ist wie der der PCDDs.

Eine ähnliche Verbindung ist **Pentachlorphenol** (■ Abb. 12.6), das wegen seiner bakteriziden und fungiziden Wirkung früher oft in Holz-, Textil- und Lederschutzmitteln eingesetzt wurde. Durch Übertragung wurden Spuren davon auch in Lebensmitteln gefunden, so 0,4–300 µg/kg in Pilzen und Schweinefleisch. Akut ist es weniger toxisch als PCDDs und PCDFs, die es in Spuren enthalten kann. Es wird indes als cancerogen beschrieben und ist in Deutschland seit 1985 außer Gebrauch. Derzeit wird versucht, international einen Verzicht auf diese Chemikalie zu erreichen.

■ Tab. 12.1 Vergleichende Toxizitäten einiger ausgewählter Substanzen

Substanz	Geringste letale Dosis (µg/kg)
Botulinum-Toxin A	0,00003
Tetanus-Toxin	0,0001
Diphtherie-Toxin	0,3
TCDD	1
Saxitoxin	9
Tetrodotoxin	8–20
Bufotoxin (Krötengift)	390
Curare (Pfeilgift)	500
Strychnin	500
Muscarin	1.100
Diisopropylfluorophosphat (Kampfstoff, Cholinesterasehemmer)	3.100
Natriumcyanid	10.000

Quelle: Reggiani (1978)

Amitrol ist ein **Triazol-Derivat**, das auf die Chlorophyll-Synthese von Pflanzen einwirkt und so gezielt als Herbizid eingesetzt werden kann. Das Wildkrautvernichtungsmittel **Atrazin** ist in der letzten Zeit häufiger im Trinkwasser gefunden worden. Die Mengen waren allerdings noch so gering, dass das dadurch abschätzbare Risiko für die Gesundheit des Verbrauchers noch unter der durch Aufnahme dieser Substanz mit Feldfrüchten lag.

Es ist durchaus verständlich, wenn gesundheitsbewusste Verbraucher solche Lebensmittel bevorzugen, deren Aufmachung auf Naturreinheit und Rückstandsfreiheit hindeuten. Die Kontrolle derartiger Lebensmittel hat indes immer wieder gezeigt, dass auch sie nicht frei von Pflanzenbehandlungsmitteln waren, da entweder doch mit derartigen Präparaten gespritzt worden war (z. B. beim Nachweis von Parathion) oder die Wirkstoffe aus dem Ackerboden aufgenommen wurden. Die intensive Kontrolle auf solche Verbindungen in Lebensmitteln hat einen ständigen Rückgang der Beanstandungsquoten wegen Überschreitens der gesetzlich zugelassenen Konzentrationen bewirkt. Zwar werden mit äußerst sensitiven Analysemethoden Pestizidrückstände ständig und in vielen Lebensmitteln nachgewiesen, ihre Konzentrationen liegen aber überwiegend unter den erlaubten Höchstmengen. So ergab das EU-Monitoring von Pestizid-Rückständen in Lebensmittelproben des Jahres 2008, dass bei den mehr als 70.000 untersuchten Proben 96,5 % den rechtlichen Regeln entsprechen (EFSA Journal 2010).

Auch in Lebensmitteln tierischer Herkunft werden Rückstände von Pestiziden und Pflanzenbehandlungsmitteln gefunden. Meistens sind sie nicht unmittelbar in diese Lebensmittel gelangt, sondern über Futtermittel hineingetragen worden (**Carry over**). Dadurch wird dieses Problem weniger gut steuerbar, zumal Futtermittel häufig importiert werden. Außerdem werden persistente Verbindungen wie z. B. DDT und seine Metaboliten ständig wieder aufgenommen, so dass hier gewisse Höchstmengen geduldet werden müssen. Das gleiche gilt für einige tropische Produkte wie Tee, Gewürze, Kaffee, Kakao und Ölsaaten. Während DDT nämlich in

Deutschland nicht mehr hergestellt wird, findet es in einigen Teilen der Welt wegen seiner vorzüglichen insektiziden Wirkung nach wie vor Anwendung, z. B. im Kampf gegen Malaria.

12.2.2 Antibiotika

Die **Tiermast** wird heute unter gleichen ökonomischen Aspekten betrieben wie die industrielle Produktion. Daher finden wir heute in Mastbetrieben sehr viel mehr Tiere vor, als das früher der Fall war. Hieraus ergibt sich zweifellos eine erhöhte Infektionsgefahr, der u. a. durch Zugabe von **Antibiotika** zum Futter vorgebeugt werden soll. So wird etwa die Hälfte der Antibiotikaproduktion auf der Welt in der Landwirtschaft eingesetzt. Da sich gleichzeitig gewisse Vorteile durch schnellere Gewichtszunahmen (durch Bakterienhemmung im Darm) ergaben, die die Einsparung von Futter ermöglichten, werden seit etwa 40 Jahren Antibiotika, ursprünglich in der Hauptsache **Tetracycline**, **Penicillin** und **Bacitracin**, in der Tiermast verwendet. Solche Antibiotika werden normalerweise im Tierkörper innerhalb von 5 Tagen abgebaut. Dennoch gelangten sie häufiger ins Fleisch (vor allem die Tetracycline), besonders dann, wenn bei Erkrankungen höhere Dosen gespritzt und die vorgeschriebenen Wartezeiten nicht eingehalten wurden. Auch nach Penicillinbehandlung von Kühen gegen Mastitis wurde festgestellt, dass eine dreitägige Wartezeit offenbar nicht ausgereicht hatte, da Antibiotikarückstände in die Milch gelangt waren. Über die Problematik der Anwesenheit solcher Rückstände für die Käseerei ► Abschn. 16.12.2.

Aus einer Verschleppung von Antibiotikarückständen in das Lebensmittel können sich beim Menschen Resistenzprobleme ergeben. So werden Resistenzen gegen **Chlortetracyclin** auf seine Anwendung bei der Schweinemast zurückgeführt. Dabei können erworbene Resistenzen offenbar auch durch Genaustausch unter den Keimen selbst weitergegeben werden.

Einteilung der Antibiotika

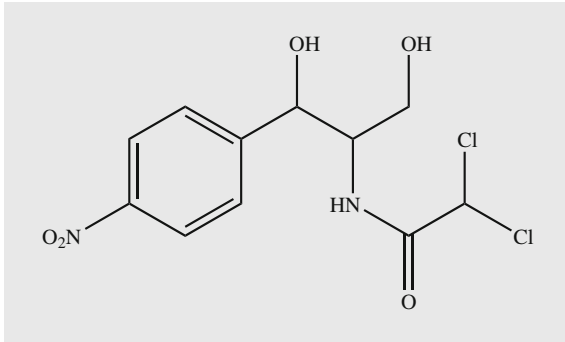
Von der FAO/WHO wurden die **Antibiotika** bezüglich ihrer resistenzfördernden Eigenschaften ansteigend so eingeordnet:

- Bacitracin, Flavomycin, Virginiamycin
- Polymyxine, Tylosin u. a. Makrolide
- Penicilline und Tetracycline
- Ampicillin und Cephalosporin
- Aminoglycosid-Antibiotika (Streptomycin, Neomycin)
- Chloramphenicol

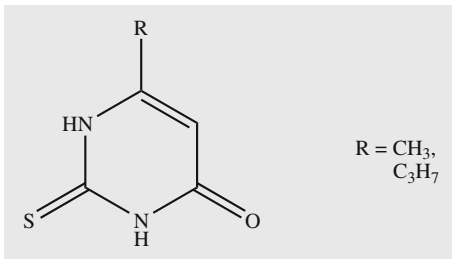
Es ist in diesem Zusammenhang die Forderung erhoben worden, Antibiotika der letzten drei Gruppen im Lebensmittelbereich überhaupt nicht einzusetzen.

Antibiotika werden verschiedentlich auch zur **Lebensmittelkonservierung** eingesetzt. So kann z. B. etwa 10 mg/kg **Chlor-** bzw. **Oxytetracyclin** dem für die Kühlung von Frischfisch verwendeten Eis zugemischt werden, um die Haltbarkeit zu verlängern. In Ostasien wird **Tylosin** zum Konservieren von Fischzubereitungen verwendet. In Deutschland sind solche Anwendungen grundsätzlich verboten.

In Futtermitteln, z. B. für die Kälber- und Schweinemast, sind nur noch solche Verbindungen zugelassen, die in der Humanmedizin nicht angewandt werden, um so einer Entwicklung von Krankheitserregern vorzubeugen, die gegen solche Antibiotika resistent sind. Außerdem



■ Abb. 12.7 Chloramphenicol



■ Abb. 12.8 Thiouracile

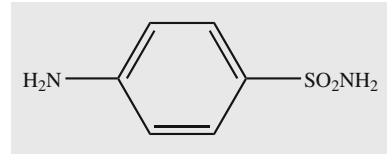
sind in jedem Fall die Wartezeiten zwischen Verabreichung des Medikaments und der Schlachtung einzuhalten. Insbesondere ist es verboten, Fleisch durch Antibiotikagaben zu konservieren. Antibiotika können in Lebensmitteln z. B. durch den **Hemmstofftest** (Behinderung des Wachstums von ausgesuchten Mikroorganismen durch die Probe) nachgewiesen werden. In Eiern und Eiprodukten wurde früher mitunter **Chloramphenicol** (■ Abb. 12.7) nachgewiesen, das den Hühnern zur Vorbeugung gegen Erkrankungen mit dem Futter verabreicht worden war. Die Anwendung von Chloramphenicol bei Lebensmittel liefernden Tieren ist innerhalb der EU seit 1994 verboten. Es kann mit modernen analytischen Methoden sehr empfindlich nachgewiesen werden.

12.2.3 Thyreostatika und Beruhigungsmittel

Die Massentierhaltung setzt die Tiere zusätzlichen Stresssituationen aus. Das umso mehr, als die Forderung des Verbrauchers nach magerem Fleisch die Züchtung außerordentlich stressanfälliger Schweinerassen begünstigt hat. Daher gab es Interesse an einer Ruhigstellung solcher Tiere, zumal Stressbelastungen zu Qualitätseinbußen beim Fleisch (z. B. zur Bildung von PSE-Fleisch, ► Abschn. 16.2.1) führten. Das wird u. a. durch Zugabe von **Thyreostatika** mit dem Futter bewirkt, die die Schilddrüsenfunktion der Tiere herabsetzen. Bekannte Thyreostatika sind Methyl- und Propylthiouracil (■ Abb. 12.8).

Gleichzeitige schnellere Gewichtszunahmen bei Rindern stellten sich im nach hinein indes als Täuschung heraus, da nur die Innereien schwerer waren. Die Anwendung solcher Thyreostatika ist in Deutschland verboten. Stattdessen werden heute als Antistress- und Beruhigungsmittel sog. **β-Rezeptorenblocker** und **Tranquilizer** eingesetzt. Typische Verbindungen dieser Art sind Stresnil, Rompun und Promazin, die ebenfalls bis zur Schlachtung wieder ausgeschieden sein müssen. Hier ergeben sich Probleme, da diese „Antistressoren“ den Tieren auch vor dem

■ **Abb. 12.9** Beispiel für ein Sulfonamid: Sulfanilamid (Prontalbin®)



Transport zum Schlachthof verabreicht werden, wo sie durch ihre neuen Umgebungen besonderen Stresssituationen ausgesetzt sind. β -Rezeptorenblocker wie z. B. das Carazolol (■ Abb. 12.10) können schon in niedrigen Konzentrationen wirken. Bei Carazolol beträgt die Wartezeit bis zum Schlachten drei Tage, in einigen EU-Mitgliedsstaaten wird auf eine Wartezeit verzichtet.

Zur Vermeidung von Stresssituationen vor der Schlachtung wird in zeitgemäß arbeitenden Schlachtbetrieben auf Beruhigungsmittel verzichtet, indem den Tieren durch geeignete Umgebungsfaktoren eine „angenehme“ Atmosphäre geschaffen wird (bei Schweinen: feine Berieselung mit Wasserdunst, Fußbodenheizung u. ä.).

12.2.4 Weitere Tierarzneimittel

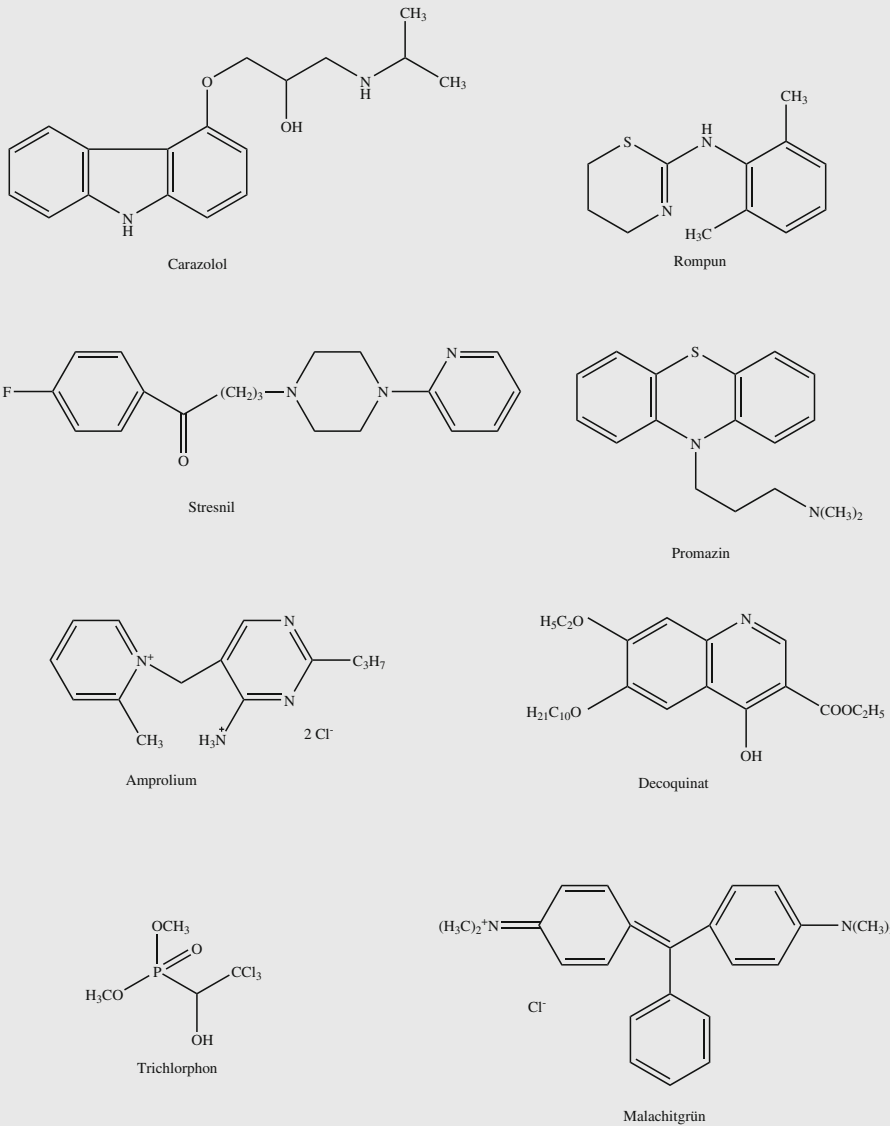
In der Anwendung sind zahlreiche Präparate, die hier nicht alle erwähnt werden können. Ihre Anwendung durfte früher nur unter der Voraussetzung erfolgen, dass sie im Lebensmittel nicht mehr nachweisbar waren. Hier galt gesetzlich allerdings immer noch eine „Nulltoleranz“, die angesichts der immer empfindlicher werdenden Analytik nicht einzuhalten war. Inzwischen ist auch für Tierarzneimittel eine Höchstmengenverordnung erlassen worden.

Sulfonamide werden unter anderem zur Therapie von Infektionen angewendet. Sie sind wirksam durch kompetitive Hemmung der Folsäuresynthese (anstelle der sehr ähnlich aufgebauten p-Aminobenzoesäure). Da Sulfonamide z. B. auch in die Milch gelangen können und dann in der Käserei schwere Schäden verursachen, wird dafür vorgesehene Milch speziell untersucht. Eine Beispielstruktur für ein Sulfonamid findet sich in ■ Abb. 12.9.

Coccidiostatika werden vorwiegend in der Geflügelhaltung gegen Coccidiose eingesetzt. Bekannte Mittel sind hier **Amprolium** und **Decoquinat** sowie gewisse **Nitrofurane**, die auch gegen Harnwegsinfektionen zur Anwendung kommen.

Antiparasitika werden z. B. gegen Leberegel und Würmer in der Hühnerhaltung eingesetzt, indem sie dem Futter zugemischt werden. Auch von ihnen können nicht metabolisierte oder nicht ausgeschiedene Rückstände im Lebensmittel (z. B. in Eiern) auftauchen. Ein Beispiel ist das **Trichlorphon**.

In ■ Abb. 12.10 sind die Formeln der im Text genannten Verbindungen gezeigt. Es muss an dieser Stelle aber darauf hingewiesen werden, dass es sich hier nur um einige wenige Beispiele handelt. Nach Schätzung der Pharmaindustrie sollen etwa 2.000 verschiedene Präparate mit etwa 250 Wirkstoffen für die Therapie von Tieren zur Verfügung stehen. Eine besondere Art vorbeugender Medikation ist die Behandlung von Forellengewässern mit **Malachitgrün**, um die Fische vor Ektoparasiten zu schützen. Rückstände davon sind dann im Fischmuskel nachweisbar.



■ Abb. 12.10 Beispiele für Tranquilizer, β -Rezeptorenblocker, Coccidiostatika und Antiparasitika

12.2.5 Anabolika

Anabolika sind Stoffe, die durch Eingriff in den Hormonhaushalt des Körpers eine höhere Stickstoff-Retention und damit eine erhöhte Proteinbildung bewirken (endokrine Disruptoren). Als Masthilfsmittel bei Kälbern eingesetzt gewährleisteten sie damit bessere Futterausnutzung und um 5–15 % höhere Gewichtszunahmen. Die bekannten Anabolika wirken alle als Sexualhormone und sind damit Stoffe mit pharmakologischer Wirkung, die in Lebensmitteln nicht vorhanden sein dürfen.

Endokrine Disruptoren

Endokrine Disruptoren sind Verbindungen, die wie Hormone wirken und dadurch das endokrine System von Mensch und Tier stören können. Hierbei kann es sich um natürliche oder synthetisch hergestellte Stoffe handeln. Beispiele sind im Umwelt-/Lebensmittelbereich DDT, PCB, DES, Bisphenol A, Nonylphenol, Phthalsäureester, Tributylzinn, Nitromoschus-Verbindungen, Cadmium, Fenoxycarb. (Vgl. hierzu auch Anmerkung in ► Abschn. 20.3)

Unterschieden wird zwischen

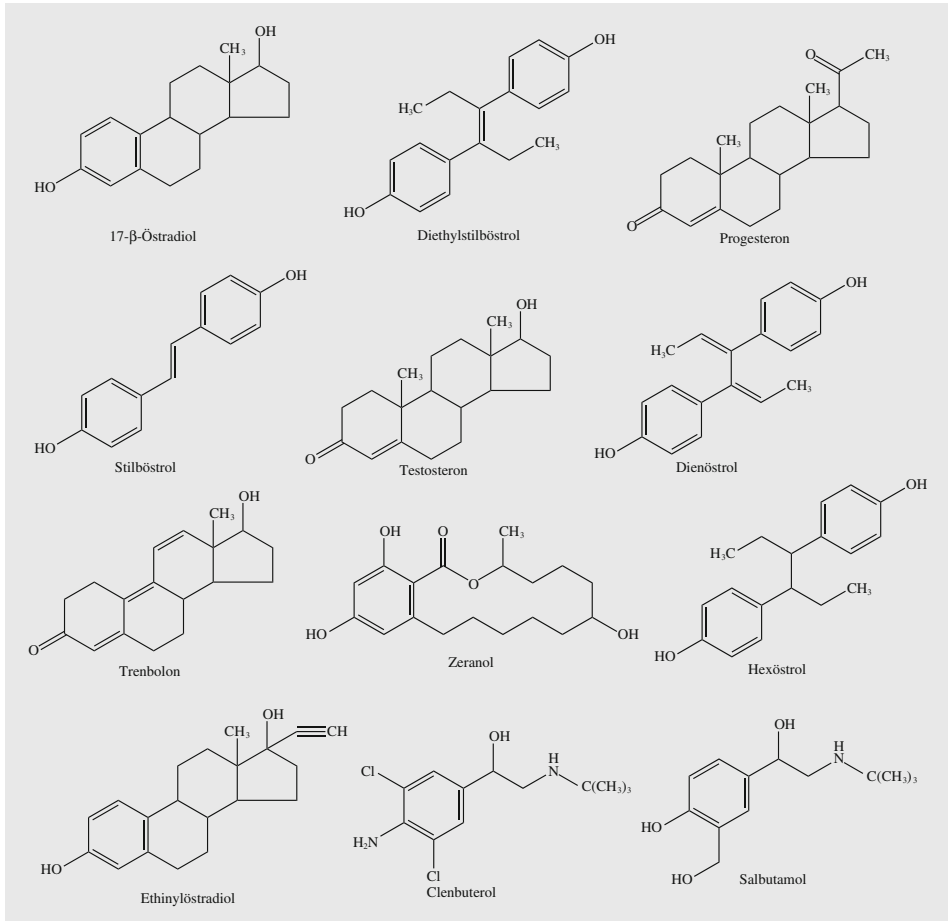
- natürlichen Sexualhormonen: **17- β -Östradiol** (Östrogen), **Progesteron** (Gestagen), **Testosteron** (Androgen)
- synthetischen Steroidabkömmlingen: **Trenbolon**, **Methyltestosteron**, **Ethinylöstradiol**
- synthetischen Anabolika ohne Steroidstruktur: **Diethylstilböstrol** (DES), **Stilböstrol**, **Dienöstrol**, **Hexöstrol**, **Zeranol**
- β -Sympathomimetica (**Clenbuterol**, **Salbutamol**)

Die größte Wirksamkeit geht von östrogen-wirkenden Verbindungen aus; häufig empfiehlt sich aber eine Kombination mit einem gestagen oder androgen wirksamen Stoff. Dabei werden häufig sogenannte „**Hormoncocktails**“ verabreicht. Um den Übergang ins Fleisch möglichst gering zu halten, werden sie oft in Form von Pellets hinter den Ohren des Kalbs implantiert, von wo aus sie gelöst werden und in den Körper übergehen, während diese Partien beim Schlachten herkömmlicherweise verworfen werden. Abzulehnen sind dagegen intramuskuläre Injektionen an anderen Körperstellen oder die Verabreichung stark oral wirksamer Präparate mit dem Futter. Dies trifft z. B. für **Diethylstilböstrol**, **Hexöstrol** und **Ethinylöstradiol** zu, während die orale Wirksamkeit von 17- β -Östradiol nur 10 % und von Zeranol nur 1 % davon beträgt.

Zeranol entsteht durch katalytische Hydrierung aus dem ähnlich wirkenden Mykotoxin Zeralenon, das bekannt wurde, als Sauen nach Verfütterung von verschimmeltem Mais (Schimmelpilz *Gibberella zeae*) östrogenbedingte Symptome zeigten. Auch Zeranol wirkt als Östrogen.

Ethinylöstradiol ist eine Komponente der in der „Pille“ verwendeten Kontrazeptiva. Das oral stark wirksame **Diethylstilböstrol** (DES) wurde früher über längere Zeit offenbar auch von Futtermittelhändlern dem Tierfutter zugesetzt, nachdem diese die Verbindung über einen „grauen Markt“ erhalten hatten. DES wird vom Tier bei weitem nicht so schnell ausgeschieden wie andere Anabolika, da es aus der Leber über den Gallenweg in den Darm gelangt, wo eine erneute Rückresorption stattfindet. DES wurde früher im Humanbereich als Arzneimittel angewandt, wurde dann aber abgesetzt, als erkannt wurde, dass es offenbar cancerogen wirksam ist. Der über lange Zeit unbemerkt gebliebene, bedenkenlose Einsatz von DES als Masthilfsmittel hat zu Maßnahmen geführt, die den Handel mit Tierarzneimitteln stark einschränken und unter stärkere Kontrolle stellen.

Vor mehreren Jahren wurde die Verwendung oral wirksamer **β -Sympathomimetica** (z. B. Clenbuterol, Salbutamol) publik. Hierbei handelt es sich um Pharmaka, die als Broncholytika wirken und über β -Rezeptoren Herzkranz- und -muskelgefäße erweitern und so den Kreislauf anregen. Während Clenbuterol auch beim Tier als Heilmittel angewandt wurde, war Salbutamol nur für die Behandlung des Menschen vorgesehen. Über Trinkwasser oder Futter an Schweine verabreicht bewirken sie eine Verminderung des Fettanteils zugunsten von Muskeln, so z. B. eine Verminderung der Rückenspeck-Dicke. Derartige Medikamente wurden offenbar auch an Rinder, Schafe und Geflügel verfüttert.



■ Abb. 12.11 Mögliche Anabolika in der Tiermast

Anabolika (Formeln einiger Anabolika ■ Abb. 12.11) entfalten ihre Wirksamkeit vor allem bei jungen Tieren, bei denen die Bildung von Sexualhormonen noch nicht voll begonnen hat. Optimale Wirkungen werden daher bei Kälberbullen im Alter von 10–11 Wochen erhalten. Dabei ist eine östrogene Wirkung keineswegs erwünscht, sondern es wird vielmehr eine vorgezogene Geschlechtsreife angestrebt. Bei bestimmungsgemäßer Anwendung soll die Hormonkonzentration im Muskel der Tiere niedriger sein als z. B. bei geschlechtsreifen Rindern.

Nachweis und Bestimmung von Anabolika im Fleisch erfordern spezielle Methoden, da ihre Menge nur selten 1 µg/kg überschreitet. Gut durchführbar ist dagegen die Untersuchung von Urin und Kot der Tiere, wo die Anabolika oft in 100- bis 1.000-fach höheren Konzentrationen vorliegen.

Literatur

- EFSA Journal (2010) Scientific Report of EFSA (2008) Annual Report on Pesticid Residues 8 (6): 1646
 Reggiani G (1978) Medical problems raised by the TCDD contamination. Arch Toxikol 40: 161–188

Unverträglichkeits- reaktionen/Allergien gegen Lebensmittel

Reinhard Matissek

13.1 Einführung

Der Genuss einer Reihe von Lebensmitteln kann bei bestimmten Menschen zu allergisch bedingten **Unverträglichkeitsreaktionen** führen. Die Reaktionen können sowohl an der Haut, an den Schleimhäuten des Mund- und Rachenraumes, der Atemwege und der Augen als auch im Magen-Darm-Trakt auftreten. Mögliche Symptome sind z. B. Magenschmerzen, Durchfall, Lippen- und Rachenschwellungen, Schnupfen, Bindehautentzündungen und Bronchialasthma. Daneben sind auch lebensbedrohliche Schockreaktionen, z. B. der **anaphylaktische Schock** bekannt. Umstritten ist dagegen die Zurückführung vieler unspezifischer Symptome auf Lebensmittel bzw. deren Inhaltsstoffe, die immer wieder diskutiert wird, z. B. Müdigkeit, Kopfschmerzen, Migräne, oder auch auffällige Verhaltensstörungen (z. B. **hyperkinetisches Syndrom** bei Kindern).

Die systematische Darstellung der Ursachen von **Überempfindlichkeiten gegen Lebensmittel** ist schwierig, vor allem, weil in der Literatur erhebliche Unterschiede in der Definition der Fachbegriffe vorkommen. Zudem sind für ein Symptombild häufig mehrere Pathomechanismen in Betracht zu ziehen, was die systematische Darstellung erschwert.

In ■ Abb. 13.1 ist die von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung (DGE) modifizierte Einteilung der Unverträglichkeitsreaktionen wiedergegeben. Daneben müssen immer auch psychische Komponenten als Mitursachen berücksichtigt werden. Alle im Folgenden beschriebenen Unverträglichkeitsreaktionen können durch Alkohol oder Genussmittel verstärkt werden.

Lebensmittelallergie

Nur, wenn das Immunsystem an der Reaktion beteiligt ist, handelt es sich um eine echte **Lebensmittelallergie**. Eine solche allergische Lebensmittel-Hyperaktivität kann antikörper- und/oder zellvermittelt sein und führt bei den Betroffenen zu objektiven wiederholten Symptomen. Diese treten durch Exposition eines definierten Stimulus auf, der von Gesunden problemlos toleriert wird (Bruijnzeel-Koomen et al. 1995).

13

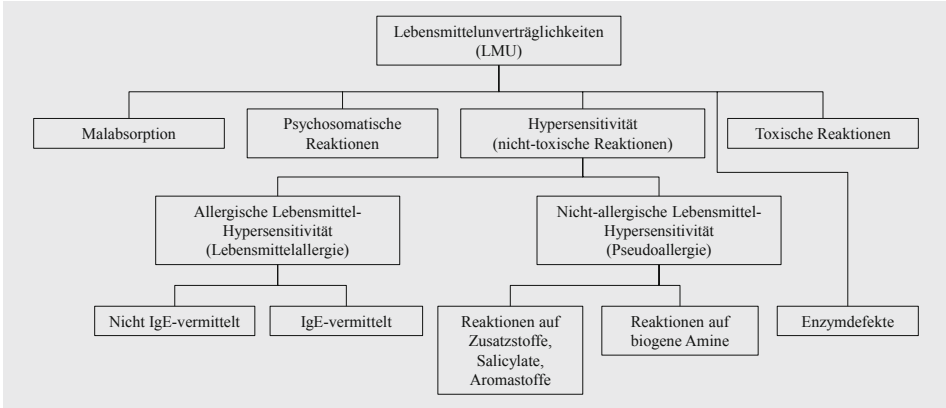
13.2 Nicht-toxische Reaktionen

13.2.1 Allergische Reaktionen (Allergien)

Der Begriff **Allergie** bezeichnet eine „erworbene Änderung der Reaktionsfähigkeit des Organismus in zeitlicher, qualitativer und quantitativer Beziehung“, hervorgerufen durch wiederholten Kontakt mit Allergenen (Pirquet 1906). Die allergischen Reaktionen werden in vier grundsätzliche immunpathologische Mechanismen eingeteilt, die in ■ Tab. 13.1 zusammengestellt sind. Der Allergie gegen Lebensmittel, in der medizinischen Terminologie meist mit „**Nahrungsmittelallergie**“ (**NMA**) bezeichnet, liegt eine antikörpervermittelte **Typ-I-Reaktion (Sofortreaktion)** zugrunde.

Terminologie

Während sich in der medizinischen Terminologie i. d. R. der Begriff „**Nahrungsmittelallergie**“ durchgesetzt hat, wird in den Lebensmittelwissenschaften dagegen der Begriff „**Lebensmittelallergie**“ verwendet.



■ Abb. 13.1 Einteilung der Unverträglichkeitsreaktionen auf Lebensmittel. (Quelle: DGE 2009)

■ Tab. 13.1 Einteilung der Überempfindlichkeitsreaktionen gegen Lebensmittel

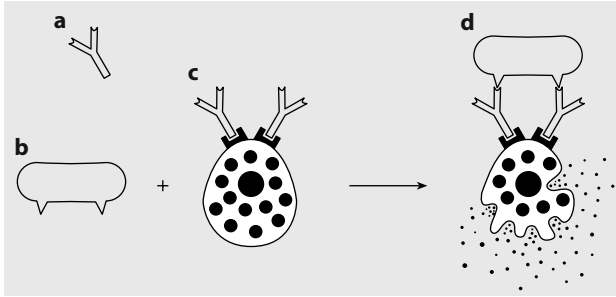
Erkrankung	Mechanismus	Symptomauslöser
Allergie	Immunreaktion	Meist Proteine oder Glycoproteine aus den verschiedensten Lebensmitteln
Pseudoallergische Reaktion (PAR)	Verschieden, jedoch keine Immunreaktion	Häufig niedermolekulare Lebensmittelinhalts- oder Zusatzstoffe
Intoleranzreaktionen	Enzymdefekte	z. B. Lactose, Fructose, Phenylalanin
Intoxikationen	Pharmakologische bzw. toxikologische Wirkung	z. B. biogene Amine, Alkaloide, Bakterientoxine, Mykotoxine, Kontaminanten

Quelle: Gell und Coombs (1968)

Das bekannteste Beispiel für diese allergische Typ-I-Reaktion ist die Pollenallergie, die sich z. B. als „**Heuschnupfen**“ äußert.

Ca. 25 % der Bevölkerung in den westlichen Industrienationen leiden an einer allergischen Erkrankung. Die Häufigkeit der Lebensmittelallergien wird im Weißbuch „Allergie in Deutschland“ auf ca. 2–3 % der Erwachsenen und ca. 4 % bei Kleinkindern geschätzt (Deutsche Gesellschaft für Allergologie und klinische Immunologie, 2004). Andere Quellen gehen von einer Häufigkeit von bis zu 7,5 % bei Säuglingen und Kleinkindern aus (Jäger und Wüthrich, 2002). Exakte Zahlen stehen aber nach wie vor nicht zur Verfügung.

Der Ablauf der Entstehung und der Mechanismus der Lebensmittelallergie kann vereinfacht folgendermaßen dargestellt werden: Beim Erstkontakt mit dem eigentlich nicht schädlichen Allergen kommt es zur „**Sensibilisierung**“. B-Zellen (Lymphozyten) mit spezifischen Rezeptoren für das Allergen werden zur Vermehrung angeregt. Aus diesen gehen spezialisierte Plasmazellen hervor, welche **Antikörper (Immunglobuline)** der Klasse **IgE** gegen das Allergen synthetisieren und an das Blut abgeben. Antikörper sind Glycoproteine, die mit **Antigenen**, hier also dem Allergen, hochspezifische nichtkovalente Bindungen eingehen können. Im Blut und in den Geweben befinden sich Zellen des Immunsystems (Basophile und Mastzellen), die Rezeptoren für den konstanten, nicht allergenspezifischen Teil der Antikörpermoleküle



■ **Abb. 13.2a–d** Schematische Darstellung des Ablaufs der allergischen Sofortreaktion. Allergenspezifische IgE-Antikörper (a), die von Plasmazellen synthetisiert werden, binden sich an Rezeptoren auf der Oberfläche von Mastzellen (c) und führen so zu deren Sensibilisierung. Das Allergen (b) reagiert nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip mit den membranständigen Antikörpern und führt zu deren Überbrückung. Dadurch kommt es zur Degranulation der Mastzelle (d), die mit der Freisetzung physiologisch aktiver Mediatorsubstanzen einhergeht

besitzen. Die Antikörper können an diese Rezeptoren binden, so dass die Zelloberfläche mit ihnen besetzt sein kann. Die Zellen haben außerdem die Eigenschaft, physiologisch aktive Mediatorsubstanzen, z. B. **Histamin**, **Serotonin** und **Leukotriene**, zu synthetisieren und diese in ihren Granula zu speichern.

Nach erfolgter Sensibilisierung kommt es bei wiederholtem Allergenkontakt nun zur eigentlichen allergischen Reaktion: Zwei membranständige IgE-Antikörper auf einer Mastzelle reagieren mit einem Allergenmolekül, werden durch dieses überbrückt und es kommt dadurch zur Degranulation der **Mastzellen**, die mit einer plötzlichen Freisetzung der **Mediatoren** einhergeht. Der Ablauf der allergischen Sofortreaktion ist schematisch in ■ **Abb. 13.2** wiedergegeben.

Die Wirkung der Mediatoren und der Ort der Freisetzung (Reaktionsorgan) prägen das klinische Bild: Die Mediatorsubstanzen führen u. a. zu einer Kontraktion der glatten Muskulatur der angrenzenden Gewebe. Außerdem erhöhen sie die Permeabilität der Blutgefäße, was zu Rötungen und Schwellungen führen kann, und sie können Juckreiz auslösen, sofern sensible Nervenfasern erreicht werden. Einige der Mediatoren locken Zellen des Immunsystems, also z. B. B- oder T-Lymphozyten an. Je nach Reaktionsorgan treten dann die genannten klinischen Symptombilder auf.

Obwohl auch bei allergischen Reaktionen ein Dosis-Wirkungs-Zusammenhang besteht, sind die auslösenden Mengen z. T. äußerst gering: Bei „aggressiven“ allergieauslösenden Lebensmitteln wie z. B. Erdnuss, können Mengen von deutlich unter 1 mg des allergieauslösenden Lebensmittels bereits Symptome bei sehr empfindlichen Allergikern hervorrufen.

Die Neigung zur Entwicklung einer Allergie vom **Soforttyp** ist mit einer gewissen genetischen Disposition, also einer Ererblichkeit verbunden, die mit dem Begriff **Atopie** bezeichnet wird. Bei Kleinkindern, die nicht oder für einen zu kurzen Zeitraum gestillt werden, wird eine verstärkte Neigung zur Ausbildung einer **Typ-I-Allergie** beobachtet.

13.2.2 Lebensmittelallergien, Lebensmittelallergene

Nahezu alle näher charakterisierten **Lebensmittelallergene** sind natürliche Proteine oder Glycoproteine. Zusatzstoffe sind aufgrund ihres geringen Molekulargewichtes in der Regel hingegen nicht immunogen. Allgemein besteht die Ansicht, dass allergene Lebensmittelproteine relativ

klein, gut löslich, stabil gegen Verarbeitungsprozesse und Erhitzung sowie gegen proteolytischen Abbau sind. Für jeden dieser Aspekte können allerdings auch Ausnahmen aufgeführt werden. Ferner wurde bisher kein gemeinsames Strukturmerkmal erkannt, das ein Lebensmittelprotein zum Allergen prädisponiert. Die von einem Antikörper spezifisch erkannten Regionen eines Antigens werden als **Epitope** bezeichnet. Viele „klassische“ Lebensmittelallergene sollen Sequenzepitope aufweisen, deren Antikörperreaktivität von der intakten Konformation des Proteins unabhängig ist. Allergene gehören sehr heterogenen Stoffklassen an. Als Allergene wurden identifiziert (■ Tab. 13.2 und 13.3):

- hydrolytische und nicht-hydrolytische Enzyme
- Enzyminhibitoren
- Transportproteine
- Regulatorische Proteine
- Speicherproteine
- Abwehrproteine bzw. Stressproteine aus Pflanzen

Es ist bislang nicht abschließend geklärt, ob die Lebensmittelallergene überwiegend zu den Hauptproteincomponenten der Lebensmittel gehören. Unter den dominanten Lebensmittelallergenen finden sich tatsächlich einige Hauptproteincomponenten der Lebensmittel, z. B. **Ovalbumin**, **Caseine** oder auch das Speicherprotein **Glycinin**, das über 50 % des Sojaproteins ausmacht. Andererseits kommt z. B. das Hauptallergen **Gad c1** nur in relativ geringen Mengen im Fisch vor. **α -Lactoglobulin** ist mit einem Anteil von 2–5 % am Gesamtprotein der Milch für einen beachtlichen Teil der Patienten allergen. **Gly m1** macht nur etwa 2 % des Gesamtproteins von Soja aus. Die allergenen α -Amylase/Trypsininhibitoren aus Getreide repräsentieren mit 1–2 % ebenfalls nur einen geringen Teil der löslichen Getreideproteine. Dominante Fleischproteine wie **Actin** und **Myosin** sind praktisch nicht allergen. Diese Betrachtungen lassen den klaren Schluss, dass Allergene vor allem unter den Hauptproteincomponenten der Lebensmittel zu finden sind, nicht zu.

Die Nomenklatur der Allergene basiert auf den lateinischen Namen der allergieauslösenden Spezies. So ist z. B. **Bet v1** das erste identifizierte und vollständig charakterisierte Allergen aus den Pollen von *Betula verrucosa* (Birke).

Die aktuelle Benennung von Allergenen wird von der International Union of Immunological Societies (IUIS) in einer im Internet zugänglichen Datenbank veröffentlicht (► <http://www.allergen.org/>).

Weiterhin wurde mit dem „**Allergome-Projekt**“ eine sehr umfangreiche Datenbank etabliert, die molekulare und immunologische Informationen über Allergene bereitstellt (► <http://www.allergome.org/>).

Den z. T. widersprüchlichen Auffassungen über Lebensmittelallergene zum Trotz ist es auffällig, dass Vertreter bestimmter Proteinfamilien häufiger als Allergene in Lebensmitteln identifiziert werden als andere, d. h. bestimmte Grundstrukturen von Proteinen sind offensichtlich besonders häufig allergen. So wurden kürzlich die Aminosäure-Sequenzen von 129 pflanzlichen Lebensmittelallergenen analysiert, diese fielen in nur 20 von 3.849 möglichen Proteinfamilien (Jenkins et al. 2005). Dabei gehörten sogar 65 % der Allergene zu nur 4 bekannten Proteinfamilien, und zwar:

- **Prolamin-Superfamilie** (Speicherproteine, Stressproteine)
z. B. Ara h2 (Erdnuss), Pru p3 (Pflirsich)
- **Bet v1-Familie** (Stressproteine, pollenassoziiert)
z. B. Mal d1 (Apfel), Cor a 1.04 (Haselnuss)

Tab. 13.2 Wichtige Hauptallergene aus Lebensmitteln

Lebensmittel	Allergen	Funktion	Molmasse (kDa)	pI	Glycosylierung	Hitzestabilität	Sequenz
Kabeljau (<i>Gadus cadaris</i>)	Gad C1	Parvalbumin, Regulation des Ca ²⁺ -Flusses	12	4,8	Ja	+	Vollständig
	Pen a 1	Tropomyosin, Regulation der Muskelkontraktion	36	5,2	Ja	+	Vollständig
Garnele (<i>Penaeus aztecus</i>) (u. a. Spezies)	Ara h1	7S Globulin, Speicherprotein	63	4,6	Ja	+	Vollständig
	Ara h2	Conglutin	17	5,2	Nein	+	Vollständig
	Ara h3	Cupin (11S Speicherprotein)	40	~4,5	Nein	+	Vollständig
	Ara h8	Bat v 1 Homolog	16,9	5	Nein	–	Vollständig
Sojabohne (<i>Glycine max</i>)	Beta-Conglycinin (verschiedene Untereinheiten)	7S Globulin, Speicherprotein	~66	~5–4	Ja	+	Vollständig
	Glycinin (Saure Untereinheit)	Cupin (11S Speicherprotein)	~35 (exp.)	Versch	Nein	+	Vollständig
	Gly m 4	Bet v 1 Homolog	16,6	4,4	Nein	+	Vollständig
	Gly m Bd30k	Vakuoläres Protein, Cysteinprotease	30–34	4,5	Ja	+	Vollständig

k.A. Keine Angabe in der ausgewerteten Literatur
pI Isoelektrischer Punkt
Die Arbeiten zur Weizen-, Roggen- und Gerstenallergie wurden zum Teil an Bäckern mit inhalativer Sensibilisierung durchgeführt.
Daten aus online Datenbanken:
IUIS Allergen Nomenclature Subcommittee Official List of Allergens (► <http://www.allergen.org/>)
Allergome (► <http://www.allergome.org/>)
Inform All Food Allergen Databases (► <http://foodallergens.ifrac.ac.uk/informall.html>)
Lorenz und Vieths (2006)

Tab. 13.2 (Fortsetzung) Wichtige Hauptallergene aus Lebensmitteln

Lebensmittel	Allergen	Funktion	Molmasse (kDa)	pI	Glycosylierung	Hitzestabilität	Sequenz
Haselnuss (<i>Corylus avellana</i>)	Cor a 1.04	Bet v 1 Homolog	17,5	6,1	Nein	–	Vollständig
	Cor a 8	Nichtspezifisches Lipid, Transfer Protein	9	10,7	Nein	+	Vollständig
	Cor a 9	Cupia (11S Speicherprotein)	60	k.A.	Nein	k.A.	Vollständig
Paranuss (<i>Berthalletia excelsa</i>)	Ber e 1	2S Albumin, Speicherprotein	12	5,8	Nein	+	Vollständig
Pfirsich (<i>Prunus persica</i>)	Pru p3	Nichtspezifisches Lipid, Transfer Protein	9	10–11	Nein	+	Vollständig
Weißer Senf (<i>Sinapis alba</i>)	Sin a 1	2S Albumin, Speicherprotein	14	11,2	k.A.	+	Vollständig
Orientalischer Senf (<i>Brassica juncea</i>)	Bra j1	2S Albumin	14	k.A.	k.A.	+	Vollständig
Weizen (<i>Triticum aestivum</i>)	15 kDa-Allergen	α -Amylase-/Trypsininhibitor	15	k.A.	Ja	k.A.	Vollständig
	Tria LTP	Nichtspezifisches Lipid, Transfer Protein	9	k.A.	Nein	+	Vollständig
	Tria 19	Omega-5 Gliadin (Prolamin, Speicherprotein)	65	k.A.	k.A.	+	Teilweise
Gerste (<i>Hordeum vulgare</i>)	Hor v 1	α -Amylase-/Trypsininhibitor	15	k.A.	Ja	k.A.	Vollständig
Roggen (<i>Secale cereale</i>)	Secc1	α -Amylase-/Trypsininhibitor	14	k.A.	k.A.	k.A.	Vollständig
Reis (<i>Oryza sativa</i>)	16 kDa-Allergen	Amylase-/ Trypsininhibitor	16	6–8	k.A.	+	Vollständig

k.A. Keine Angabe in der ausgewerteten Literatur
pI Isoelektrischer Punkt
Die Arbeiten zur Weizen-, Roggen- und Gerstenallergie wurden zum Teil an Bäckern mit inhalativer Sensibilisierung durchgeführt.
Daten aus online Datenbanken:
IUIS Allergen Nomenclature Subcommittee Official List of Allergens ► <http://www.allergen.org/>
Allergome (► <http://www.allergome.org/>)
Inform All Food Allergen Databases (► <http://foodallergens.ifra.ac.uk/informall.html>)
Lorenz und Vieths (2006)

■ Tab. 13.3 Wichtigste Eiklar- und Milch-Allergene

Bestandteil	Anteil	MW (kDa)	Isoelektrischer Punkt (pI)	Kohlenhydratanteil	Sensibilisierungsindex
Eiklar					
Ovomukoid (Gald 1)	11 %	28	4,1–4,4	22–28 %	70 (40–95)%
Ovoalbumin (Gald 2)	54 %	42,7	4,5–4,9	3 %	60 (35–90)%
Ovotransferrin (Conalbumin; Gald 3)	12 %	80	6,0–6,8	2 %	30 (20–45)%
Lysozym (Gald 4)	3,5 %	14,3	10,7		10 (4–18)%
Ovomuzin	1,5–3,5 %	5,5–8,3 mDa	4,5–5,0	30 %	ca. 1–3 %
Eigelb					
Serum Albumin (alpha-Livetin, Gald 5)	Livetine: ca. 30	65–70	k.A.		Angaben uneinheitlich
Apovitellenin I (Very low density lipoprotein)	k.A.	9,5	k.A.		Angaben uneinheitlich
Apovitellenin VI (Apoprotein B)	k.A.	170	k.A.		Angaben uneinheitlich
Kuhmilch					
Bos d8					
α-Casein	45–64 %	23,6–25,2			43–70 (–100)%
β-Casein	19–28 %	24			
γ-Casein	3–7 %	11,5–20,5			
κ-Casein		19			
Bos d5					
β-Lactoglobulin	7–12 %	18,3			43–52–82 %
Bos d4					
α-Lactoglobulin	2–5 %	14,2			12–41–53 %

leere Felder: keine Informationen verfügbar

Quelle: Jäger und Wüthrich (2002); ► <http://www.allergen.org/>

■ **Tab. 13.3** (Fortsetzung) Wichtigste Eiklar- und Milch-Allergene

Bestandteil	Anteil	MW (kDa)	Isoelektrischer Punkt (pI)	Kohlenhydratanteil	Sensibilisierungsindex
Bos d6					
Rinderserumalbumin	0,7–13 %	66,4			18–51 %
Bos d7					
Immunglobuline	1,4–2,8 %	160			25–6 %

leere Felder: keine Informationen verfügbar

Quelle: Jäger und Wüthrich (2002); ► <http://www.allergen.org/>

- **Cupin-Familie** (Speicherproteine)
z. B. Ara h1 (Erdnuss), Cor a11 (Haselnuss)
- **Profiline** (regulatorische Proteine, pollenassoziiert)
z. B. Api g4 (Sellerie), Mal d4 (Apfel)

Grundsätzlich ist nahezu jedes proteinhaltige Lebensmittel zur Auslösung einer Lebensmittelallergie in der Lage. Neben bestimmten Obst-, Gemüse-, und Nussarten, die vor allem von Pollenallergikern nicht vertragen werden, sind **Erdnüsse, Soja** und andere **Leguminosen, Weizen, Sesamsaat, Kuhmilch, Hühnerei, Fisch**, sowie **Schalen- und Krustentiere** als Auslöser von Lebensmittelallergien wichtig. Im Säuglings- und Kleinkindalter werden Lebensmitteallergien am häufigsten von Hühnerei und Kuhmilch ausgelöst. Beim Erwachsenen dominiert hingegen die sog. **pollenassoziierte Lebensmittelallergie**.

Für den Weg der Sensibilisierung müssen zwei Klassen von Lebensmittelallergenen unterschieden werden: „**Klassische Lebensmittelallergene**“ und „**pollenassoziierte Lebensmittelallergene**“. Erstere sind nach oraler Aufnahme sowohl zur Induktion der IgE Antwort (Sensibilisierung), als auch zur Auslösung von Symptomen in der Lage. Die in den ■ Tab. 13.2 und 13.3 aufgeführten Allergene gehören zu dieser Gruppe. Insgesamt ist die hohe Stabilität des allergenen Potenzials vieler klassischer Lebensmittelallergene gegen Verarbeitungs- und Zubereitungsprozesse auffällig. Bei **Fischen** ist sie so hoch, dass die auslösenden Allergene noch in Sprühtropfen des Kochwassers nachgewiesen werden können. Sie sind auf diesem Wege in der Lage, schwere respiratorische Symptome bei Fischallergikern auszulösen. Derartige Fallbeschreibungen gibt es auch von Kartoffellallergikern. Ferner sollen solche Phänomene auch beim Braten von **Eiern** vorkommen. **Casein** oder **Ovalbumin** sind in den meisten verarbeiteten Lebensmitteln noch allergen. Gleiches gilt für bestimmte **Sojabohnenallergene**. So war z. B. eine Untereinheit des Glycinins in gekochten Sojabohnen und in verschiedenen Sojalecithinen noch in allergener Form nachweisbar (Müller et al. 1998). Erdnussprotein, das als verstecktes Allergen (international: **hidden allergen**) in verarbeiteten Lebensmitteln die meiste Aufmerksamkeit gefunden hat, weist eine außerordentlich persistente Aktivität auf.

Die **pollenassoziierte Lebensmitteallergie** gegen frisches Obst, Gemüse und Nüsse ist in den deutschsprachigen Ländern zweifellos die häufigste Lebensmittelallergie bei Jugendlichen und Erwachsenen. Diese Form der Lebensmittelallergie basiert auf der kreuzreaktiven Erkennung

■ Tab. 13.4 Pollenassoziierte Lebensmittelallergene aus der Bet v1-Familie

Lebensmittel	Allergen	Molmasse (kDa)	pI	Sequenzidentität mit Bet v1a	Sequenzidentität mit PcPR1-1
Apfel	Mal d1	17,5	5,5	58	40
Kirsche	Pru a1	17,7	5,8	59	41
Birne	Pyr d1	17,4	5,6	57	38
Sellerie	Api g1	16,2	4,4–4,6	40	61
Karotte	Dau c1	16,0	4,4	38	59
Haselnuss	Cor a 1.04	17,5	6,1	67	43
Sojabohne	Gly m 4	16,6	4,4	48	36
Erdnuss	Ara h 8	16,9	5,0	49	35,1

PcPR1-1: Pathogenesis related protein aus Petersilie

Quelle: Vieths (► 2006); ► <http://foodallergen.ifr.ac.uk>

von Lebensmittelallergenen durch primär gegen Pollenallergene gerichteten IgE. Die wichtigste Gruppe der **kreuzreaktiven Lebensmittelproteine** ist verwandt mit **Bet v1**, dem Hauptallergen aus Birkenpollen. Mitglieder dieser Allergenfamilie wurden inzwischen in Apfel, Birne, Kirsche, Haselnuss, Sellerie und Karotte (■ Tab. 13.4) sowie in Aprikose und Pfirsich sowie der Sojabohne identifiziert. Dies stimmt sehr gut mit einem wesentlichen Teil der klinisch beobachteten **Kreuzallergien** dieses sog. „oralen Allergiesyndroms“ (OAS) überein. Die Aminosäuresequenzen der kreuzreaktiven Lebensmittelproteine weisen Sequenzidentitäten von ca. 40–60 % mit Bet v1 auf und sind ferner mit einer Gruppe von induzierbaren pflanzlichen Stressproteinen verwandt, die möglicherweise in Abwehrreaktionen der Pflanzen involviert sind (z. B. PcPR1-1 in ■ Tab. 13.4). ■ Tabelle 13.4 zeigt Beispiele für allergieauslösende Lebensmittel aufgrund von Kreuzreaktionen.

Da bei den Betroffenen fast immer eine zuerst vorhandene **Inhalationsallergie** der Auslöser der Lebensmittelallergie ist, gehören die pollenassoziierten Allergene mit großer Wahrscheinlichkeit zu den „unvollständigen“ Allergenen mit geringem oder nicht vorhandenem sensibilisierenden Potenzial. Pollenassoziierte Lebensmittelallergene können also mit IgE, das gegen Pollenallergene gerichtet ist, reagieren und so allergische Symptome nach dem Lebensmittelverzehr hervorrufen, aber nicht die Synthese von spezifischen IgE-Antikörpern induzieren. Ferner sind pollenassoziierte Lebensmittelallergene im Gegensatz zu klassischen Lebensmittelallergenen oftmals thermolabil. Hinweise auf die primär sensibilisierende Wirkung der Pollenallergene ergeben sich unter anderem daraus, dass

- in mehr als 90 % der Fälle die Pollenallergie der Obst- und Gemüseallergie vorausgeht,
- die Lebensmittelallergie gegen Bet v1-assoziierte Allergene bei Patienten ohne Pollensenibilisierung praktisch nicht vorkommt
- die Pollenextrakte im wechselseitigen IgE-Hemmtest eine wesentlich höhere Aktivität entfalten als die Extrakte aus den assoziierten Lebensmitteln
- T-Zellen von Patienten mit oralem Allergiesyndrom von Bet v1 wesentlich stärker stimuliert werden als von den assoziierten Lebensmittelallergenen

■ Tabelle 13.6 fasst weitere kreuzreaktive Strukturen in Pollen und pflanzlichen Lebensmitteln zusammen, die nur für eine Minderheit der Pollenallergiker sensibilisierend sind. **Profiline** (► Ab-

■ **Tab. 13.5** Beispiele für allergieauslösende Lebensmittel aufgrund von Kreuzreaktionen

Häufig Auslöser allergischer Reaktionen	Selten Auslöser allergischer Reaktionen	Meist gut verträglich
<i>Allergie auf Birken-, Erlen-, Haselnusspollen</i>		
Roher Apfel, rohe Kirsche, Kiwi, rohe Pflaume	Rohe Birne, rohe Mango	Ananas, Banane, Mandarine, Blaubeere
Rohe Möhre, roher Sellerie, Sojabohnen, Milchersatzprodukte auf Sojabasis (z. B. Sojadrink, Sojadessert), Erdnüsse	Rohe Tomate, rohe Paprika	Kohlrabi, Blumenkohl, Bohnen, Kürbis, Salat
Haselnuss, rohe Mandeln	Walnuss	Kokosnuss
<i>Allergie auf Beifußpollen</i>		
Honigmelone	Litschi, Mango	Ananas, Banane, Birne, Nektarine, Himbeere
Rohe Kartoffeln (bei Berührung)	Knoblauch, Kürbis	Kohlrabi, Fenchel, Blumenkohl, Bohnen, Salat, Rosenkohl, Wirsing
Quelle: Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) (2012)		

■ **Tab. 13.6** Weitere pollenassoziierte Lebensmittelallergene

Allergen	Funktion	Vorkommen
Profiline	Regulation der Actinpolymerisation, Teilnahme an der Signaltransduktion	Ubiquitär in eukaryontischen Zellen
IgE-reaktive 35 kDa-Proteine	Hohe Verwandtschaft mit Isoflavonreductasen	z. B. Birkenpollen, Apfel, Birne, Orange, Mango, Lychee, Banane, Mohrrübe
IgE-reaktive 60 kDa-Proteine	?	Pollen von Bäumen, Gräsern und Kräutern, Apfel, Sellerie
α -1,3-Fucose- und β -1,2-Xylose-haltige N-Glycane in zahlreichen pflanzlichen Glycoproteinen	?	Ubiquitär in Pflanzen
? unbekannt Quelle: Vieths (► 2006)		

schn. 8.11) stellen darunter die wichtigsten Minorallergene dar. Da sie u. a. regulatorische Funktionen beim Aufbau des Cytoskeletts ausüben, kommen sie in fast allen eukaryontischen Zellen vor. Aufgrund ihres hohen Verwandtschaftsgrades sind pflanzliche Profiline äußerst kreuzreaktiv und können Allergien gegen fast jede Pollenart und nahezu alle pflanzlichen Lebensmittel auslösen. So wurden u. a. Unverträglichkeitsreaktionen gegen Apfel, Pfirsich, Haselnuss, Sellerie, Tomate und Lychee-Frucht bei Patienten mit Profilinsensibilisierung festgestellt. Glücklicherweise findet sich eine Profilinsensibilisierung nur bei ca. 10–20 % der Pollenallergiker. Pollenunabhängige Lebensmittelallergien durch Profilinsensibilisierung wurden bisher nicht beschrieben.

Vor allem bei der Obstallergie, aber auch bei der Haselnussallergie wurden geographische Unterschiede in Sensibilisierungsmuster festgestellt. So sind im Mittelmeerraum und speziell in Gegenden, in denen keine Birken vorkommen, diese Lebensmittelallergien oft nicht pollenassoziiert und gehen mit deutlich schwereren Symptomen einher als in Nord- und Zentraleuropa. Die Allergiker aus dem Mittelmeerraum sind in der Mehrzahl nicht gegen Bet v1-verwandte Proteine, sondern gegen sog. **nicht-spezifische Lipid-Transfer-Proteine** sensibilisiert, die zur **Prolamin-Familie** gehören und sehr stabil sind. Es wird davon ausgegangen, dass diese Proteine klassische Lebensmittelallergene darstellen und den Organismus direkt sensibilisieren können. Warum dann aber entsprechende Sensibilisierungen kaum in den nördlicheren Regionen Europas gefunden werden, ist zurzeit noch unklar.

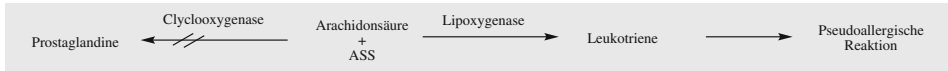
Die allergieauslösende Wirkung durch Proteine nach deren oraler Aufnahme widerspricht auf den ersten Blick der Vorstellung, dass Proteine im Verdauungstrakt in Aminosäuren gespalten und dann vom Körper aufgenommen werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass zum einen die pollenassoziierten Allergene bereits an den Schleimhäuten des Mund- und Rachenraumes zu Symptomen führen. Zum anderen können klassische Lebensmittelallergene vermutlich aufgrund ihrer relativ großen Stabilität im Verdauungstrakt in gewissem Ausmaß als intakte Proteine oder größere Proteinbruchstücke die Darmwand passieren. Beim Allergiker können zudem die Permeabilität der Darmwand verändert oder gewisse Schutzfunktionen, z. B. die Bildung von sekretorischem IgA, gestört sein, so dass es zu einer vermehrten Aufnahme von Proteinmolekülen aus dem Darm kommt.

Im Vergleich zur **Allergie gegen natürliche Lebensmittelinhaltsstoffe** ist die echte Lebensmittelallergie gegen Zusatzstoffe oder auch Rückstände und Kontaminanten eher selten. Verschiedene epidemiologische Studien haben eindeutig gezeigt, dass zumindest bei den wichtigen Inhalationsallergien, die Zahl der allergischen Erkrankungen von Soforttyp ansteigt. Für die Lebensmittelallergie ist festzustellen, dass vor allem die zunehmende „Internationalisierung“ unserer Ernährung (z. B. durch exotische Obst- und Gemüsearten usw.) zum Kontakt mit neuen Allergenen und damit auch zu Überempfindlichkeiten geführt hat, die früher in Mitteleuropa praktisch nicht beobachtet wurden. So treten heute beispielsweise relativ häufig Allergien gegen **Kiwi** auf. Einen ähnlichen Einfluss könnten einige moderne Ernährungsformen haben, die einen vermehrten Verzehr von rohem Getreide (Frischkornmüsli) vorsehen, welches stärker allergen wirkt als in erhitztem Zustand, und der Verzehr von früher unüblichen Getreiden, Hülsenfrüchten und Ölsaaten. Schließlich steigen parallel mit der Pollenallergie auch die pollenassoziierten Lebensmittelallergien an.

13.2.3 Pseudoallergische Reaktionen, Pseudoallergene

Pseudoallergische Reaktionen (PAR) imitieren das klinische Bild der allergischen Reaktion; sie können eine nahezu identische Symptomatik zeigen. Sie beruhen ebenfalls auf einer Freisetzung physiologisch aktiver Mediatorsubstanzen. Diese ist allerdings nicht durch eine Immunreaktion ausgelöst bzw. eine solche ist nicht nachweisbar. Unter dem Begriff PAR werden Überempfindlichkeiten nach ganz unterschiedlichen Mechanismen, die z. T. noch unbekannt sind, zusammengefasst. Sie fallen daher bei der Einteilung der Unverträglichkeiten in **Abb. 13.1** unter den Begriff „undefiniert“ und werden zu den **Intoleranzreaktionen** gezählt.

Im Gegensatz zur echten Allergie sind pseudoallergische Reaktionen stärker dosisabhängig. Die Symptome können bereits beim ersten Kontakt mit den auslösenden Stoffen auftreten; eine



■ **Abb. 13.3** Pseudoallergische Reaktion. (Quelle: Ring 1988)

spezifische Sensibilisierung ist somit nicht unbedingt erforderlich. Weiterhin unterscheiden sich PAR von Allergien dadurch, dass sie durch Hauttestungen i. d. R. nicht nachweisbar sind und dass die Unverträglichkeit nicht durch antikörperhaltiges Serum auf andere Individuen der gleichen Spezies übertragbar ist.

Das bekannteste Pseudoallergen ist die **Acetylsalicylsäure** (Aspirin, **ASS**). Als ein möglicher Mechanismus für die Auslösung einer PAR durch ASS wird eine Störung im Arachidonsäurestoffwechsel, nämlich die Hemmung des Enzyms Cyclooxygenase diskutiert (■ Abb. 13.3). Daraus soll eine verminderte Bildung von protektiven **Prostaglandinen** und eine verstärkte Leukotriensynthese (Mediatoren!) bei überempfindlichen Personen resultieren (► Abschn. 6.1).

Ein weiterer Mechanismus für eine PAR ist z. B. die unspezifische Überbrückung zweier membranständiger IgE-Antikörper über deren Kohlenhydratanteil durch **Lectine**, also Proteine mit einer hohen spezifischen Bindungsfähigkeit für bestimmte Zucker, die z. B. in Hülsenfrüchten vorkommen (vgl. ► Abschn. 11.2.6). Auch hier besteht der Fall der Mediatorfreisetzung ohne Immunreaktion.

Für viele andere PAR kommen diese Auslösemechanismen jedoch nicht in Betracht. Hier werden wiederum andere Ursachen, wie etwa die Destabilisierung der Mastzellmembran mit nachfolgender direkter Mediatorfreisetzung genannt.

Verschiedene Lebensmittelinhaltsstoffe, unter ihnen auch eine Reihe von Zusatzstoffen, können eine Pseudoallergie auslösen. Gegen den Farbstoff **Tartrazin**, der in einigen EU-Ländern noch eingesetzt wird, aber auch gegen **Benzoessäure**, **pHB-Ester**, **Sorbinsäure**, **Sulfite** und **Gallate** wurden Überempfindlichkeiten dieser Typs festgestellt. Daneben sollen Reaktionen gegen natürliche Bestandteile von Lebensmitteln vorkommen. Hier sind vor allem, die in vielen Obstsorten vorkommenden **Salicylate** zu nennen. Auffällig ist, dass es sich im Gegensatz zu den meisten bislang identifizierten Auslösern der Lebensmittelallergie bei den Pseudoallergenen häufig um niedermolekulare Verbindungen handelt. Die Pseudoallergie gegen Lebensmittelinhaltsstoffe ist im Vergleich zur echten Lebensmittelallergie gegen natürliche Lebensmittelbestandteile sehr selten. Die Angaben zur Häufigkeit von Unverträglichkeitsreaktionen gegen Zusatzstoffe schwanken von 0,03–0,15 % bis 1–2 % der in den jeweiligen Studien untersuchten Populationen.

13.2.4 Intoleranzreaktionen durch Enzymdefekte

Bereits vor der Entdeckung der pseudoallergischen Reaktionen wurden mit dem Begriff **Intoleranz**, der heute auch als Sammelbegriff für nicht immunologisch vermittelte Unverträglichkeitsreaktionen verwendet wird (vgl. ■ Abb. 13.1), solche Krankheitsbilder bezeichnet, denen angeborene oder erworbene **Enzymdefekte** zugrunde liegen. Sie führen zu Störungen im Bereich des Magen/Darmtraktes oder zu Stoffwechselstörungen. Im Gegensatz zu den unter ► Abschn. 13.2.2 und 13.2.3 besprochenen Reaktionen werden die Symptome hier nicht durch Freisetzung von Mediatorsubstanzen aus Immunzellen hervorgerufen.

Bedeutendste Beispiele für diesen Reaktionstyp, der natürlich wiederum ganz unterschiedliche Krankheitsbilder bezeichnet, sind Lactose-, Fructose- und Galactose-Intoleranz, Phenyl-

ketonurie, Glucose-6-phosphatase-mangel (Favismus, vgl. ► Abschn. 11.2.5) oder die glutensensitive Enteropathie (Zöliakie, Sprue).

Die **Lactose-Intoleranz** beruht auf einem Mangel an β -Galactosidase in den Schleimhautzellen des Dünndarms, so dass Lactose nicht oder nur unzureichend gespalten und metabolisiert werden kann. Sie äußert sich durch Diarrhoe und tritt bei Asiaten und Afrikanern häufiger auf als bei Europäern.

Fructose-Intoleranzen sind selten. Sie gehen auf einen Defekt an Fructose-1-phosphat-spaltender Phosphofructoaldolase zurück. Dadurch werden schwere Störungen des Glucosestoffwechsels hervorgerufen, die bis zum hypoglycämischen Schock und zum Tode führen können.

Häufiger ist die **Galactose-Intoleranz**, die auf einen Mangel an Galactokinase oder Uridyltransferase zurückgeführt wird. Die Folge verminderter Umwandlung von Galactose in Glucose sind Galactoseanhäufung und Glucosemangel im Blut. Die vermehrte Reduktion von Galactose zu Galactit stört den Inositstoffwechsel im Gehirn und kann zu Intelligenzdefiziten führen.

Phenylketonurie ist eine angeborene Krankheit. Sie wird durch ein Defizit an Phenylalaninhydroxylase hervorgerufen, so dass Tyrosinmangel auftritt. Die Folge ist eine Anhäufung von **Phenylalanin** im Blut und die Ausscheidung von Phenylbrenztraubensäure mit dem Harn. Tyrosinmangel und Phenylbrenztraubensäure-Anhäufung bewirken schwere geistige Schäden.

Die **Ahornsirup-Krankheit** ist ein angeborener Mangel einer (Verzweigketten-) Aminosäure-Decarboxylase. Die Aminosäuren Leucin, Isoleucin und Valin reichern sich in den Körperflüssigkeiten an und es entstehen verschiedene toxische Zwischenprodukte, vor allem Hydroxysäuren. Die Namensgebung beruht auf dem charakteristischen Geruch des Urins nach verbranntem Zucker, der vermutlich auf vermehrte Ausscheidung eines **α -Hydroxybuttersäureesters**, eines Abbauproduktes des Isoleucins, zurückzuführen ist. Die Krankheit kann im frühen Säuglingsalter zu einer schweren Hirnschädigung führen und hat häufig einen tödlichen Verlauf.

In seltenen Fällen werden neben den relativ häufigen PAR gegen Sulfite auch **Sulfitintoleranzen** beobachtet, die auf einem angeborenen Defizit an Lebersulfitoxidase beruhen.

Die **Zöliakie** oder **Sprue** ist eine Überempfindlichkeit gegen das **Gliadin** des Weizenklebers und anderer Getreidearten. Sie beruht vermutlich auf einem Enzymdefekt (Mangel einer spezifischen Peptidase) in den Schleimhautzellen des Dünndarms und tritt familiär gehäuft auf. Es treten Diarrhoe, Malabsorption und Resorptionsstörungen von Vitaminen und Mineralstoffen auf. Die Erkrankung stellt einen Sonderfall der Intoleranz dar, da sie mit der Bildung gliadin-spezifischer, präzipitierender Antikörper, allerdings der Klasse IgG, einhergeht, weshalb neben der obengenannten Erklärung auch ein allergisches Geschehen als Ursache diskutiert wird.

13.3 Toxische Reaktionen

Das Vorkommen toxischer Stoffe in Lebensmitteln wurde in den ► Kap. 11 und 12 bereits ausführlich behandelt. **Toxische Reaktionen** auf Lebensmittel müssen jedoch auch an dieser Stelle erwähnt werden, weil die auftretenden Symptome manchmal zu Verwechslungen mit allergischen oder pseudoallergischen Reaktionen führen können. Sie gehen auf Stoffe in Lebensmitteln mit toxischer oder pharmakologischer Wirkung zurück, bewirken aber keine Freisetzung von Entzündungsmediatoren, obwohl z. T. die gleichen Substanzen für die Entstehung der Symptome verantwortlich sind (Histamin!, Serotonin!).

Toxische Substanzen in Lebensmitteln können sehr unterschiedlichen Ursprungs sein, wobei die Dosis natürlich ausschlaggebend für die Wirkung ist:

- Natürliche biogene Inhaltsstoffe, z. B. **Alkaloide** (Solanin aus Kartoffeln oder Tomaten), **biogene Amine** wie Histamin oder Serotonin als Abbauprodukte von Aminosäuren (reifer Käse, Rotwein, Hefeextrakt, Sauerkraut, Bananen, Fisch, Walnüsse), **Phytoalexine** (z. B. Furocumarine aus Sellerie, Petersilie oder Pastinake) oder auch **toxische Proteine** (Lectine aus Hülsenfrüchten)
- Kontaminanten biogenen Ursprungs: Bakterientoxine, Saxitoxin etc., überhöhte Rückstände
- Umweltkontaminanten
- Bestimmte Zusatzstoffe, z. B. **Glutamat** („China-Restaurant-Syndrom“ bei empfindlichen Personen)

Literatur

- Bruijnzeel-Koomen C, Ortolani C, Aas K, Bindslev-Jensen C, Björkstén B, Moneret-Vautrin D, Wüthrich B (1995) Adverse reactions to food. *Allergy* 50: 623–635
- Deutsche Gesellschaft für Allergologie und Klinische Immunologie (2004) Weißbuch Allergie in Deutschland, 2. Aufl., Urban & Fischer, München
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) (Hrsg.) (2009) DGE-Beratungs-Standards. 10, vollständig überarbeitete Auflage, Bonn
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) (Hrsg.) (2012) Essen und Trinken bei Lebensmittelallergien, 4. vollständig überarbeitete Aufl., Bonn
- Gell PGH, Coombs RRA (1968) *Clinical aspects of immunology*, 2. Aufl., Blackwell, Oxford
- Jäger L, Wüthrich B (2002) *Nahrungsmittelallergien und -intoleranzen*, 2. Aufl., Urban & Fischer, München
- Jenkins JA, Griffiths-Jones S, Shewry PR, Breiteneder H, Mills ENC (2005) Structured relatedness of plant food allergens with specific reference to cross-reactive allergens: an *in silico* analysis. *J Allergy Clin Immunol* 115: 163–170
- Lorenz AR, Vieths S (2006) Nahrungsmittelallergene. In: Saloga J, Klimek L, Buhl R, Mann W, Knop J (Hrsg.) *Allergologie-Handbuch*. Schattauer, Stuttgart
- Müller U, Weber W, Hoffmann A, Franke S, Lange R, Vieths S (1998) Commercial soybean lecithins: a source of hidden allergens. *Z Lebensm Unters Forsch* 207: 341–351
- Pirquet C (1906) Allergie. *Munch Med Wochenschr* 30: 1457
- Ring J (1988) Pseudo-allergische Arzneimittelreaktionen. In: Fuchs E, Schulz KH (Hrsg.) *Manuale allergologicum*, vol 4., Dustri Verlag, München, p 133
- Vieths S (2006) Nahrungsmittelallergene. In: Saloga J, Klimek L, Buhl R, Mann W, Knop J (Hrsg.) *Allergologie-Handbuch*. Schattauer, Stuttgart

Aromabildung in Lebensmitteln

Reinhard Matissek

14.1 Aromastoffe

Neben Geschmacksstoffen, die die sensorische Wahrnehmung der Eindrücke salzig, süß, bitter, sauer oder umami vermitteln (► Abschn. 10.9.1), sind im Lebensmittel Verbindungen enthalten, die seinen Geruch bzw. sein Aroma (international: **flavour**) prägen. Nach heutigen Erkenntnissen befinden sich im Mund-Nasen-Raum spezielle Geruchsrezeptoren, an die solche **Aromastoffe** gebunden werden können und dadurch insgesamt den Aroma-Eindruck vermitteln. Unter anderem sind folgende Verbindungstypen für die primären Geruchsnoten bekannt:

- Campherartig
- Moschusartig
- Blumig
- Minzig
- Etherisch
- Stechend
- Faulig

Obwohl es auch heute noch schwierig ist, den Geruch einer Substanz aus ihrer chemischen Struktur vorherzusagen, so ist bekannt, dass der geometrische Aufbau eines Moleküls den Geruch der Substanz wesentlich beeinflusst, mehr als z. B. funktionelle Gruppen. So besitzen z. B. alle nachfolgend dargestellten Verbindungen den Geruch nach Sandelholz (■ Abb. 14.1).

Aromastoffe sind stets mehr oder weniger flüchtige Komponenten, die bereits in außerordentlich geringen Konzentrationen wirksam sein können. Ihre Geruchsschwellenwerte, also die Konzentrationen, ab denen sie geruchlich wahrgenommen werden können, liegen im Bereich mg/kg oder µg/kg, manchmal sogar noch darunter.

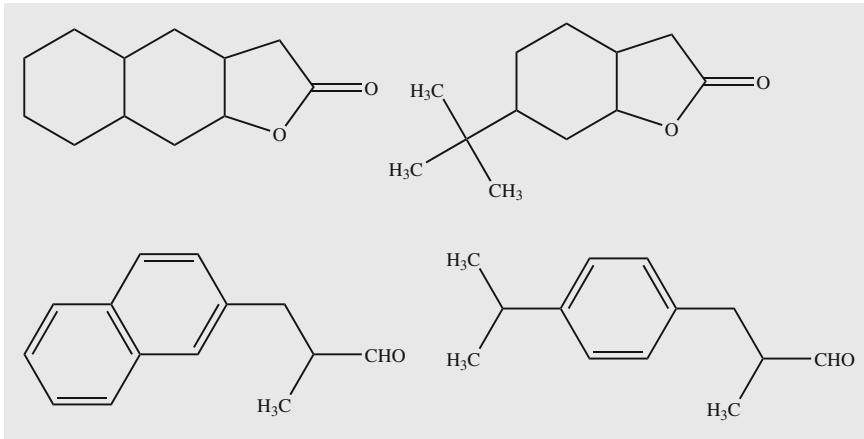
Flüchtig = Aroma?

Flüchtige Verbindungen sind nicht *per se* Aromastoffe (Geruchsstoffe)

Neueste Forschungen zeigen, dass von den bislang ca. 10.000 in Lebensmitteln identifizierten flüchtigen Verbindungen nur ca. 230 zu den echten Schlüsselgeruchsstoffen gehören. Der typische arteigene Geruch (das Aroma) von Lebensmitteln wird darüber hinaus durch das charakteristische Verhältnis von nur 3 bis 40 dieser Verbindungen kodiert (Dunkel et al. 2014).

Nur wenige Aromastoffe besitzen die Eigenschaft, das Aroma eines Lebensmittels allein zu prägen. Beispiele hierfür sind **Vanillin** (nach Vanille), **Methyl-2-p-hydroxyphenylethylketon**, das sog. „**Himbeerketon**“ (nach Himbeeren), oder **Anthranilsäuremethylester**, der in Concord-Traube und in Mandarinen gefunden wurde. Solche Verbindungen werden auch als **character impact compounds** (Schlüsselaromaverbindungen, ■ Abb. 14.2) bezeichnet. Ihr Geruchseindruck kann konzentrationsabhängig sein.

Weitere „Character-impact-Substanzen“ sind **Isopropylmethoxypyrazin**, das nach rohen Kartoffeln riecht und **1-Octen-3-on**, das den typischen Geruchseindruck nach Champignons vermittelt. **4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon** riecht nach erhitzter Ananas und wurde in ihr sowie in Erdbeeren entdeckt. Es ist als sogenanntes **Ananas-Furanon** bekannt geworden und entsteht auch bei der Maillard-Reaktion, findet sich somit also auch in Röstaromen. Es wird ferner synthetisch erzeugt und unter der Bezeichnung **Furaneol**® gehandelt. Fruchtesenzen



■ Abb. 14.1 Verbindungen, die nach Sandelholz riechen

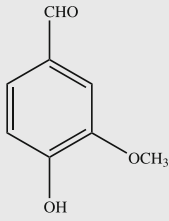
in Spuren zugesetzt kann es diese in ihrem Wert deutlich beeinflussen. Sein Methoxyderivat wurde in wilden Erdbeeren nachgewiesen, während **Nootkaton** das geruchliche Prinzip der Grapefruit darstellt. **Citral** ist das geruchliche Prinzip des Zitronenöls. **Geosmin** kommt in der Roten Bete vor. Die Substanz wird von *Streptomyces*-Arten produziert und riecht nach frisch umgegrabener Erde.

In den weitaus meisten Fällen entsteht der Geruch/das Aroma eines Lebensmittels indes aus dem Zusammenwirken von jeweils mehreren bis vielen (z. T. über 200) Aromastoffen, die als Einzelkomponenten selbst ganz andere Aromaeindrücke vermitteln. Der Aromaeindruck der einzelnen Komponenten ist dabei konzentrationsabhängig, so riecht **α -Ionon** nach Zedernholz, nach Verdünnen z. B. mit Alkohol dagegen nach Veilchen.

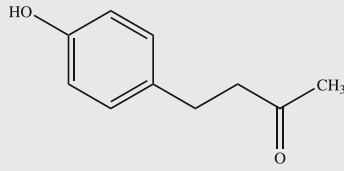
Eine Verbindung wird das Aroma eines Lebensmittels umso mehr beeinflussen, je kleiner ihr Geruchsschwellenwert ist (■ Tab. 14.1). Dabei ist der **Aromawert** der Quotient aus Konzentration des Stoffes im Gemisch und seinem Geruchsschwellenwert. Dies ist aus ■ Tab. 14.2 ersichtlich. Demnach wird das Aroma von Kartoffelchips fast ausschließlich vom **Methional** geprägt, während **2-Nonenal** geruchlich nur unwesentlich hervortreten dürfte.

Der Befund, dass der Geruch einer Substanz von ihrem geometrischen Aufbau abhängt, lässt auch bei Aromastoffen eine chirale Diskriminierung erwarten. In der Tat liefern die **Enantiomere** einer chiralen Verbindung unterschiedliche Geruchsnoten, wie in ■ Tab. 14.3 demonstriert wird. Enantiomere Verbindungen enthalten ein asymmetrisches C-Atom und verhalten sich in ihrem Aufbau zueinander wie Bild und Spiegelbild (vgl. die Formeln von D- und L-Glycerinaldehyd (■ Abb. 7.2)). Anstatt der älteren Bezeichnung D und L können auch R und S verwendet werden. Dagegen werden stereoisomere Verbindungen, die nicht enantiomer zueinander sind, als **Diastereomere** bezeichnet (siehe hierzu die Formeln von Threose und Erythrose in ■ Abb. 7.4).

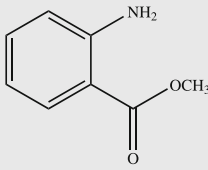
Während synthetische Verbindungen stets als Racemate vorliegen, wenn sie nicht einer enantioselektiven Synthese entstammen, liefern biologische Systeme eines der möglichen Enantiomere ausschließlich oder zumindest im Überschuss. Die Beispiele in ■ Tab. 14.3 zeigen, dass sowohl cis/trans-Isomere (E bzw. Z entsprechen den älteren Bezeichnungen trans und cis, mit denen die Stereochemie des Moleküls näher beschrieben wird) als auch Enantiomere nebeneinander vorliegen können. Solche Verbindungen können heute durch Verwendung spezieller, chiraler Phasen mittels Gaschromatographie zugeordnet werden.



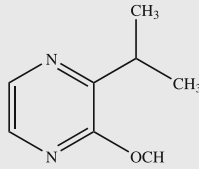
Vanillin



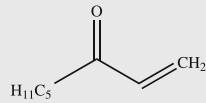
Methyl-2-p-hydroxyphenyl-ethylketon ("Himbeerketon")



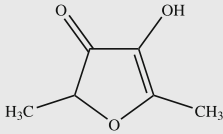
Anthranilsäure-methylester



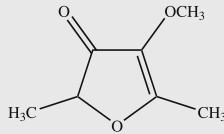
Isopropyl-methoxy-pyrazin



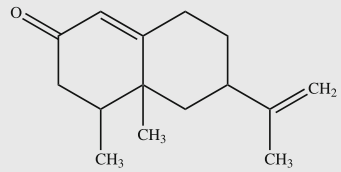
1-Octen-3-on



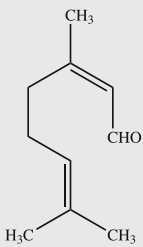
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3,2(H)-furanon



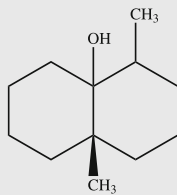
4-Methoxy-2,5-dimethyl-3,2(H)-furanon



Nootkaton



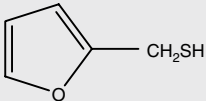
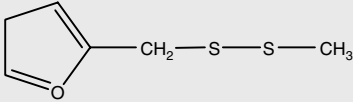
Citral



Geosmin

■ Abb. 14.2 Beispiele für „character impact compounds“ in Aromen

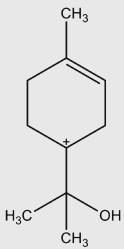
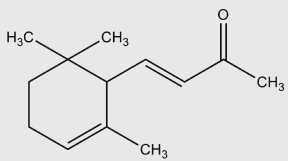
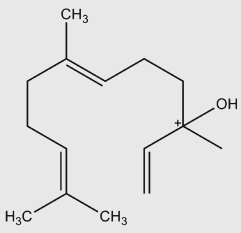
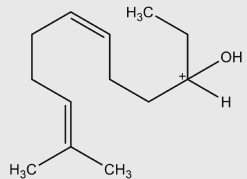
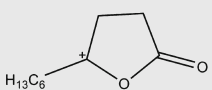
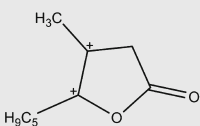
■ Tab. 14.1 Geruchsschwellenwerte (µg/kg) einiger Aromastoffe

Struktur	Bezeichnung	Geruchsschwellenwert
$\text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{CH}_3$	Dimethylsulfid	0,33
$\text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$	Dimethyldisulfid	12
$\text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	Methional	0,2
$\text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$	Dimethyltrisulfid	0,01
	Furfurylmercaptan	0,01
	Furfurylmethyl disulfid	0,04

■ Tab. 14.2 Einfluss der wichtigsten Aromastoffe von Kartoffelchips auf das Gesamtaroma

Verbindung	Konzentration (%)	Geruchsschwellenwert in Öl (mg/kg)	Aromawert
Methional	2,0	0,2	1.000.000
Phenylacetaldehyd	18	22	8.180
3-Methylbutanal	5	13	3.850
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	7,4	24	2.720
2-trans-4-trans-Decadienal	7,5	135	560
2-Ethyl-5-methylpyrazin	6,0	320	190
1-Penten-3-on	0,1	5,5	180
Hexanal	2,1	120	175
2-Methylpropanal	0,5	43	120
2-trans-Nonenal	1,5	150	100

■ Tab. 14.3 Geruchsunterschiede enantiomerer Verbindungen

Struktur	Bezeichnung und Geruch
	α-Terpinol (Vorkommen: Parfümöle, Flieder) R(+): streng, blumig, süß, nach span. Flieder S(-): teerig, nach kalter Pfeife
	α-Ionon (Vorkommen: Himbeere) R(-): nach Veilchen, fruchtig, nach Himbeeren S(+): stark holzig, Himber-ähnlich
	E-Nerolidol^a R(-): angenehm, holzig, war, schimmelig S(+): ein wenig süß, mild, weich, blumig weniger intensiv als die Z-Form
	Z-Nerolidol (Vorkommen: äther. Öle) R(-): intensiv, blumig, süß, frisch S(+): holzig, grün, nach frischer Baumrinde
	γ-Decalacton (Vorkommen: Fettabbauprodukt) R: stark fettig, süße Fruchtnote (Pfirsich) S: weich, süße Cocosnuss-Note mit fruchtig fettigen Tönen
	Whisky-Lacton (Vorkommen: Whisky, Weinbrand) 3R, 4S(-): starke Cocosnuss-Note, etwas wie Sellerie 3S, 4R(+): pikante Sellerienote, nach grüner Walnuss 3R, 4R(+): süß holzig, starke Cocosnuss-Note 3S, 4S(-): schwache Cocos-Note, erdig, nach Heu

^aE bzw. Z entsprechen den „alten“ Bezeichnungen trans und cis, mit der die Stereochemie der Moleküle näher beschrieben wird

+ asymmetrisches C-Atom

Enantiomere Verbindungen unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften mit Ausnahme der optischen Drehung kaum. Dagegen können in ihren physiologischen Eigenschaften, also auch in ihrem sensorischen Verhalten, große Unterschiede deutlich werden.

14.2 Prinzipien der Aromabildung in Gemüse und Obst

In **Gemüse** werden die Aromastoffe nicht selten erst bei der Verarbeitung gebildet. Durch Zerstörung der Zellstrukturen während der Zerkleinerung werden Enzyme freigesetzt, die ihrerseits die Aromastoffe aus geeigneten nicht flüchtigen Vorläufern (international: **precursors**) freisetzen. Vorläufer sind u. a. Linol- und Linolensäure, Senfölglycoside und gewisse Cystein-S-oxide, aus denen die Aromastoffe freigesetzt werden. In **Abb. 14.3** ist als Beispiel die enzymatische Oxidation von **Linolensäure** dargestellt, wie sie in Gurken und Tomaten abläuft. Über ihre 9- und 13-Hydroperoxide werden 3-cis-Hexenal und 3,6-(cis-cis)-Nonadienal freigesetzt. Eine nur in Gurken enthaltene cis/trans-Isomerase bewirkt die Differenzierung: Vor allem **2-trans-6-cis-Nonadienal** ist der charakteristische Aromastoff der frisch angeschnittenen Gurke. Aus der in beiden Früchten enthaltenen Linolsäure entsteht **Hexanal** und in der Gurke nach Isomerisierung **trans-2-Nonenal**.

Durch Aufkochen von Gurken oder Tomaten vor dem Anschneiden werden diese charakteristischen Aromastoffe wegen Enzyminaktivierung nicht gebildet.

Auch das geruchliche Prinzip des grünen Apfels, das **cis-2-Hexenal**, dürfte einer derartigen Reaktion entstammen.

Ein Beispiel für die Spaltung von **Senfölglycosiden** durch Myrosinase ist beim Senf (► Abschn. 5.6.3.2) zu finden. Schließlich sei an Zwiebel- und Knoblaucharoma erinnert, die erst beim Zerschneiden der Zwiebel bzw. des Knoblauchs entstehen und auf einer Einwirkung des Enzyms Alliinase auf verschiedene S-Alkyl-Cystein-S-oxide beruhen (► Abschn. 20.2).

Ganz anders verläuft die Aromabildung in **Früchten**. Während der Reifungsphase wird ihre Stoffwechsellage von anabolen auf katabole Mechanismen umgestellt. Wie in **Tab. 14.4** dargestellt, stehen hierfür spezielle Reaktionsmechanismen aus dem Stoffwechsel von Fetten, Kohlenhydraten, Aminosäuren, Terpenen und Zimtsäure-Derivaten (Kaffeesäure etc.) zur Verfügung. Je nach Bedeutung der genannten Stoffwechselwege entstehen einzelne Aromastoffe in mengenmäßigen Abstufungen. In Citrusfrüchten und auch in Johannisbeeren werden besonders häufig Terpen-Abkömmlinge als Aromastoffe gefunden. In Himbeeren herrscht dagegen Acetaldehyd vor, der sowohl aus dem Kohlenhydrat-Stoffwechsel als auch aus dem Abbau von Carotinoiden stammen kann. Auf einen Carotin-Abbau bei der Aromaentwicklung in der Himbeere deutet übrigens auch das Vorkommen von α - und β -Ionon und von Damascenon hin (**Abb. 14.4**). Das bereits in ► Abschn. 14.1 erwähnte Himbeerketon (Methyl-2-p-hydroxyphenylethylketon) trägt wegen seiner geringen Flüchtigkeit dagegen nur wenig zum Himbeeraroma bei.

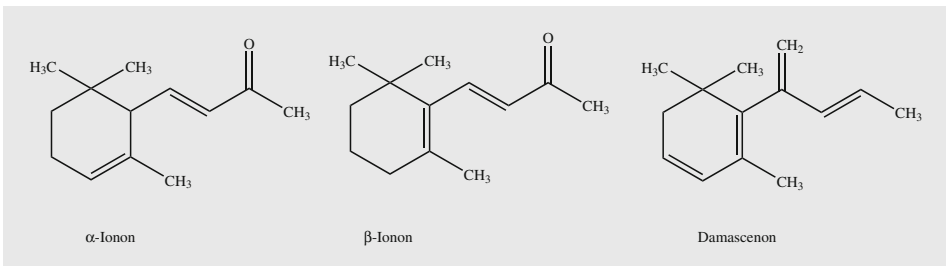
Durch Zerkleinern der Früchte wird die Aromastoff-Biosynthese abgebrochen und es treten enzymatisch gesteuerte Oxidationen bzw. Hydrolysen auf, die auch schon gebildete Aromastoffe wieder verändern können. Daher sind die Aromen von Früchten und der aus ihnen gewonnenen Fruchtsäfte häufig unterschiedlich.

Fruchtaromen setzen sich meist aus 200 bis 400 verschiedenen Verbindungen zusammen. Die in ihnen gefundenen geradkettigen Säuren, Alkohole, Ester, Ketone, Aldehyde und Lactone entstammen zumeist Kohlenhydraten und Fetten. Dagegen werden methylverzweigte Alkohole, Säuren, Ester und Carbonyl-Verbindungen aus den Aminosäuren Leucin, Isoleucin und Valin gebildet. Ihre Entstehung verläuft analog zur Fuselölbildung bei der alkoholischen Gärung



■ **Tab. 14.4** Anabole und katabole Stoffwechselprodukte in Pflanzen

Substrat	Anabole Produkte	Katabole Produkte
<i>Fett-Stoffwechsel</i>		
Malonyl-Coenzym A	Fette	Aliphatische Alkohole, Säuren, Ester, Lactone, Carbonyl-Verbindungen
Fettsäurehydroperoxide		Ungesättigte Carbonyl-Verbindungen
<i>Kohlenhydrat-Stoffwechsel</i>		
Glucose	Stärke, Cellulose	Alkohole, Säuren, Carbonyl-Verbindungen
<i>Terpen-Stoffwechsel</i>		
Mevalonyl-Coenzym A	Carotinoide, Steroide	Mono-, Sesqui-, Diterpene
<i>Aminosäuren-Stoffwechsel</i>		
z. B. Leucin, Isoleucin, Valin, Phenylalanin, Tyrosin	Proteine	Methylverzweigte Alkohole, Säuren, Ester
<i>Zimtsäure-Stoffwechsel</i>		
Zimtsäure, p-Cumarsäure	Lignin, Chlorogensäure	Aromatische Alkohole, Säuren, Ester, Carbonyl-Verbindungen

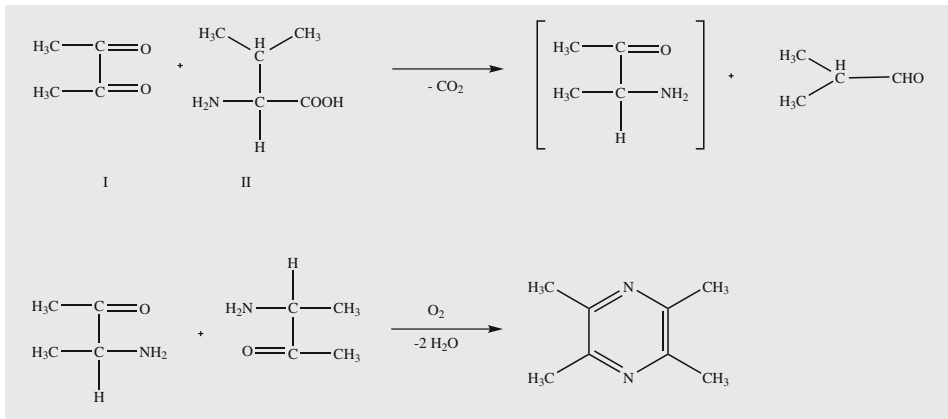


■ **Abb. 14.4** Carotin-Abkömmlinge im Himbeeraroma

(► Abschn. 18.1). Aromatische Verbindungen haben die Aminosäuren Phenylalanin bzw. Tyrosin als Vorläufer bzw. werden unmittelbar aus den Zimtsäure-Abkömmlingen aufgebaut. Terpenkohlenwasserstoffe, die entsprechenden Alkohole und Carbonyle entstehen über Mevalonsäure und Isopentenylpyrophosphat.

14.3 Hitzebedingte Aromabildung

Bei der Erhitzung von Lebensmitteln (Fleisch, Brot, Kaffee, Kakao, Bier, Erdnüssen u.dgl.) färben sich diese braun und gleichzeitig entweichen die charakteristisch riechenden Aromastoffe. Dieser Umsetzung liegt die **Maillard-Reaktion** zugrunde. Sie wird eingeleitet durch die Umsetzung reduzierender Kohlenhydrate mit Aminosäuren, wobei sich zunächst **N-Glycoside** bilden, die sich

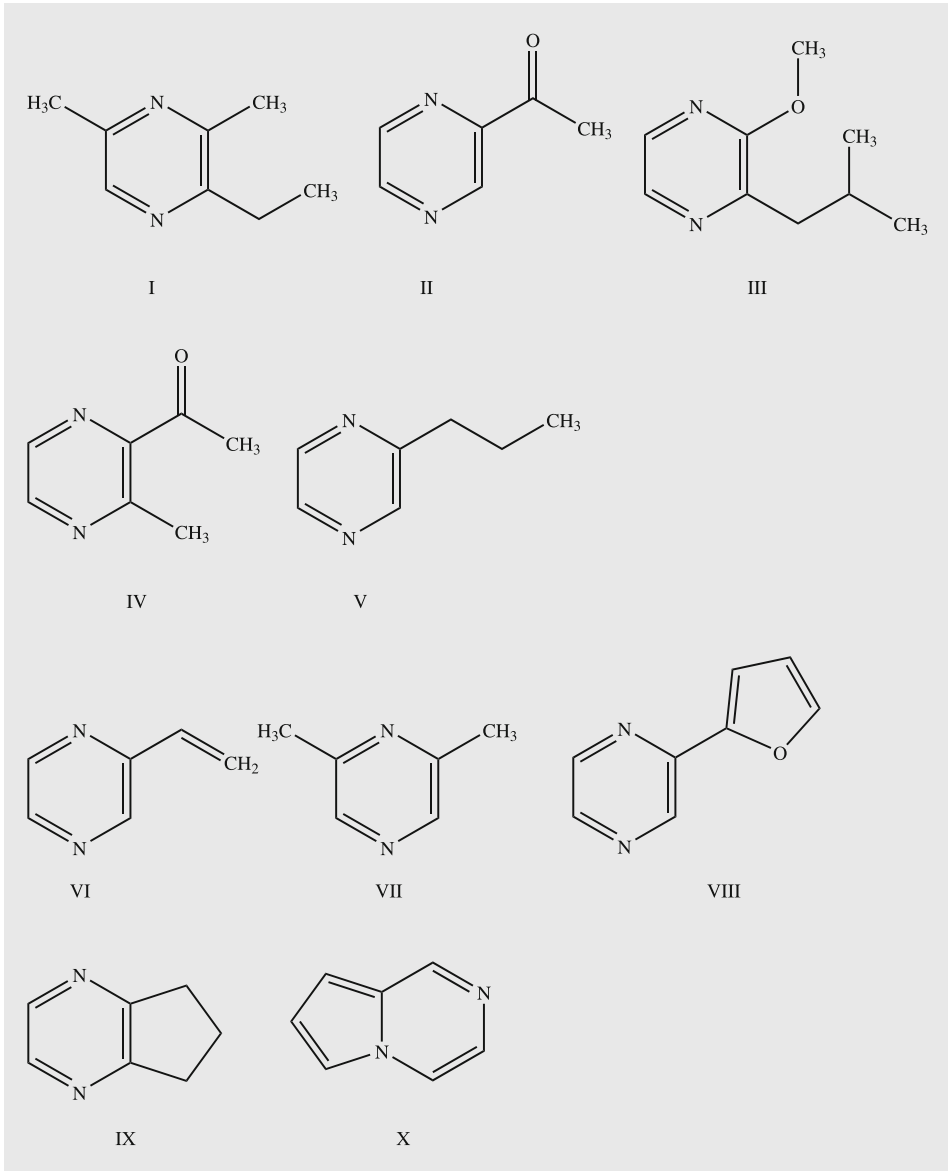


■ Abb. 14.5 Abbaureaktion nach Strecker zwischen Diacetyl (I) und Valin (II)

im Sinne einer **Amadori-Umlagerung** isomerisieren (► Abschn. 7.5). Bei dieser Umwandlung treten Zersetzungen des Zucker-Restes auf, wobei in erster Linie Hydroxymethylfurfural sowie charakteristische **α -Dicarbonyl-Verbindungen** gebildet werden. Diese können unter weiteren Umsetzungen braune **Melanoidine** bilden („nicht enzymatische Bräunung“), die gerösteten bzw. erhitzten Lebensmitteln ihre charakteristische Farbe verleihen. Die Maillard-Reaktion kann aber auch in der Kälte ablaufen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit natürlich sehr viel niedriger ist. Dennoch können in gelagerten Lebensmitteln Schäden durch Farbveränderungen und vor allem durch Bildung von Fehl aromen auftreten. Bei der Maillard-Reaktion können auch in Lebensmitteln unerwünschte Stoffe wie z. B. **Acrylamid** u.dgl. entstehen (vgl. ► Abschn. 11.5.3).

Precursoren für die Aromastoffbildung beim Erhitzen von Lebensmitteln sind meistens reduzierende Zucker und Aminosäuren. Wie in ► Abschn. 7.5 ausführlich dargestellt, begünstigen Enolisierungen im Zuckermolekül die Abspaltung z. B. von Hydroxylgruppen (in Form von H₂O), wodurch **Desoxyosone** entstehen. Daraus können durch Keto-Enol-Tautomerie weitere Enole gebildet werden, die zu weiteren Dehydratisierungen führen bzw. die Spaltung der Zuckerkette vorwiegend durch Retro-Aldolspaltungen zu einer Reihe von α -Dicarbonylverbindungen begünstigen. Letztere können sich nun wiederum mit Aminosäuren im Sinne des **Strecker-Abbaus** (■ Abb. 14.5) umsetzen. Hierbei entstehen neben Kohlendioxid und Aldehyden (dem jeweiligen sog. „Strecker-Aldehyd“) auch α -Aminoketone, die schnell zu **Pyrazinen** kondensieren. Pyrazine riechen häufig nach gerösteten Lebensmitteln und werden immer im Aroma erhitzter oder gerösteter Produkte gefunden. Bei der Analyse aller Aromen werden aber stets auch solche Verbindungen gefunden, deren Beitrag zum Aroma gering ist bzw. ganz vernachlässigt werden kann (s. Aromawert in ► Abschn. 14.1).

In ■ Abb. 14.6 sind die Strukturen einiger Pyrazine dargestellt. **2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazin** (I) riecht nach gebackenen Kartoffeln und ist auch einer ihrer Aromastoffe. **Acetylpyrazin** (II) besitzt charakteristischen Popcorn-Geruch. Es wurde zunächst in Sesam nachgewiesen, kommt aber auch im Aroma des Röstkaffees, Brotes und gebratenen Fleisches sowie in vielen anderen Aromen vor. **2-Methoxy-3-isobutylpyrazin** (III) kommt im Aroma einer Paprikaart vor, was beweist, dass Pyrazine nicht nur in erhitzten Lebensmitteln gebildet werden können. **Methylacetylpyrazin** (IV) riecht nach geröstetem Getreide, **n-Propylpyrazin** (V) nach Gemüse, **Vinylpyrazin** (VI) nussartig. Es kommt im Kaffee- und Fleischaroma vor. **2,6-Dimethylpyrazin** (VII) wurde in Schokoladenaroma nachgewiesen, es besitzt „süßlichen“ Geruch. **Furyl-**



■ **Abb. 14.6** Strukturen einiger Pyrazine (Erläuterungen s. Text)

pyrazine (VIII), **Dihydrocyclopentapyrazine** (IX) und **Pyrrolopyrazine** (X) konnten ebenfalls in vielen Röstaromen (gebratenes Fleisch, Röstkaffee) nachgewiesen werden. Insgesamt sind über 100 verschiedene Pyrazine in Lebensmittelaromen bekannt.

Neben Aminoketonen entstehen im erhitzten Lebensmittel weitere, außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen, die sich nun miteinander umsetzen und so ihr außerordentlich vielfältiges Produktspektrum bedingen. Hinzu dürften vor allem bei Einwirkung höherer Temperaturen Pyrolyseprodukte von Lebensmittelinhaltsstoffen kommen, die ebenfalls sekundären Veränderungen unterliegen können. Im Aroma des Röstkaffees konnten über 600 flüchtige

Verbindungen nachgewiesen werden, unter ihnen Benzol, Toluol, Pyridin, Pyrrol und Thiazol; neuerdings auch Furan (► Abschn. 11.5.4). Ähnlich verhält es sich bei Aromen anderer erhitzter Lebensmittel. Im gebratenen Fleisch und im Kakao wurden bisher jeweils mehr als 500 flüchtige Verbindungen, im Bier über 250 und in gerösteten Erdnüssen bzw. in Weißbrot über 300 bzw. 200 definierte flüchtige Verbindungen nachgewiesen.

In ■ Abb. 14.7 sind als Beispiele hierzu die zahlreichen Reaktionswege des **2-Methyl-3-furanthiols** („2“) in Fleischaromen dargestellt. Obwohl hier fast nur die Redoxreaktionen von Mercaptanen verfolgt wurden, ist dennoch die Vielzahl von Verbindungen beeindruckend, zumal wenn sie nebeneinander bestimmt werden können.

Es darf daher nicht verwundern, wenn Gaschromatogramme von Aromagemischen zahlreiche Peaks aufweisen und zu ihrer Trennung hochempfindliche, selektive Kapillarsäulen eingesetzt werden müssen. Viele dieser Verbindungen besitzen heteroaromatische Grundstrukturen. Die wichtigsten Heterocyclus (außer Pyrazine) sind in ■ Abb. 14.8 zusammengefasst.

Furane (■ Abb. 14.8 Typ I) sind vorwiegend in 2- und 5-Stellung substituiert, sowohl durch Alkyl- oder Alkenyl- als auch durch Acylreste. Sie entstehen ebenso wie die Verbindungstypen II-X unmittelbar aus Zuckern: bei hohen Temperaturen (etwa 150–200 °C) unter den Bedingungen der Karamellisierung, bei niedrigeren Temperaturen auch durch Maillard-Reaktion. Dabei wurden auch **Furanyl-** (II) und **Furfurylfurane** (III) nachgewiesen. Die Verbindungstypen IV und V stellen α - bzw. β -**Furanone** dar, die nicht nur in thermischen Aromen (Brot, Kaffee, Popcorn, Fleischbrühe), sondern auch in anderen Aromen wie z. B. Rosinen und Soja nachgewiesen wurden. Ihre Aromanoten liegen etwa bei süß-karamellartig, nach Brot oder Sherrywein. α -Furanone sind von ihrer Struktur her Lactone. **Cycloten** (VI) ist ein Produkt, das stets beim Erhitzen von Kohlenhydraten aller Art entsteht. Es hat karamellartiges Aroma. Aus ihm entsteht das entsprechende **Cyclopentanone** (VII) wahrscheinlich über intermolekulare Redoxreaktionen, die im Rahmen der Maillard-Reaktion leicht ablaufen. Auch **Maltol** (VIII) und (seltener) sein Isomerisierungsprodukt, das **Isomaltol** (XX), entstehen unmittelbar aus Zuckern, am besten aus 1,4-verbrückten Disacchariden (► Abschn. 7.5). Das in Modellreaktionen nachgewiesene **Dimethyl-dihydrofuro-[3,4b]-pyrazin** (X) wird wahrscheinlich bei der Sekundärumsetzung von **Methylglyoxal** und **2,5-Dimethyl-3(2H)-furanon** mit Aminosäuren entstanden sein.

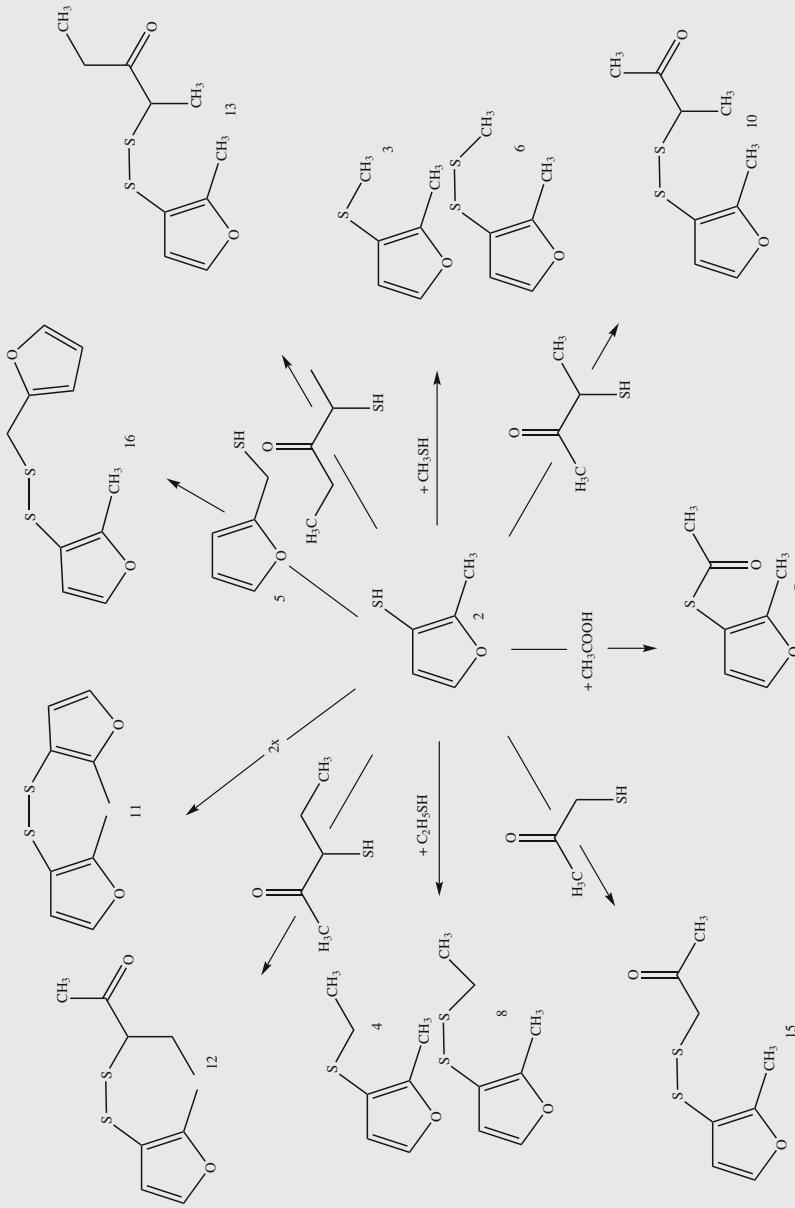
Pyrrolen (XI) haftet fast grundsätzlich eine brenzliche Aromanote an (daher ihr Name). Zu ihrer Entstehung sind meist Temperaturen über 150 °C erforderlich, so dass sie vorwiegend in Röstaromen, dagegen weniger in Kocharomen gefunden werden. Sie bilden sich durch Umsetzung der entsprechenden Furane mit Ammoniak oder neben **Pyridinolen** (Struktur XV, in 3-Stellung eine OH-Gruppe) von 1- bzw. 3-Desoxyosonen. Ammoniak wird beim Erhitzen von Aminosäuren fast grundsätzlich freigesetzt, allerdings nur in geringen Konzentrationen.

Pyrrolizine (XII) entstehen vorwiegend durch Erhitzen von Prolin mit Zuckern oder aus Serin und Threonin. **Furfuryl-** (XIII) und **Furanylpyrrole** (XIV) erfordern zu ihrer Entstehung die primäre Bildung von Furan bzw. Furfuralderivaten aus Zuckern.

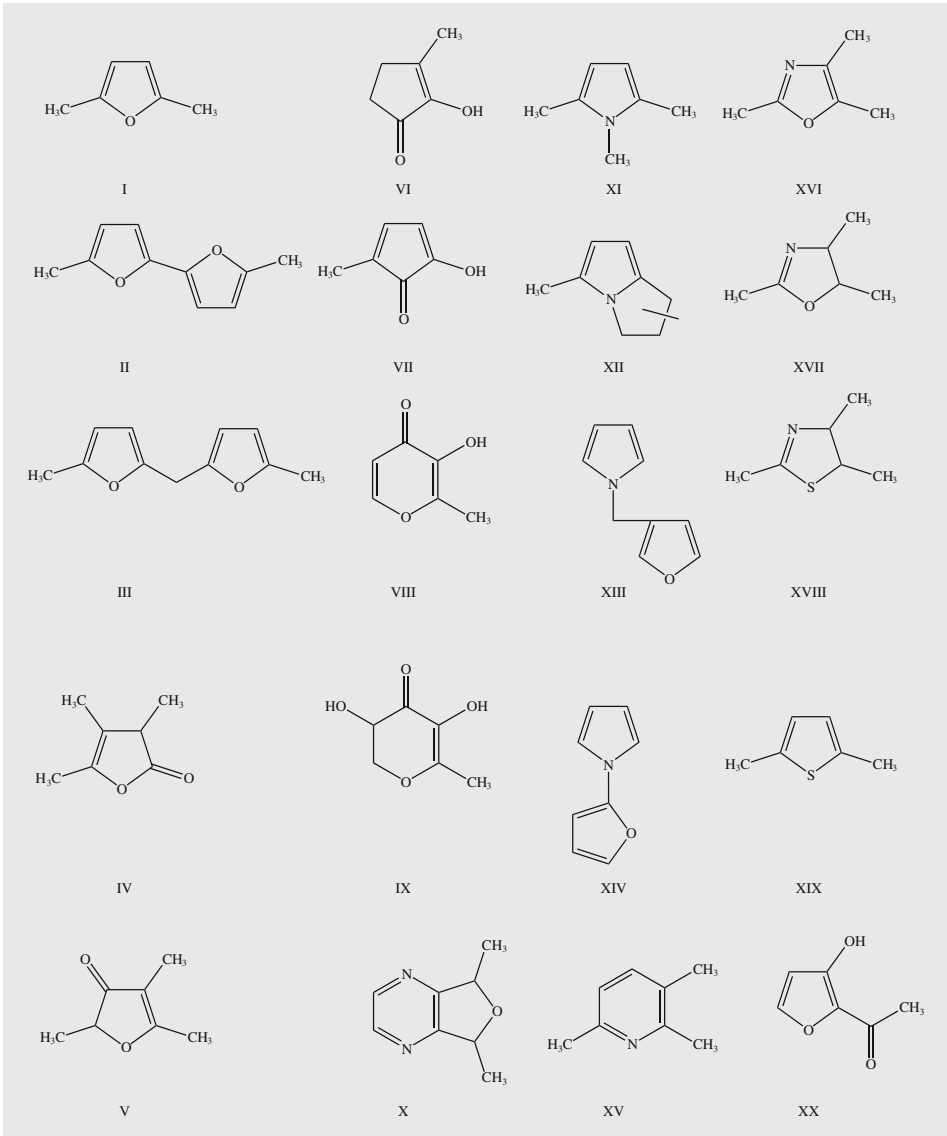
Die 2-Acetylverbindungen von **Pyrrolin** (Grundstruktur XI, nur eine Doppelbindung), **Pyridin** (XV) und **Tetrahydropyridin** zählen zu den Aromastoffen des Brotes.

Oxazole (XVI) kommen zahlreich z. B. im Kakao- und Kaffearoma vor. Häufig bilden sich auch **Oxazoline** (XVII) als Nebenprodukte des Strecker-Abbaus, wenn der Streckeraldehyd nicht freigesetzt wird und stattdessen eine Cyclisierung eintritt. Das **2-Isopropyl-4,5-diethyl-oxazolin** riecht nach Kakao, **Triethyloxazolin** nach Karotten.

Das Gebäckartig riechende **2-Acetylthiazolin** konnte u. a. im Aroma von gekochten Kartoffeln und gebratener Leber gefunden werden. **Alkylthiazole** (Grundstruktur XVIII) riechen



■ **Abb. 14.7** Mit schwefelhaltigen Gruppen substituierte Furan in handelsüblichen Fleischaromen. 2 2-Methyl-3-furanthiol; 3 2-Methyl-3-(methylthio)-furan; 4 2-Methyl-3-(ethylthio)-furan; 5 Furfurylthiol; 6 2-Methyl-3-(methylthio)-furan; 7 2-Methyl-3-furanthiol; 8 2-Methyl-3-(methylthio)-furan; 9 2-Methyl-3-(methylthio)-furan; 10 3-(2-Methyl-3-furyl)-dithio-2-propanon; 11 Bis-(2-methyl-3-furyl)-disulfid; 12 3-(2-Methyl-3-furyl)-dithio-2-pentanone; 13 2-(2-Methyl-3-furyl)-dithio-2-pentanone; 14 1-(2-Methyl-3-furyl)-dithio-2-propanon; 15 1-(2-Methyl-3-furyl)-dithio-2-furyl-disulfid



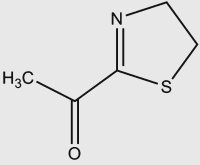
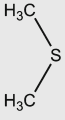
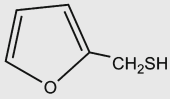
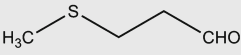
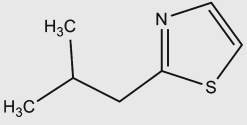
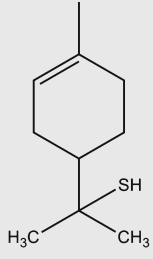
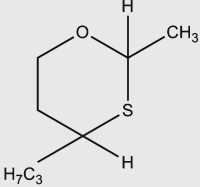
■ Abb. 14.8 Strukturen einiger wichtiger Heterocyclen in Aromastoffgemischen

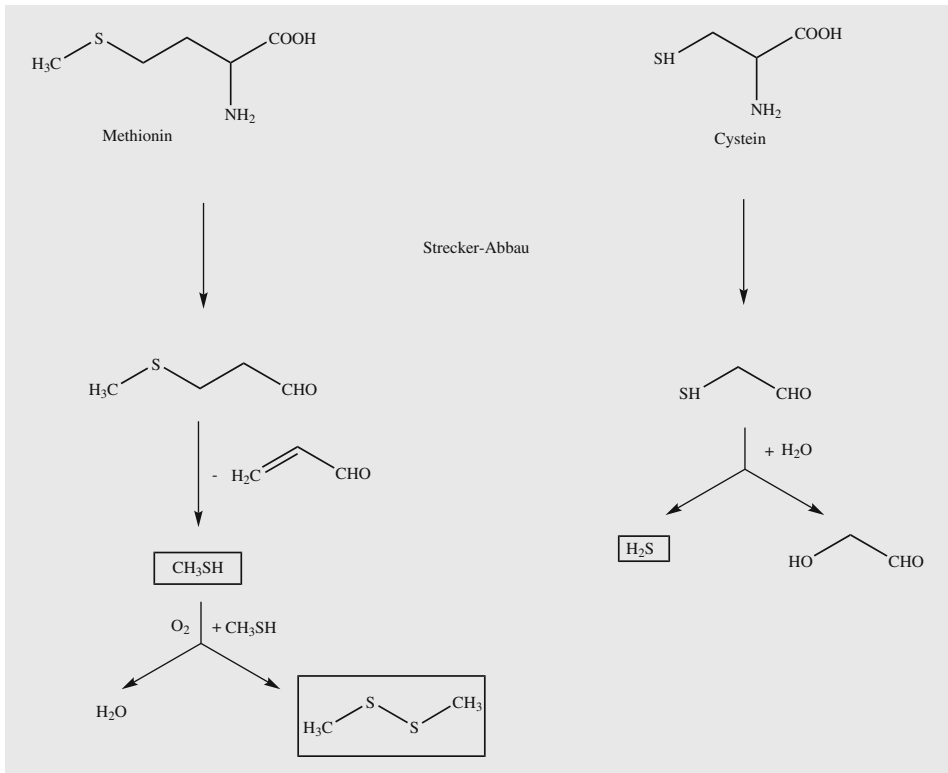
meist nach Kakao, Nüssen oder anderen gerösteten Lebensmitteln, weshalb sie gern als künstliche Aromazusätze verwendet werden.

Thiophene (XIX) kommen als Alkyl- bzw. Acylderivate häufig in Kaffee, Popcorn, Brot und Fleischaromen vor. Sie besitzen popcorn- und sesamartige Aromanoten. Ihre Precursoren sind offenbar Cystein und Ribose. Thiophene entstehen aber auch aus den Aromastoffen der Zwiebel beim Erhitzen.

Ein wichtiger Precursor für schwefelhaltige Aromastoffe ist auch Thiamin, das bisher nur als Vitamin B₁ behandelt wurde. Das charakteristische Aroma von gebratenem Schweinefleisch geht daher auf Thiamin zurück, das im Schweinemuskel in erheblich größeren Konzentrationen

■ Tab. 14.5 Schwefelhaltige character impact-Verbindungen

Struktur	Bezeichnung	Vorkommen
	2-Acetylthiazolin	Brot
	Dimethylsulfid	Kohl
	Furfurylmercaptan	Kaffee
	Methional	Kartoffel
	2-Isobutylthiazol	Tomate
	1-p-Menthen-8-thiol	Grapefruit
	2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathian	Passionsfrucht

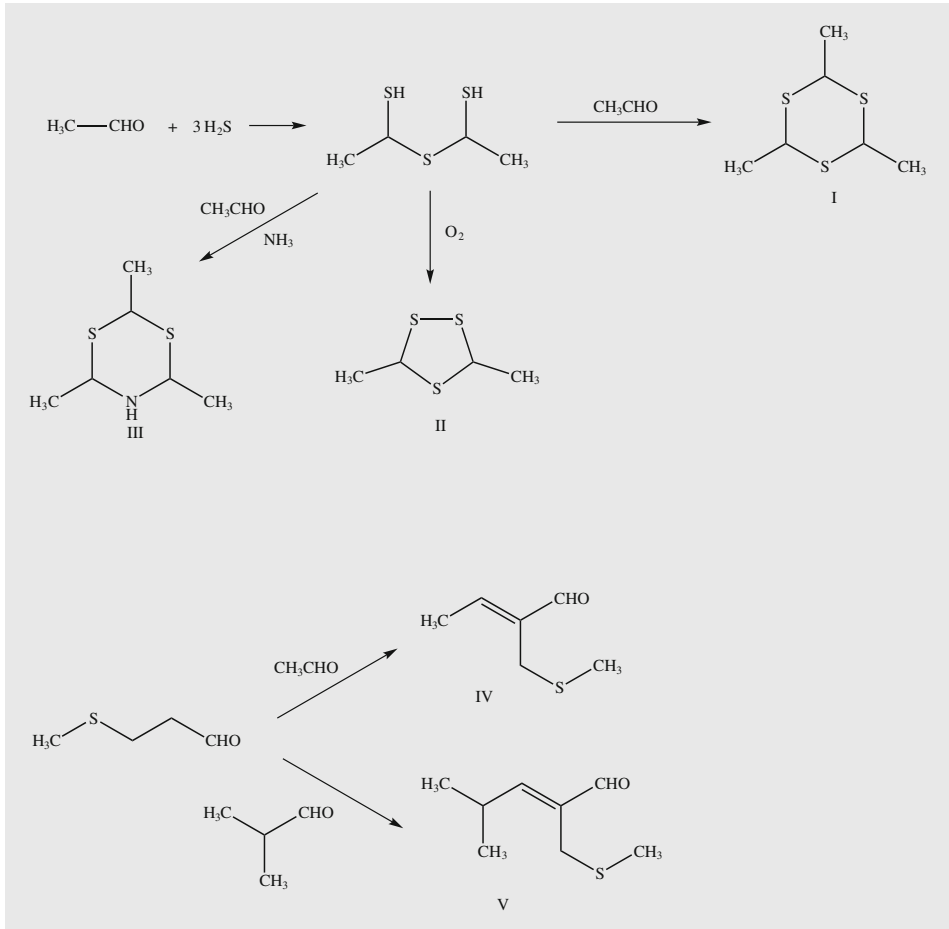


■ Abb. 14.9 Aus Methionin und Cystein entstehende Verbindungen in Fleischaromen

enthalten ist als z. B. im Rindfleisch. Außerordentlich aromaintensiv sind vor allem schwefelhaltige Verbindungen, die letztlich aus den Aminosäuren Methionin und Cystein entstehen (vgl. hierzu ■ Tab. 14.5). So zersetzt sich Methionin in Milch bei Sonnenbestrahlung, wobei sein „Strecker-Aldehyd“ Methional den unerwünschten „Sonnengeschmack“ bewirkt.

Weitere Abbauprodukte des Methionins und Cysteins sind in ■ Abb. 14.9 dargestellt, während aus Cystein vornehmlich Schwefelwasserstoff entsteht. Alle genannten Verbindungen können sich weiter umsetzen, wobei viele von ihnen außerordentlich niedrige Schwellenwerte besitzen, also bereits in sehr kleinen Konzentrationen wesentlich zum Aroma beitragen.

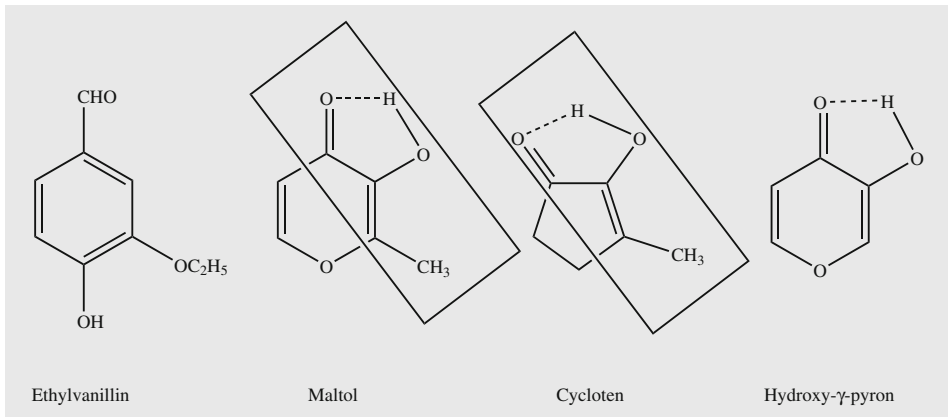
Dimethylmono-, -di- und -trisulfid sind in jedem Röstaroma zu finden, zu dessen Entstehung auch Methionin beigetragen hat. Unmittelbare Umwandlungsprodukte sind nun neben Thiophenen vor allem **2,4,6-Trimethylthian** (I), **3,5-Dimethyltrithiolan** (II) und **2,4,6-Trimethyldithiazin** (III), die alle im Aroma von gebratenem Rindfleisch vorkommen. Trimethyltrithian ist das Trimere von Thioacetaldehyd. Dimethyltrithiolan bildet sich aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff, während Trimethyldithiazin aus Acetaldehyd, H_2S und Ammoniak entsteht. Die Produkte IV und V (aus dem Kakaoaroma) lassen ihre Abstammung aus Methionin errahnen. So dürfte IV (**2-(Methyl-mercaptomethyl)-crotonaldehyd**) durch Aldolkondensation von Acetaldehyd mit Methional und V (**2-(Methylmercaptomethyl)-iso-hexanal**) durch Kondensation von Isobutyraldehyd (Strecker-aldehyd des Valins) entstanden sein. Beide sind wichtige Aromastoffe des Kakao.



■ Abb. 14.9 (Fortsetzung)

Schwefelhaltige Aromastoffe spielen vor allem im Röstkaffee- und Bratenfleischaroma eine wesentliche Rolle, die manchmal auch unterschwellig sein kann. So vermag **Schwefelwasserstoff** in Spuren Fleischaromen aufzufrischen, ohne selbst geruchlich hervorzutreten. In ähnlicher Weise trägt **Dimethylsulfid** zum Aroma von Erdnussbutter bei. **Furfurylmercaptan** besitzt einen recht charakteristischen Geruch nach Kaffee, während **1-p-Menthen-8-thiol** eine character impact-Komponente der Grapefruit darstellt. Auch das Vorkommen von **2-Iso-butylthiazol** in der Tomate macht deutlich, dass auch in Obst und Gemüse schwefelhaltige Aromastoffe gebildet werden.

Die Kenntnisse über **Struktur-Wirkungsbeziehungen** sind auf dem Aromasektor noch lange nicht vollständig. Erinnert sei hier an die Wirkungszunahme nach Ersatz einer Methyl-Gruppe durch den Ethyl-Rest im Maltol (► Abschn. 10.9.8). Eine derartige Wirkungsverstärkung hat sich auch beim **Vanillin** nachweisen lassen: 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd (**Ethylvanillin**) wirkt 3 bis 4mal stärker aromatisch als die entsprechende Methoxy-Verbindung (Vanillin). Interessante Beziehungen konnten beim Maltol nachgewiesen werden (■ Abb. 14.10). Demnach ist die in ■ Abb. 14.10 markierte Struktur essenziell für die Ausbildung des Karamell-Aromas,



■ Abb. 14.10 Zum Karamell-Aroma (Erläuterungen s. Text)

wobei das Molekül weitgehend planar gebaut sein muss, um die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen enolischer Hydroxyl-Gruppe und der Carbonyl-Funktion zu ermöglichen. So besitzt auch Cycloten, das ebenfalls im Röstaroma vorkommt, Karamellaroma. Ersatzlose Eliminierung der Methyl-Gruppe (Hydroxy- γ -pyrone) führt hingegen zum Verlust dieser Aromaeigenschaften.

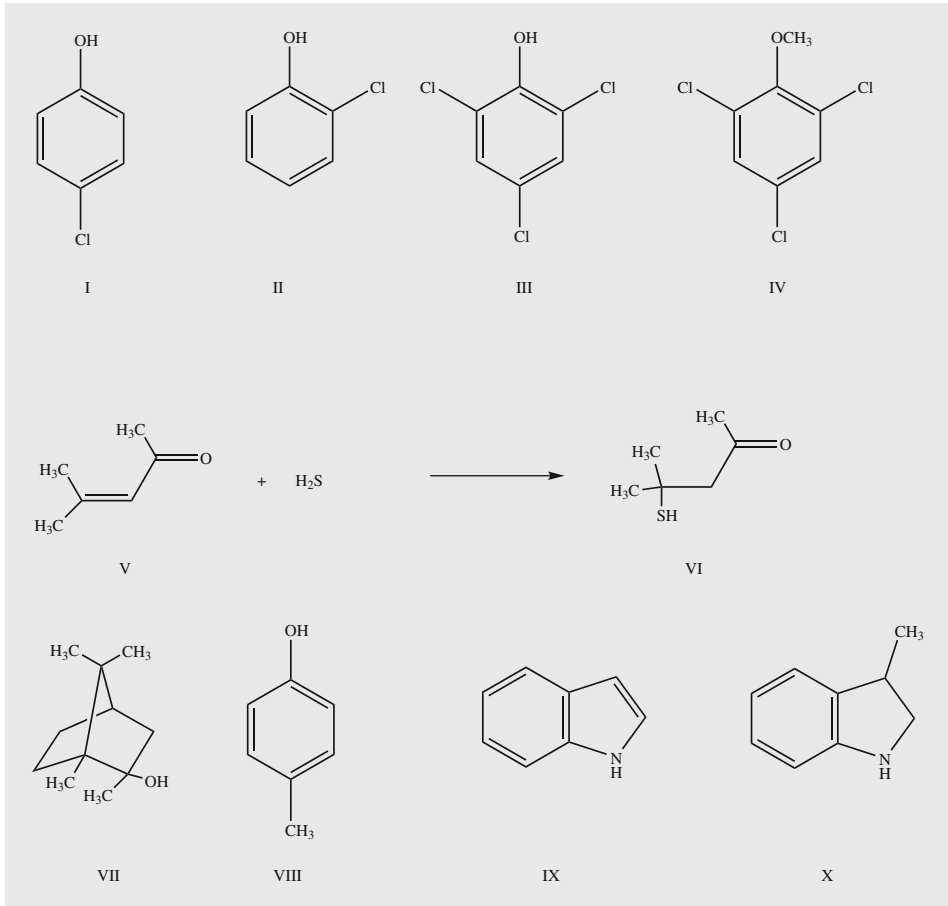
14.4 Fehlaromen in Lebensmitteln

Der Verbraucher erwartet, bei jedem Lebensmittel den ihm vertrauten Geruch anzutreffen. Umso empfindlicher wird er reagieren, wenn sich seine Erwartungen nicht erfüllen und er einen fremdartigen Geruch wahrnimmt. Die Entwicklung solcher **Fehlaromen** (international: **off-flavours**) kann verschiedene Gründe haben:

Chemikalien, die über Luft, Wasser oder Verpackungsmaterialien auf das Lebensmittel übertragen werden: Die bedeutendsten Verbindungen sind hier wohl die **Chlorphenole** und **-anise**, deren Geruchsschwellenwerte bis 10^{-5} $\mu\text{g}/\text{kg}$ hinabreichen. Mono-, Di- bzw. Trichlorphenole entstehen spontan bei Einwirkung von Chlor auf Phenole (I–IV in ■ Abb. 14.11), auch wenn die Reaktionspartner in geringen Konzentrationen z. B. in Wasser gelöst sind.

Chloranisol wird als die Substanz diskutiert, die in Wein den unerwünschten Korkgeschmack erzeugt, zumal ihr Geruchsschwellenwert außerordentlich niedrig liegt. Bezüglich seiner Entstehung wird angenommen, dass es bei der Chlorwäsche von **Kork** aus Lignin gebildet wird. Diskutiert wird auch eine Kontamination durch Chlorphenole (als Fungizide). Da auch **Geosmin** und **2-Methyl-i-borneol** als Mitverursacher diskutiert werden, könnte eine Beteiligung von Mikroorganismen erwogen werden.

Aus den USA wurde über Fremdgeruch nach Katzenurin in Gebäck bzw. in Fleischkonserven berichtet, die durch die Verbindung VI in ■ Abb. 14.11 ausgelöst wurde. Diese Verbindung entsteht durch Reaktion von **Mesityloxyd** (V) mit Schwefelwasserstoff, wobei das Mesityloxyd aus der Abluft einer benachbarten Kunstharzfabrik stammte und so auf die Backwaren gelangte. Bei den Fleischkonserven wurde Mesityloxyd aus dem Lacküberzug in der Dose freigesetzt. Der Schwefelwasserstoff wurde beim Erhitzen des Gebäcks im Ofen bzw. aus dem Fleisch bei der Autoklavenbehandlung freigesetzt und setzte sich offenbar spontan um. Fehlgerüche können



■ **Abb. 14.11** Typische Erzeuger von Fehlaromen (Erläuterungen siehe Text)

aber auch entstehen, wenn Weichmacher aus Polyvinylchlorid (PVC) entweichen bzw. wenn Polystyrolbehälter vor Gebrauch nicht gründlich gedämpft worden waren, so dass restliche Monomere in das Lebensmittel gelangen konnten.

Der Befall eines Lebensmittels durch Mikroorganismen kann zu Fremdgerüchen führen:

Die Freisetzung von NH_3 oder H_2S durch Verderb soll hier nicht angesprochen werden. Es ist aber bekannt, dass Algen und Actinomyceten häufig **Geosmin** (erdiger Geruch, ■ Abb. 14.2) und **2-Methyl-i-borneol** (VII) freisetzen, die dann auf das Lebensmittel übertragen werden können. Bei der bakteriell ausgelösten Kartoffelfäule werden **p-Kresol** (VIII), **Indol** (IX) und **Skatol** (X) entwickelt, die Fäkalgeruch verbreiten. Der Geruchsschwellenwert liegt bei $2 \mu\text{g/kg}$.

Weinfehler und -krankheiten werden meist auch durch Mikroorganismen ausgelöst (► Abschn. 18.3.3 und ► Abschn. 18.3.4).

Zahlreiche Fehlaromen werden durch chemische Veränderungen von Lebensmittelinhaltsstoffen ausgelöst: So entwickeln sich manchmal Fremdgerüche an getrockneten Leguminosen, die durch die in ihnen enthaltenen, noch aktiven Lipoxygenasen ausgelöst werden. Diese übertragen Sauerstoff auf die in Spuren enthaltene Linol- bzw. Linolensäure, womit die bekannten Autoxidationsmechanismen in Gang gesetzt werden (■ Abb. 14.3). Fremdaromen

können auch durch direkte Einwirkung von Luftsauerstoff z. B. auf gewisse **Terpene** entstehen. Hierzu gehören die oxidative Umwandlung des Valencens in **Nootkaton** (■ Abb. 21.8) und die Entstehung talgig-rizinusähnlicher Noten nach Wasserdampfdestillation von Zitronenschalenölen (► Abschn. 21.3). Nicht zuletzt können Fehlparfumen durch die Maillard-Reaktion ausgelöst werden (► Abschn. 7.5).

14.5 Aromen, Essenzen

Für die Zubereitung von Fertig- und Halbfertigerzeugnissen verwendet die Industrie verschiedene Arten von Aromen, die dem Lebensmittel einen besonderen Geruch und Geschmack verleihen. Grundsätzlich enthalten solche Aromen alle jene Stoffe, die zu einer Aromatisierung (z. B. nach Himbeeren) geeignet sind. Zur Bezeichnung der Aromen werden die verwendeten Aromastoffe als Kriterien herangezogen. Hier wird unterschieden in:

- **Natürliche Aromastoffe**, die unter Heranziehung geeigneter physikalischer Verfahren wie Destillation oder Extraktion aus natürlichem Material gewonnen werden. Dabei gibt es Einschränkungen bzw. Verwendungsverbote, wenn jene natürlichen Ausgangsprodukte gewisse Stoffe mit toxikologischem (bzw. cancerogenem) Potential enthalten (z. B. Wacholderteeröl).
- **Naturidentische Aromastoffe** sind synthetischer Herkunft, jedoch den natürlichen Aromastoffen chemisch gleich. Da auch kleinste Verunreinigungen sensorisch wahrgenommen werden können, selbst wenn sie sich einem chemischen Nachweis bereits entziehen, ist bei naturidentischen Aromastoffen von hohen Reinheitsgraden auszugehen.
- **Künstliche Aromastoffe** sind ebenfalls synthetischer Herkunft. Sie geben den Aromaeindruck z. B. einer bestimmten Frucht exakt wieder, kommen indes in der Natur nicht vor. Es versteht sich von selbst, dass diese Verbindungen nicht toxisch sein dürfen, um angewendet zu werden. Sie sind kostengünstiger als naturidentische Verbindungen. Beispiel hierfür ist **Ethylvanillin** (■ Abb. 14.10). Andere künstliche Aromastoffe sind z. B. **Vanillinacetat**, **Anisylaceton**, **6-Methylcumarin**.
- **Aromaextrakte** und **Essenzen** werden aus Ausgangsstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft durch physikalische Isolierungsverfahren (Destillation bzw. Extraktion mit Lösungsmitteln) gewonnen und meist in konzentrierter Form angeboten. Ein Verschnitt mit natürlichen oder naturidentischen Aromastoffen ist üblich.
- **Reaktionsaromen** werden vor allem als Bratenfleischaromen angeboten und dienen zum Ansetzen von Bratensoßen. Sie werden durch Umsetzung von reduzierenden Kohlenhydraten mit Aminosäuren (s. Maillard-Reaktion), Fetten bzw. Fettsäuren, in der Regel schwefelhaltigen Aminosäuren und weiteren Reaktionspartnern in der Hitze hergestellt. Häufig werden sie dann mit Glutamat und **5'-Inosinmonophosphat** (► Abschn. 10.9.8) versetzt, die als Geschmacksverstärker bzw. Synergisten wirksam sind.
- **Raucharomen** werden ähnlich wie Räucherrauch hergestellt. Allerdings werden sie in solchen Raucherzeugern hergestellt, die polyaromatische cancerogene Verbindungen und andere Schadstoffe weitgehend eliminieren. Diese Aromen werden in konzentrierter fester oder flüssiger (sog. **Flüssigrauch**) Form in den Handel gebracht. Zum Räuchern des Lebensmittels wird dann der aus **Rauchkondensaten** erzeugte Rauch oder Flüssigrauch verwendet. Es handelt sich also um eine gesundheits- und umweltschonende Alternative zum klassischen Räuchern mit Glimmrauch, bei dem die Ware nicht direkt dem Rauchstrom ausgesetzt wird. Vielmehr wird das Raucharoma zerstäubt oder vernebelt bzw.

die Ware getaucht oder berieselt u. dgl. In 2013 wurde in der EU die sog. „**Unionsliste**“ zugelassener **Primärprodukte** für die Herstellung von Raucharomen zur Verwendung in Lebensmitteln und/oder für die Produktion der daraus hergestellten Raucharomen fertig gestellt. Festgelegt sind die Lebensmittelkategorien, für die sie verwendet werden dürfen, ebenso die verwendbaren Holzarten (Späne, Sägemehl) als Ausgangsstoffe sowie technische Merkmale und Reinheitskriterien.

Primärprodukte		
Der beim pyrolytischen Prozess entstehende Rauch wird in Wasser kondensiert, gereinigt und in drei Fraktionen separiert: – Wässriges Rauchkondensat – Wasserunlösliche Teerphase hoher Dichte – Wasserunlösliche ölige Phase Die beiden ersteren Phasen dienen zur Herstellung des sog. Primärauchkondensates bzw. der sog. Primärteerphase, welche damit als „Primärprodukte“ wiederum die Grundlage zur Herstellung der Raucharomen bilden.		

Für die Herstellung von Aromen bzw. Aromaextrakten können bestimmte Lösungsmittel wie **Glycerinacetat**, **Ethylcitrat**, **Benzylalkohol** und **1,2-Propylenglykol** verwendet werden. Außerdem sind bestimmte Trägerstoffe wie Alginate, Carrageen und andere Verdickungsmittel zugelassen. Da bei der Herstellung von Aromaextrakten bestimmte, toxikologisch nicht unbedenkliche Verbindungen mit extrahiert werden (z. B. Blausäure), wurden hierfür Höchstmengen, bezogen auf das verzehrfertige Lebensmittel, festgesetzt.

Grundsätzlich muss angemerkt werden, dass jeder Hersteller von Lebensmittelaromen sein eigenes „Know-How“ für die Herstellung seiner Produkte einsetzt, dessen Geheimnis ähnlich wie in der Parfümerie sorgsam gehütet wird.

Literatur

Dunkel A, Steinhaus M, Kotthoff M, Nowak B, Krautwurst D, Schieberle P, Hofmann T (2014) Genuine Geruchssignaturen der Natur – Perspektiven aus der Lebensmittelchemie für die Biotechnologie. Angew. Chem 126: 7250–7271

Speisefette/Speiseöle

Reinhard Matissek

Fette bzw. Öle sind nicht nur wichtige Energielieferanten, sondern spielen auch eine wesentliche Rolle bei der Konsistenz, der Wasserretention, der Farbe und beim Geschmack unserer Lebensmittel. In erhitztem Zustand dienen sie der Wärmeübertragung und reagieren nicht zuletzt selber als Aromabildner. Veränderte Ernährungsgewohnheiten haben zu höheren Qualitätsansprüchen und speziellen Anforderungen in Bezug auf ihre Zusammensetzung und damit ihre Eigenschaften geführt. Während im Haushalt nach wie vor Margarine und Butter dominieren, fordern Lebensmittelindustrie, Catering-Bereich und Bäckereien speziell zusammengesetzte Fette: Siedefette, Frittierfette, Backfette und Spezialmargarinen sowie Pflanzenöle.

Speisefette werden heute fast ausschließlich großindustriell hergestellt, da nur die professionellen Fetthersteller die Möglichkeit besitzen, Fettkompositionen den Wünschen der Kunden entsprechend herzustellen.

15.1 Gewinnung von Pflanzenfetten

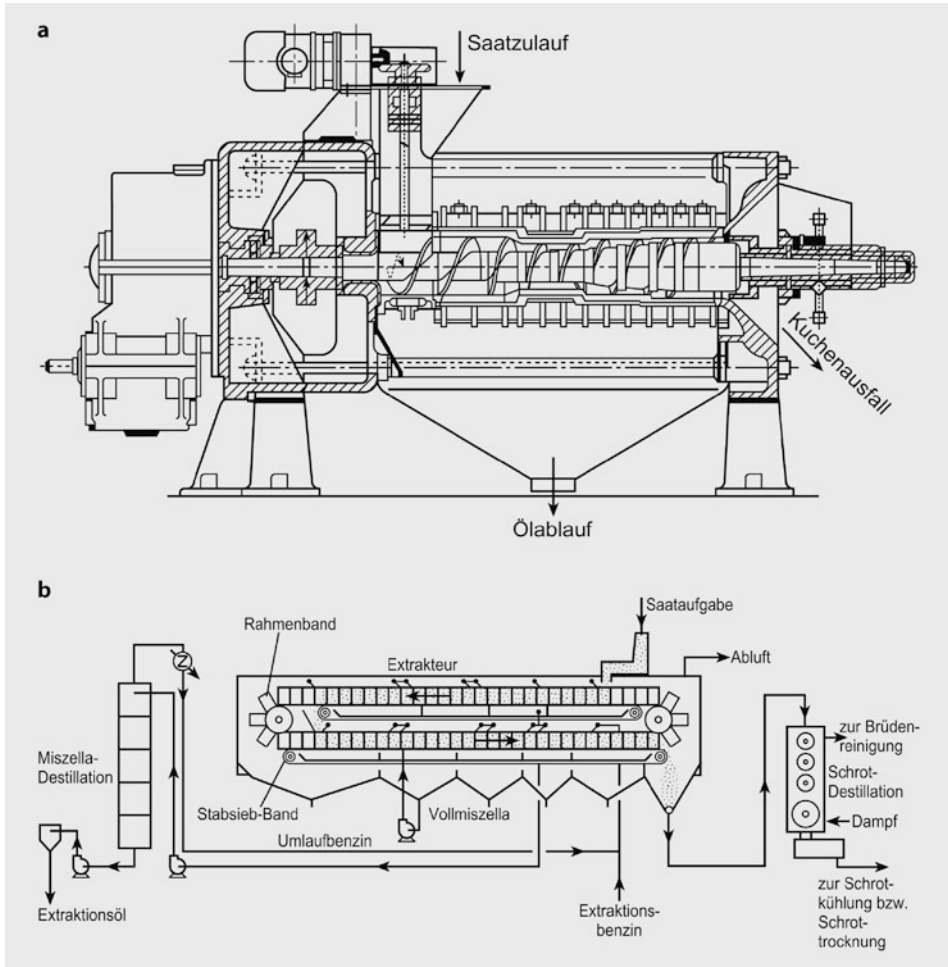
Die Einstufung des **Cholesterins (Cholesterol)** als Risikofaktor für die menschliche Ernährung hat seit 40 Jahren zu einer starken Zunahme der Nachfrage nach pflanzlichen Fetten geführt. Deshalb sind tierische Fette (Ausnahme: Butter) in Deutschland nur noch von relativ geringer Bedeutung für die menschliche Ernährung.

Die weitaus meisten Ölsaaten werden importiert. Aus ihnen wird das Fett mit kontinuierlich arbeitenden Schneckenpressen und anschließender Extraktion im Gegenstromverfahren mit **Hexan** oder **Ethylmethylketon** gewonnen. Weniger wertvolle Öle werden durch alleiniges Extrahieren aus den zerkleinerten Früchten gewonnen. Besondere Bedeutung wegen ihrer Qualität besitzen **kalt geschlagene Öle**, die ohne Anwendung höherer Temperaturen aus den Ölfrüchten gepresst wurden. In der Gesamtmenge der Fette sind sie indes von untergeordneter Bedeutung.

■ **Abbildung 15.1** zeigt das Schnittbild einer kontinuierlichen Schneckenpresse sowie das einer Extraktionsanlage.

Die gewonnenen Öle sind häufig farbig, besitzen einen wenig attraktiven Geruch und können Schleimstoffe und unlösliche Beimengungen suspendiert enthalten. Sie werden dann der **Raffination** unterworfen, die sich aus folgenden Einzelschritten zusammensetzt:

- Zur **Entschleimung** werden wässrige Salz- oder Säurelösungen (z. B. Phosphorsäure) zugesetzt und im Separator zentrifugiert. Dieser Schritt ist z. B. bei phosphatidreichen Ölen (Soja, Raps) zur Abscheidung des Lecithins wichtig, das nach Reinigung u. a. in der Margarineproduktion Verwendung findet.
- Die **Entsäuerung** dient der Entfernung freier, ungebundener Fettsäuren. Dies geschieht durch Einsprühen schwacher Alkalilösungen und Abscheidung des „Seifenstocks“.
- Zur **Entfärbung (Bleichung)** werden die erhitzten Fette mit **Bleicherden** (z. B. Bentonit, Floridaerde) versprüht und diese anschließend durch Zentrifugieren abgeschieden. Bei diesem Schritt können die in ungesättigten Fettsäuren vorliegenden isolierten Doppelbindungen zu konjugierten Systemen isomerisieren, deren Nachweis zur Erkennung eines raffinierten Fettes angewendet werden kann.
- Zur **Desodorisierung** der Fette werden geruchlich aktive **Carbonyl-Verbindungen** sowie unerwünschte Stoffe (wie z. B. leichte PAK, einige Pestizide u. a.) mittels Wasserdampf-Destillation bei reduziertem Druck übergetrieben (bei Temperaturen von üblicherweise 240–270 °C) und damit ausgetrieben. Ende 2.007 wurde bekannt, dass bei der Desodorisierung von Fetten/Ölen neue Gruppen von Prozesskontaminanten, die sog. **MCPD-Ester** und **Glycidyl-Ester** entstehen können (► Abschn. 11.5.5), die es zu minimieren gilt.



■ **Abb. 15.1a,b** Gewinnung von Pflanzenfetten. **a** Kontinuierliche Schneckenpresse, zum Vorpressen eingesetzt (Fried. Krupp Harburger Eisen- und Bronzwerke AG), **b** Kontinuierliche Lösungsmittel-Extraktion von Ölsaaten nach Lurgi

- Vorwiegend als Speiseöl vorgesehene Produkte werden zusätzlich einige Zeit auf geeignete Temperaturen abgekühlt (**Winterisierung**), wobei sich dann einige Triglyceride oder auch Pflanzenwache (z. B. aus Sonnenblumenöl) abscheiden. Auf diese Weise werden Trübungen in Speiseöl nach Auslieferung an den Handel verhindert.

Eine derart durchgeführte Raffination liefert für die menschliche Ernährung einwandfreie Speisefette. Durch Modifizierung von Teilschritten können dabei einzelne erwünschte Fettbegleitstoffe – wie β -Carotin oder Tocopherole – im Fett erhalten werden.

Die wichtigsten Fette und Öle sind:

Baumwollsaatöl. Es stellt ein Nebenprodukt des Baumwollanbaues dar. Die vier bis fünf Millimeter breiten Samenkörner enthalten etwa 15 % Öl, dessen Fettsäuren zu 75 % ungesättigt sind. Nach Härtung bzw. Umesterung wird es für die Margarineproduktion eingesetzt.

Kokosfett ist im Kernfleisch der Kokosnuss, das in den Anbauländern getrocknet und als **Kopra** exportiert wird, enthalten. Das aus 90 % gesättigten Fettsäuren bestehende Fett besitzt eine relativ hohe Schmelzwärme. Daher kann z. B. bei Süßwaren durch Zusatz von Kokosfett ein erwünschter **Kühleffekt** auf der Zunge erreicht werden. Kokosfett ist relativ leicht verseifbar. Die in ihm enthaltenen niederkettigen Fettsäuren bewirken dann einen Seifengeschmack. Seinem hohen Laurinsäure-Gehalt (48 %) verdankt es die Zugehörigkeit zur Gruppe der sog. **Laurics** (► Abschn. 6.1).

Erdnussöl ist ein schwach gelbes, mild riechendes Öl, das wegen seiner wenigen Begleitstoffe einen der besten Margarinegrundstoffe darstellt. Es enthält über 80 % ungesättigte Fettsäuren, davon bis zu 35 % Linolsäure. Charakteristisch ist sein Gehalt an Arachin-, Behen- und Lignocerin-säure, der zur analytischen Erkennung von Erdnussöl herangezogen wird. Erdnüsse enthalten 25 bis über 50 % Fett, wobei umso höhere Fettgehalte gefunden werden, je heißer das Klima am Anbauort ist.

Olivenöl wird aus Fruchtfleisch und Kern der im Mittelmeerraum gedeihenden Oliven gewonnen. Es enthält fast 80 % Ölsäure. Das Öl aus Fleisch und Kern unterscheidet sich nicht. Nach der Ernte werden die Oliven zuerst von kleinen Ästen und Blüten befreit und gewaschen. Danach zerquetschen schwere Ölmühlen aus Edelstahl oder mit Mahlsteinen aus Granit die Oliven zu einem sämigen Brei (**Malaxation**). Im Gegensatz zu anderen Speiseölen wird Olivenöl nicht nur aus den Samen oder den Kernen gewonnen, sondern aus der ganzen Frucht – kaltgepresst oder kaltexttrahiert.

Malaxieren, Malaxation

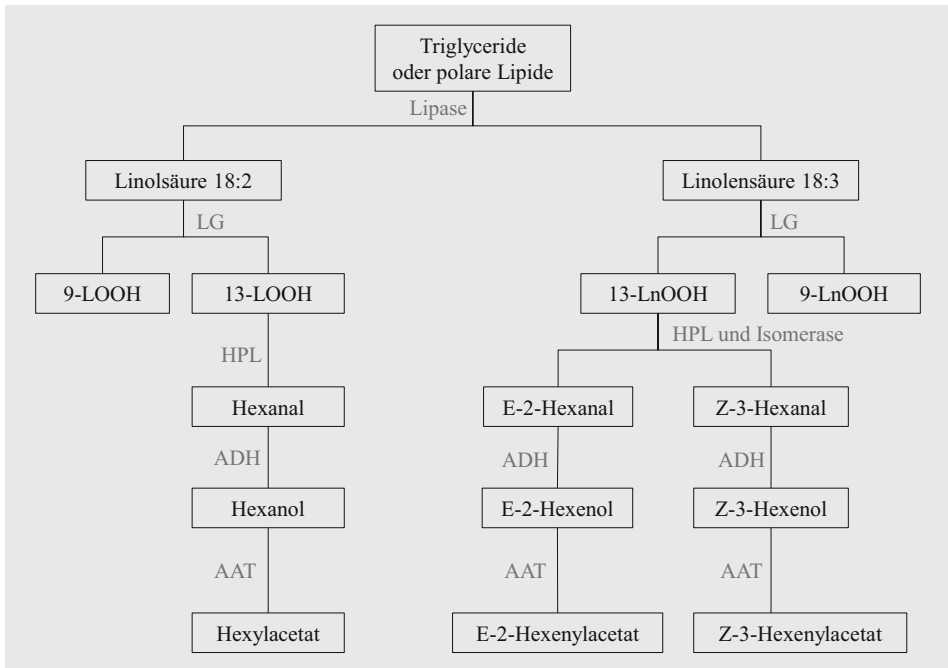
Der durch Mahlen erzeugte Olivenbrei wird mittels Schneckensystem ca. 20 min gerührt. Dieser Rührprozess wird **Malaxation** oder **malaxieren** genannt. Hier findet der enzymatische Prozess seine Fortsetzung und das Aromaprofil entsteht (vgl. hierzu ■ Abb. 15.2).

Bei **extra nativem Olivenöl** handelt es sich um das qualitativ hochwertigste Produkt mit hervorragendem Aroma und einem maximalen Säuregehalt von 0,8 % (berechnet als Ölsäure).

Bei Olivenöl wird oftmals ausgelobt, dass sie kalt gepresst wurden. Hiermit ist die Temperatur bei der Erzeugung gemeint. Olivenölhersteller in der EU müssen in diesem Fall belegen, dass die Temperatur bei der Herstellung (z. B. der Malaxation oder Extraktion) 27 °C nicht überschritten hat. Diese Temperatur ist für die Qualität von herausragender Bedeutung, denn während des Mahlens werden die Oliven nicht nur zerkleinert, sondern durch das Aufreißen der Zellen kommen die fruchteigenen Enzyme mit dem Öl in Kontakt und eine ganze Kaskade von Reaktionen wird in Gang gesetzt, die sog. **Lipoxygenase-Kaskade** (■ Abb. 15.2).

Kalt extrahiertes Olivenöl

Dies ist ein rein mechanisches Verfahren ohne Anwendung von Lösemitteln. Das Öl wird hierbei nicht durch Druck, sondern in der Zentrifuge durch Schleudern aus der Olivenpaste gewonnen. Die sog. „**Kaltextraktion**“ ist das schonendste und modernste Verfahren, da im Gegensatz zum Pressverfahren (Anwendung von Druck) keine Wärme entsteht.



■ **Abb. 15.2** Die Lipoxygenase-Kaskade und ihre Reaktionswege zur Bildung der wichtigen Aromastoffe aus den Fettsäuren im Olivenöl beim Malaxieren. AAT: Alkoholacyltransferase, ADH: Alkoholdehydrogenase, HPL: Hydroperoxidlyase, LOOH: Linolsäureperoxid, LnOOH: Linolensäureperoxid, LG: Lipoygenase (Quelle: Brühl 2014)

Kalt gepresstes Olivenöl

Bei der „**Kaltpressung**“ wird das Olivenöl mit einer hydraulischen Presse aus der Olivenpaste durch hohen Druck herausgepresst.

Palmöl wird aus den Früchten der Palme *Elaeis guineensis* gewonnen, die in tropischen Ländern wächst (insbesondere in Malaysia und Indonesien, aber auch in Kolumbien, Nigeria und Thailand). Die auf Fruchständen angeordneten olivenartigen, roten Früchte besitzen Ölgehalte von 30–70 %. Da die Früchte wenig haltbar sind, wird das Öl bereits im Erzeugerland gewonnen. Rohes Palmöl stellt ein schmalzartiges Fett dar, das durch hohen Carotin-Gehalt tiefgelb ist. Es ist heute ebenfalls ein gesuchtes Speisefett für die Margarineproduktion. Etwa 90 % der Palmölproduktion werden weltweit für die Lebensmittelherstellung verwendet. In Bezug auf nachhaltige Erzeugung ist Palmöl derzeit in heftiger Diskussion.

Palmkernfett ist ein Nebenprodukt des Palmöls und wird aus den in den Palmfrüchten enthaltenen Kernen gewonnen. Es ist ein rein weißes Fett von neutralem Geruch und Geschmack, das sehr dem Kokosfett ähnelt. Es gehört ebenfalls zur Gruppe der „Laurics“ (Laurinsäure: 49 %).

Raps- und Rübsenöl ist in hydrierter Form ein Hartfett für die Margarineproduktion. Es wird aus *Brassica*-Arten gewonnen und liefert ein bräunliches Öl von stechendem Geruch, der durch seinen Gehalt an Allylsenfölen und anderen Senfölen gebildet wird. Dieses Öl enthielt

früher bis zu 50 % **Erucasäure**. Durch züchterische Maßnahmen konnte ihr Anteil auf unter 3 % gesenkt werden (■ Tab. 6.3).

Safloröl wird aus der Färberdistel des alten Ägyptens gewonnen, die heute an der Westküste der USA angebaut wird. Die bis zu einen Meter hohen Pflanzen besitzen sonnenblumenähnliche Blüten, deren Samen außerordentlich linolsäurereiche Fette enthalten.

Sojaöl ist einer der wichtigsten Margarinegrundstoffe unserer Zeit. Neben 35 % Protein enthält die Sojabohne 2–4 % Lecithin und 13–26 % Fett mit Linolsäuregehalten bis über 50 %.

Sanddornöl. Fruchtfleisch- bzw. Samenöle werden gewonnen, indem das Fruchtfleisch bzw. die Kerne von Sanddornfrüchten ausgepresst oder extrahiert werden. Die Fettsäuren im Öl (Ausbeute ca. 4 %) sind zu etwa 50 % ungesättigt. Wegen der hohen β -Carotingehalte sind sie mehr oder weniger rot gefärbt. Auffällig sind die hohen Ascorbinsäure-Gehalte. Das Öl der im gesamten eurasischen Raum beheimateten Pflanzen spielt eine große Rolle in der chinesischen Volksmedizin, wo es als entzündungshemmendes Stärkungsmittel eingesetzt wird.

Sesamöl wird aus *Sesamum indicum* gewonnen, das hauptsächlich in China, Indien, Korea und der Türkei angebaut wird. Das Öl enthält 40–48 % Linolsäure, 8–10 % Palmitinsäure und 3–6 % Stearinsäure. Es ist aufgrund seiner hohen Gehalte an Antioxidantien (Tocopherole, Sesamol) recht beständig gegen Oxidation. Es dient als Speiseöl und zur Margarineproduktion. Die gerösteten Sesam-Samen werden zum Aromatisieren von Backwaren verwendet, im Gemisch mit Zucker entsteht **Türkischer Honig**. Über weitere Eigenschaften von Sesam siehe

► Abschn. 6.4 und ■ Abb. 6.7.

Getreidekeimöle (Mais-, Weizenkeimöl) werden durch Auspressen bzw. Extrahieren der Keimlinge gewonnen. Diese Öle sind wegen ihrer hohen **Tocopherolgehalte** diätetisch wertvoll. Vor allem Weizenkeimöl enthält bis zu 1,7 g Tocopherol/kg Öl.

Arganöl wird aus den meist gerösteten Samen des Arganbaums (*Argania spinosa*) mechanisch durch Pressen oder Kneten gewonnen. Der Arganbaum kommt in einem eng begrenzten Gebiet in Marokko vor.

In ■ Tab. 15.1 sind einige Eigenschaften dieser Nahrungsfette zusammengestellt. Die Laurics Kokos- und Palmkernfett besitzen eine ähnliche Zusammensetzung. Die Verschiebung ihres Fettsäurespektrums zu kürzeren Kettenlängen bedingt vor allem eine Erhöhung ihrer Verseifungszahlen. Iodzahlen über 100 lassen dagegen das Vorkommen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren erkennen.

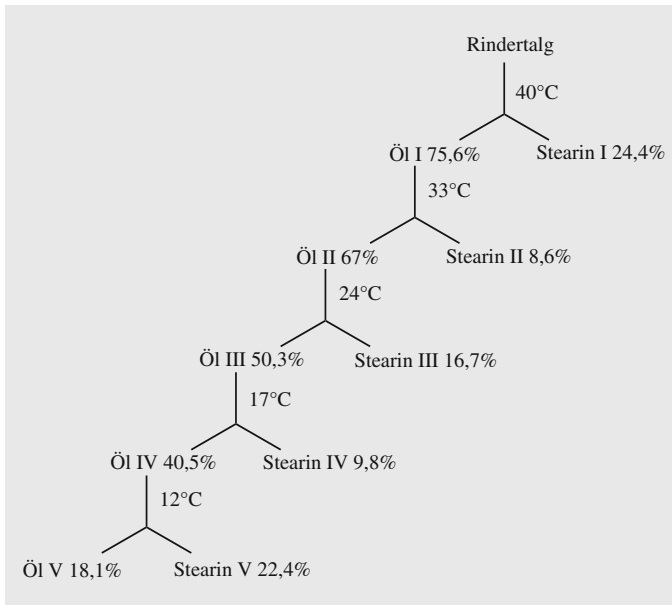
15.2 Gewinnung tierischer Fette

Vor allem die Depotfette von Schwein und Rind werden auch als Nahrungsfette verwendet. Durch Ausschmelzen der Bauchwandfette vom Schwein wird **Schweineschmalz**, aus dem Netzfett der Bauchhöhle des Rinds **Talg** gewonnen. Diese Fette sind ursprünglich geruchlos, fallen aber nach dem Schlachten alsbald dem Angriff von Bakterien anheim, was sich durch unerwünschten Geruch und chemisch durch Erhöhung des Anteils an freien Fettsäuren äußert. Es ist daher wichtig, diese Fettpartien unmittelbar nach der Schlachtung weiter zu verarbeiten oder sie zumindest kühl zu lagern. Das Ausschmelzen dieser Fette geschieht heute fast ausnahmslos durch Behandeln mit Wasserdampf, um sie vor Abbau zu schützen. Beim „trockenen“ Ausschmelzen z. B. in der Bratpfanne werden sie nämlich nachweislich (durch Erhöhung der Peroxidzahl (POZ) feststellbar) oxidativ geschädigt, was ihre Lagerfähigkeit stark begrenzt. Es versteht sich fast von selbst, dass minderwertige Fette (z. B. Darmabputzfette) ohnehin schneller verderben als die oben genannten Partien aus der Bauchhöhle der Tiere.

Tab. 15.1 Eigenschaften und Fettsäureverteilung einiger Speisefette

	Baumwollsaatöl	Kokosfett	Erdnussöl	Olivenöl	Palmkernfett	Palmöl	Rapsöl	Saffloröl	Sojaöl	Sonnenblumenöl
Erstarrungspunkt (°C)	<0	22–23	9–11	<0	20–24	27–31	<0	<0	<0	<0
Verseifungszahl	190–200	250–264	188–195	186–196	245–255	195–205	185–195	175–195	189–195	186–194
Iodzahl	100–120	7,5–12	84–102	76–90	14–24	35–61		105–120	117–140	113–143
Capronsäure (%)	–	≤ 0,8	–	–	≤ 0,2	–	–	–	–	–
Caprylsäure (%)	–	7,8–9,5	–	–	2,7–4,3	–	–	–	–	–
Caprinsäure (%)	–	4,5–9,7	–	–	3,0–7,0	–	–	–	–	–
Laurinsäure (%)	–	44–51	–	–	47–52	–	–	–	–	–
Myristinsäure (%)	2	13–18,5	≤ 0,5	≤ 1,3	14–17,5	0,6–2,4	–	–	≤ 0,4	–
Palmitinsäure (%)	15–30	7,5–10,5	6–11,4	7–16	6,5–8,8	32–45	3–5	4	2,3–10,6	3,5–6,5
Stearinsäure (%)	2–6	1–3	3–6	1,4–3,3	1–2,5	4–6,3	1–3	1,5	2,4–6	1,3–3
Ölsäure (%)	20–25	5–8	42–61	64–84	10,5–18,5	38–53	55–65	14–24	23,5–30,8	14–43
Linolsäure (%)	45–55	1,0–2,6	13–33,5	4–15	0,7–1,3	6–12	20–30	63–79	49–51,5	44–68
Linolensäure (%)	≤ 1	–	–	–	–	–	7–12	≤ 5	2–10,5	–
Arachinsäure (%)	–	–	5–7,3	–	–	–	–	0,5	≤ 0,5	0,5–4
Erucasäure (%)	–	–	–	–	–	–	≤ 2	–	–	–

– unbedeutend



■ **Abb. 15.3** Schema und Resultate der fraktionierten Kristallisation von Talg

Schweineschmalz. Das Fettgewebe des Schweins wird zunächst zerkleinert und dann mit Wasserdampf bei 70–100 °C, bei manchen Verfahren sogar nur wenige Grad über dem Schmelzpunkt ausgeschmolzen. Das flüssige Schmalzöl wird im Separator von **Grieben** getrennt und durch eine plötzliche, schnelle Kühlung in ein rein weißes und festes Produkt verwandelt (kristallisiert).

Grieben

Als **Grieben** (oder bayrisch: Grammeln) werden die gebräunten, knusprigen Reste der ausgebratenen Speckteile aus Bindegewebe bezeichnet.

Rindertalg wird in ähnlicher Weise hergestellt. Aus dem geschmolzenen, von Grieben befreiten Produkt können durch stufenweises Auskristallisieren von Stearin spezielle Produkte mit gewünschten Schmelzpunkten gewonnen werden. So wird aus Rinderfeintalg (Premierjus) das **Oleo margarin** (Schmp. 30–34 °C) und **Presstalg** (Schmp. 50–56 °C) hergestellt.

Für die Margarine-Industrie ist davon besonders das Oleo margarin interessant. Diese **fraktionierte Kristallisation** ist in dem Schema nach Gander gezeigt (■ Abb. 15.3).

Tierische Fette durften bis 1986 nicht raffiniert werden, womit Verfälschungen durch aus Kadavern gewonnenen Fetten vorgebeugt werden sollte. **Hammeltalg** durfte ausschließlich der Seifenfabrikation zugeführt werden.

Gänseschmalz wird aus Gründen einer besseren Konsistenz nicht selten mit Schweineschmalz versetzt. Dies ist kenntlich zu machen.

Gewisse Bedeutung hatten früher auch **Wal-** und **Robbenöl** sowie **Fischöle**; heute sind sie fast ohne Bedeutung. Eine Ausnahme stellen lediglich **Fischleberöle** aus Dorsch, Kabeljau und Heilbutt wegen ihrer hohen Gehalte an Vitamin A und D dar. Aus ihnen wird z. B. **Lebertran** hergestellt. Dazu werden die Lebern zerkleinert und kurzzeitig bei 2 bar mit Dampf behandelt,

■ **Tab. 15.2** Eigenschaften und Fettsäureverteilung der Depotfette von Schwein, Rind, Gans und Schaf

	Schwein	Rind	Gans	Schaf
Verseifungszahl	193–202	190–202	184–198	192–198
Iodzahl	46–70	32–48	59–81	31–47
Schmelzpunkt (°C)	28–40	40–50	32–34	44–55
Myristinsäure (%)	0,9–2,1	3–6	0,2–0,6	2–5
Palmitinsäure (%)	22,4–31	25–37	19–24,5	23–30
Stearinsäure (%)	16,5–23,7	14–29	5,7–7,8	15–31
Ölsäure (%)	38,3–44,4	26–50	50–64	36–56
Linolsäure (%)	4,5–8,8	1–2,5	0–15	3–5

wobei sie sich etwa auf 60 °C erwärmen. Nach Druckentlastung zerplatzen die Leberzellen, und das ausfließende Öl wird separiert.

In ■ Tab. 15.2 sind die hauptsächlichen Fettsäuren einiger tierischer Depotfette angegeben. Gegenüber den Pflanzenfetten (■ Tab. 15.1) fallen die höheren Palmitinsäure- (Ausnahme: Palmöl) und vor allem Stearinsäuregehalte auf. Aber auch in tierischen Fetten dominiert die Ölsäure. Schweine- und Gänsefett enthalten außerdem deutlich messbare Gehalte an Arachidonsäure. Vor allem beim Schwein ist der Zusammenhang zwischen Depotfett-Zusammensetzung und Fütterung sichtbar.

15.3 Butter

Butter ist die aus Milch oder Sahne gewonnene, feste plastische Öl-in-Wasser-Emulsion. Sie besteht aus mindestens 80 % und weniger als 90 % Fett, max. 16 % Wasser und max. 2 % fettfreier Milchtrockenmasse. Zusätze wie chemische Farbstoffe, Verdickungsmittel oder Fremdfette sind verboten. Nach dem Herstellungsverfahren wird unterschieden zwischen **Sauerrahmbutter** (pH bis 5,1) und **Süßrahmbutter** (pH größer 6,4) sowie **mildgesäuerter Butter** (pH < 6,4). In jedem Fall muss durch die Prozessführung eine Phasenumkehr in einer schon vorliegenden Emulsion erreicht werden. In Milch oder Rahm liegt das Fett nämlich in Form feiner Tröpfchen suspendiert in der wässrigen Molke vor (Emulsionstyp: „Öl-in-Wasser“), die durch anhaftende Phosphatide und Proteine stabilisiert sind. In der fertigen Butter finden wir dagegen den Emulsionstyp „Wasser-in-Öl“. Diese Phasenumkehr wird zum einen durch Säuerung mit Milchsäure-Bakterien bzw. zum anderen durch mechanische Beanspruchung erreicht.

Bei der Säuerung mit Milchsäurebakterien wird pasteurisierter Rahm bei 12–15 °C (Kalt-säuerung) oder 15–20 °C (Warmsäuerung) mit entsprechenden Kulturen (*Streptococcus lactis*, *S. cremoris*, *S. citrovorum*) versetzt. Damit soll nicht nur eine Absenkung des pH-Wertes, sondern auch eine Aromatisierung durch mikrobiell erzeugte Aromastoffe (z. B. **Diacetyl**) erreicht werden. Infolge der Säuerung wird der isoelektrische Punkt des Milchproteins durchlaufen, so dass die Proteinhülle bricht. Die Fett-Tröpfchen können sich dann durch Rotieren und Stürzen der Flüssigkeit im **Butterfertiger** vereinigen, womit Butter als feste Phase ausgeschieden wird. Nach Ablassen der **Buttermilch** und Waschen der Butter mit Wasser wird geknetet und abgepackt (Sauerrahmbutter).

■ **Tab. 15.3** Mittlere Fettsäure-Zusammensetzung von Butter (in %)

Buttersäure	3	Palmitinsäure	23
Capronsäure	1,5	Palmitoleinsäure	4
Caprylsäure	1,5	Stearinsäure	9
Caprinsäure	2,5	Ölsäure	30
Laurinsäure	4	Linolsäure	3
Myristinsäure	12	Linolensäure	Spur

Zur Herstellung von Süßrahmbutter wird gereifter Rahm, evtl. nach schwacher mikrobieller Säuerung zur Aromaentwicklung, oder auch hochprozentiger Rahm direkt in speziellen Butte- rungsmaschinen schnellrotierenden Schlagwerken ausgesetzt. Auch bei dieser mechanischen Beanspruchung vereinigt sich die Fettphase zu Butter, die danach unmittelbar gewaschen und geknetet wird.

Zur Klassifizierung in Handelsklassen (Qualitätsstufen) wird inländische Butter gemäß der sog. Butterverordnung einem 5-Punkte-Bewertungsverfahren in Bezug auf Geruch, Geschmack, Gefüge, Aussehen und Konsistenz, Wasserverteilung und Streichfähigkeit unterworfen, das in der DIN-Norm 10455 beschrieben ist. Demnach müssen neben einigen anderen Anforderungen

- Deutsche **Markenbutter** mit jeweils mindestens 4 Punkten
- Deutsche **Molkereibutter** mit jeweils mindestens 3 Punkten

für die sensorischen Merkmale, Wasserverteilung und Streichfähigkeit bewertet sein, sonst ist das Erzeugnis als **Butter** zu deklarieren.

In ■ **Tab. 15.3** sind die wichtigsten Fettsäuren des **Butterfetts** und ihre Konzentrationen angegeben. Nicht aufgeführt sind zahlreiche, in Spuren vorkommende Fettsäuren mit Ketten- längen bis C26, die zum Teil ungeradzahlig (z. B. n-Heptadecansäure **Margarinsäure**, C17) oder verzweigt-kettig (z. B. 14-Methylpentadecansäure **Isopalmitinsäure**) sind. Außerdem wurden in **Sommerbutter trans-Fettsäuren** gefunden. Diese Verbindungen, die die allgemein gefundene Ordnung über den Aufbau der Fettsäuren durchbrechen, werden durch die Bakterien im Pansen der Kuh gebildet (ruminante trans-Fettsäuren).

Sommer- und **Winterbutter** zeigen Abweichungen in der Zusammensetzung. Ausge- sprochene „Butterfehler“ (zu weiches oder zu trockenes Produkt bzw. Abweichungen im Ge- schmack) können durch unsachgemäße Fütterung hervorgerufen worden sein.

15.4 Margarine

1869 setzte die französische Regierung auf Anregung Napoleons III. einen Preis für die Her- stellung eines weniger verderblichen Ersatzfettes für Butter aus. Dieser Preis wurde dem Fran- zosen Mege Mouriès zuerkannt, der gerade aus **Oleo margarin**, einer Rinderfettfraktion (► Ab- schn. 15.2) und Wasser ein solches Fett erfunden hatte. Durch Vermischen beider Bestandteile hatte er eine Suspension erhalten, die sich unter Kühlung zu einem von ihm als „**Margarine**“ bezeichneten Produkt verfestigte. Heute ist Margarine zwar ein butterähnliches Produkt, aber keineswegs ein Butterersatzfett (also kein Imitat). Vielmehr stellt Margarine ein eigenständiges Produkt dar, dessen Vorteil z. B. in der weitgehend freien Wahl der Ausgangsfette je nach Ver-

wendungszweck liegt. So werden heute hochwertige Margarine unter Ausschluss tierischer Fette bzw. mit hohen Anteilen an essenziellen Fettsäuren hergestellt. Neben der **Haushaltsmargarine** gibt es Spezialprodukte wie **Backmargarine**, **Zieh- und Crememargarine**.

Margarine ist heute aus geeigneten Speiseölen und -fetten, Trinkwasser, Emulgatoren (Mono- bzw. Diglyceride, Lecithin und Eigelb), Salz, Aromastoffen, evtl. gesäuerter Magermilch, Vitaminen, geeigneten Farbstoffen (Bixin, β -Carotin) und evtl. Sorbinsäure als Konservierungsstoff zusammengesetzt (Mindestfettgehalt 80 %). Da sich Plastizität und Festigkeit einer Margarine aus dem Verhältnis an kristallisiertem Fett, Öl- und Wasserphase ergeben, werden die zu ihrer Herstellung vorgesehenen Fettgemische durch Härtung, Umesterung und Fraktionierung (früher auch durch Härtung/Teilhärtung) modifiziert. **Diätmargarinen** enthalten anstelle gehärteter Fette Produkte höherer Schmelzpunkte als Kokos- und Palmkernfett.

Parameter für die Fettkomposition sind **Schmelzverhalten**, **Streichfähigkeit**, **Back- und Brateigenschaften**. Die heute am häufigsten eingesetzten Fette sind Soja-, Sonnenblumen- und Palmöl sowie Kokosfett. Auch das einheimische Rapsöl sowie Rindertalg werden verarbeitet. Dazu werden 80 % Fett und 20 % Wasserphase intensiv miteinander gemischt und abgekühlt, wobei die schon vorher unterkühlte Fettphase auszukristallisieren beginnt. Je kleiner die Kristalle sind, desto fließfähiger ist das Produkt. Durch Kristallvergrößerung wird dann die Margarine hart (Durchlaufen der verschiedenen Fettkristall-Modifikationen, ► Abschn. 6.1). Dabei wird darauf geachtet, dass das Verhältnis von Wasser zu fester Fett- und Ölphase so eingestellt wird, dass ein „**Ausölen**“ des Produktes nicht eintritt. Dies wird durch Umesterung geeigneter Fette erreicht. Als Wasserphase wird häufig gesäuerte Magermilch verwendet, weil bei der Säuerung einige erwünschte Aromastoffe (Diacetyl, Milchsäure und verschiedene Lactone) gebildet werden. Ferner beeinflusst das teilweise denaturierte Casein die Emulsion, und nicht zuletzt bewirken in der Milch enthaltene Lactose (Milchzucker) und Protein beim Erhitzen die über eine Maillard-Reaktion ablaufende, von erhitzter Butter her bekannte Bräunung. Die Aromatisierung wird komplettiert durch Zugabe von Aroma-Cocktails aus naturidentischen Aromastoffen. Emulgatoren spielen heute bei Margarine mit Ausnahme der aus 39–41 % Fett und 59–61 % Wasserphase bestehenden **Halbfettmargarine** (hier Zusatz von etwa 0,3 %) nur eine untergeordnete Rolle. Von gewisser Bedeutung sind hier **Sojalecithine**, die durch Umlösen mit Ethanol eine andere Zusammensetzung (aus Cholinlecithinen, Kephalingen und Inositlecithinen) besitzen als das Rohprodukt. Ferner wird der Margarine Citronensäure zur pH-Absenkung und zur Komplexbildung von Eisenionen zugegeben.

Während Margarine einen Fettgehalt von 80–90 % aufweist, enthält **Dreiviertelfettmargarine** 60–62 % Fett und Halbfettmargarine 39–41 %.

Die Vitaminzugaben beschränken sich auf Vitamin A (normale Zugabe 20 I.E. entsprechend 12 μ g all-trans β -Carotin/g Fett) und 2 I.E. Vitamin D/g Fett (entsprechend 0,05 μ g Vitamin D/g Fett). Vitamin E (Tocopherol) dürfte meist in genügender Menge im Fett vorhanden sein. Es wirkt auch als natürliches Antioxidans.

Früher wurde Margarine in drei Stufen hergestellt: Emulgierung, Kristallisation und Plastifizierung. Dieses Verfahren ist heute völlig verschwunden und durch das kontinuierlich arbeitende **Rohr- bzw. Kratzkühler-Verfahren**, z. B. mit dem **Votator** oder **Merxator**, ersetzt worden.

Die durch kontinuierliches Dosieren der Ausgangslösungen hergestellte Mischung wird unter Überdruck innerhalb weniger Sekunden durch die „A-Unit“ gedrückt, die aus mehreren, hintereinander geschalteten Röhrenkühlern besteht. Rotierende Schabemesser bewirken ein augenblickliches Kristallisieren der Fettphase. Diese Kristallisation des unterkühlten Gemisches setzt sich fort im „Ruherohr“ der „B-Unit“, wo auch die Kristallisationswärme

abgeführt werden kann. Die salbenartige, weiche Margarine wird dann in Becher abgefüllt, wo sie nachhärtet.

Haushaltsmargarine ist sowohl als Brotaufstrich als auch zum Braten geeignet. Demnach soll sie ein butterähnliches Aussehen haben, darf nicht sandig (durch zu große Fettkristalle) sein, soll ein gutes Schmelzverhalten zeigen (Auswahl von Fetten geeigneter Schmelzpunkte) und soll so schmecken, als ob sie gerade aus dem Kühlschrank käme (Zumischen von Kokosfett, das aufgrund seiner großen Schmelzwärme im Mund einen Kühleffekt erzeugt). Beim Braten darf die Margarine nicht entmischt werden, weil sonst das Wasser aus dem über 100 °C heißen Fett spritzen würde. Daher wird das Wasser mit Sojalecithin gebunden. Zum Backen ist Haushaltsmargarine für die Herstellung von Hefe- und Mürbegebäck geeignet. Dennoch gibt es für die gewerbliche Nutzung Spezialmargarinen.

Schmelzmargarine ist ein fast wasserfreies Produkt. Hier haben Fett und aromatisierte Wasserphase eine Zeit lang miteinander Kontakt, wobei das Fett auskristallisiert. Die Wasserphase wird anschließend abgetrennt. Die bisher strenge Unterscheidung zwischen Butter und Margarine gilt bezüglich ihrer Zusammensetzung nicht mehr. Dürfte eine Margarine bisher nicht mehr als 1 % Butterfett enthalten, so gibt es neuerdings sogenannte Mischfette, die aus einem Gemisch von Butterfett und geeigneten tierischen und pflanzlichen Fetten hergestellt und als Streichfette gleiche Zusammensetzung wie Margarine besitzen. Auch Dreiviertel- und Halbmischfette sind gesetzlich zugelassen. Solche Erzeugnisse werden unter Anwendung der üblichen Margarine-Technologie hergestellt. Auch Halbfettbutter ist so herstellbar.

Die somit notwendige, technologische Vorbehandlung von **Butterfett** macht es nun möglich, den Cholesteringehalt von immerhin 300–340 mg/100 g entscheidend zu senken. Hierzu wird das Cholesterin aus dem abgetrennten, flüssigen Butterfett durch Adsorption an Aktivkohle oder ähnliche Adsorbentien, Extraktion mit Cyclodextrin (wobei Einschlusskomplexe gebildet werden), durch Extraktion mit überkritischer Kohlensäure oder durch fraktionierte Kristallisation mehr oder weniger weitgehend entfernt.

15.5 Spezialmargarine

Backmargarine ist eine Produktgruppe, die zur gewerblichen Herstellung von Hefe- und Mürbeteigen dient. Ihrer Bestimmung entsprechend enthält sie weniger Öl als Haushaltsmargarine, dafür viel mittelhoch und hoch schmelzende Triglyceride. Sie werden mit speziellen, thermostabilen Aromacocktails aromatisiert, welche thermisch besser belastbar sind. Ihrer Zweckbestimmung entsprechend sind die Backmargarinen so zusammengesetzt, dass sie auf den Oberflächen der Stärke- und Proteinpartikel leicht Fettfilme ausbilden, welche zu lockeren, leicht homogenisierbaren Teigen führen.

Ziehmargarinen werden zur Herstellung von Erzeugnissen aus Blätterteig, Plunderteig, Croissantteig (tourierten Teigen) verwendet. Ihre Fettphase (85–87 % des Produktes) besteht neben wenig flüssiger Ölphase vorwiegend aus hochschmelzenden Triglyceriden (■ Tab. 15.4). Von diesen Produkten wird nicht nur extreme Geschmeidigkeit, sondern auch **Zähigkeit** verlangt, die zur Ausbildung nichtreißender, sehr dünner Schichten im Teig beitragen. Ziehmargarinen sind kräftig aromatisiert und tragen somit wesentlich zum Geschmack der Backerzeugnisse bei. In den letzten Jahren hat es einige Spezialentwicklungen hoher Qualität gegeben.

■ Tab. 15.4 Rezeptur einer Ziehmarginare

Fettkomponente	Schmelzpunkt (°C)	Anteil (%)
Oleo margarine	30	25
Schmalz	38	20
Rinderfeintalg	46	25
Presstalg	46	12
Pflanzenöle	0	18

Tourieren bei Blätterteig

Tourieren ist das schichtweise einarbeiten des Ziehfettes in den Teig. Das Gebäck wird durch den in den Teigschichten entstehenden (durch die fettige Sperrschicht aber nicht entweichenden) Wasserdampf gelockert und dadurch „blättrig“.

Crememargarinen sind von weicher Konsistenz und enthalten beträchtliche Anteile Kokosfett. Damit entsteht neben gutem Schmelzvermögen im Mund ein deutlich wahrnehmbarer Kühleffekt (► Abschn. 15.1). Daneben sollen Crememargarinen gutes Einschlagvermögen für Luft haben, da sie vorwiegend zur Herstellung von Crememassen (Füllcremes u. a.) für den Konditoreibedarf bestimmt sind. Dies wird durch mindestens 30 % Kokosfett im Produkt erreicht.

15.6 Spezial-Fette

Shortenings sind Suspensionen kristalliner Hartfette in Öl und waren in den USA ursprünglich als Schweineschmalz-Ersatzfette gedacht, die sich besonders durch Oxidationsstabilität und geschmackliche Neutralität auszeichnen. Shortenings verkürzen die kontinuierliche Struktur des Glutens im Teig zu kleineren, von Fett umhüllten Teilen (daher der Name). Shortenings werden heute sowohl für den Haushalt als auch für Großbäckereien und im Catering-Bereich hergestellt. Dabei dienen sie nicht nur als Backfett, sondern auch als Siedefette zur Wärmeübertragung auf Brat- und Frittiergut. Als Hartfette eignen sich gehärtetes Erdnussöl, das einen relativ hohen Rauchpunkt besitzt, sowie hydrierte Baumwollsaat-, Palm- und Palmkernfette, die in ungehärtetem Soja- bzw. Erdnussöl als flüssiger Phase suspendiert werden. Als Frittieröle müssen sie Rauchpunkte über 210 °C aufweisen.

Superglycerinierte Shortenings enthalten größere Anteile an Mono- und Diglyceriden und werden für die Herstellung von Speiseeis bzw. Aufschlagcremes und anderen Konditorwaren verwendet. In der Hitze zerfallen sie dagegen.

Plattenfette werden auch für den Haushalt zum Braten angeboten. Sie werden meist aus Kokosfett hergestellt, wobei dieses zunächst in einer Kirne unter Rühren soweit abgekühlt wird, dass es zu 5 % kristallisiert. Dann wird es in Edelstahlformen gegeben und in einem Kühltunnel zum Plattenfett verfestigt. Durch Einblasen von Stickstoff in die kristallisierende Fettmasse, entsteht ein „Soft“-Produkt.

Frittierfette sollen bei niedrigem Schmelzpunkt (damit es vom frittierten Gut leicht abtropft) einen hohen Rauchpunkt (über 210 °C) und gute Oxidationsstabilität haben. Hierfür

eignet sich gehärtetes Erdnussfett, gelöst in den flüssigen Fraktionen von Palmöl. Auch schwach abgehardtetes Sojaöl ist geeignet. Neuerdings werden aufgrund ernährungsphysiologischer Vorteile (insbesondere kein Vorkommen von trans-Fettsäuren) vorwiegend frittiergeeignete entsprechend stabilisierte ölsäurereiche Sonnenblumenöle (engl. high oleic sunflower oils, HOSO) verwendet. Beim Frittieren sollte darauf geachtet werden, dass Temperaturen von 175 °C nicht überschritten werden. Auf diese Weise kann die Bildung von **Acrylamid** in kohlenhydrathaltigen Frittiergütern wie **Kartoffelchips** oder **Pommes frites** gering gehalten werden. Während des Frittiervorgangs kommt es an der Oberfläche des Frittierguts aufgrund des Wasserverlustes und der Wärmezufuhr zur Maillard-Reaktion, die zur Braunfärbung und Aromabildung des Frittiergutes führt. Mit fortschreitender Frittierdauer kommt es zu einem Abbau der Triglyceride: Autoxidation, Isomerisierung, Polymerisation und Hydrolyse führen zu freien Fettsäuren, Mono- und Diglyceriden, Glycerin, Di- und Polymeren, sowie flüchtigen Verbindungen. Während des Gebrauchs sinkt der Rauchpunkt und es entstehen die oben genannten Nebenprodukte. Dann ist das Fett in der Fritteuse auszutauschen.

Salatöle sollen klar und geruchlos sein. Verwendet werden hierfür vor allem naturbelassenes Olivenöl, aber auch Erdnuss-, Sonnenblumen-, Raps-, Sesam- und winterisiertes Baumwollsaatöl.

Als **Konservenöle** zum Einlegen von Fischwaren werden Oliven- und Erdnussöle bevorzugt.

15.7 Trennöle

Hierbei handelt es sich um Produkte, die das Anhaften von Backwaren auf dem Backblech verhindern sollen (**Formtrennöle**). Hierbei ist eine Reduzierung des Fettanteils erwünscht, so dass von reinen Ölen auf „Öl-in-Wasser“-Emulsionen mit 20–35 % Fett gewechselt wurde.

15.8 Mayonnaise, Salatsoßen

Die Legende berichtet, der Koch des französischen Kardinals Richelieu habe vorsichtig Öl und Essig mit Eigelb verrührt. Der Ort dieser Handlung Port Mahon gab dann dem Produkt seinen Namen, das heute aus Delikatessen nicht wegzudenken ist. Es gibt folgende Produkte:

- Mayonnaise (Mindestfettgehalt 80 %; Eigelbanteil mind. 7,5 % bezogen auf den Fettanteil)
- Salatmayonnaise (Mindestfettgehalt 50 %)
- Remoulade

Mayonnaise wird hergestellt, indem zwei Phasen aus Öl (meist Sojaöl) und Hühner-Eigelb mit einer wässrigen Lösung von Salz, Genusssäuren und Zucker in einer Emulgiermaschine miteinander zu einer hochkonzentrierten „Öl-in-Wasser“-Emulsion verarbeitet werden. Bei Salatmayonnaise darf die wässrige Phase zuvor mit Stärke oder ausgewählten Verdickungsmitteln ange dickt werden. Mayonnaisen sind im Temperaturbereich von 5–20 °C gut haltbar, bei Tiefkühlung kann dagegen das Wasser ausfrieren. Mayonnaisen dürfen chemisch konserviert werden.

Remouladen sind kräuterhaltige Mayonnaisen.

Literatur

Proteinreiche Lebensmittel

Reinhard Matissek

16.1 Einführung

Während im Pflanzenreich Cellulose als Bausubstanz und Stärke als Reservestoff dominieren, enthalten Lebensmittel tierischer Herkunft vorwiegend Proteine neben einer mehr oder minder ausgeprägten Fettreserve. Wenn andererseits die hohen Proteingehalte von Hefe und nicht zuletzt auch von Leguminosen betrachtet werden, ist zu erkennen, dass die Charakterisierung von pflanzlichen neben tierischen Lebensmitteln, zumindest über ihre Proteingehalte, keine Differenzierung zulässt. Da sich die chemische Reaktionsfähigkeit nur am Aufbau des Substrates, nicht aber an seiner Herkunft orientiert, scheint die strenge Unterscheidung zwischen Lebensmitteln tierischer und pflanzlicher Herkunft ohnehin fragwürdig zu sein und ist lediglich ein Ausdruck verschiedener, spezieller Aufgabenzuweisungen im Rahmen der amtlichen Lebensmittelkontrolle.

16.2 Fleisch

16.2.1 Begriffe

Unter **Fleisch** wird in unserem Sprachgebrauch das **quergestreifte Muskelgewebe** warmblütiger Tiere verstanden, sofern es sich zum Genuss für den Menschen eignet. Auch Fette und die sog. „Schlachtabgänge“ (z. B. Därme, andere Innereien) sind Fleisch im Sinne des Gesetzes. Rinder, Schweine, Schafe, Ziegen, Pferde, andere Einhufer und Hauskaninchen, deren Fleisch zum Genuss für den Menschen verwendet werden soll, unterliegen der amtlichen Schlachttier- und Fleischschau. Auch das Fleisch von erlegtem Haarwild ist nur in Ausnahmefällen von der Untersuchung ausgenommen, nämlich dann, wenn es wie bei Hauskaninchen für den häuslichen Gebrauch bestimmt ist. Fleisch von Hunden, Katzen und Affen darf für den menschlichen Genuss nicht gewonnen werden.

Unter der **Schlachttier-** und **Fleischschau** wird die tierärztliche Untersuchung auf den Gesundheitszustand der Tiere und des Fleisches verstanden. So soll die Schlachttieruntersuchung u. a. sicherstellen, dass die für die Schlachtung vorgesehenen Tiere von keiner auf Mensch oder Tier übertragbaren Krankheit befallen sind, nicht abgehetzt oder übermüdet wirken und nicht unter visuell erkennbarer Einwirkung von Pharmaka stehen. Im Übrigen werden die Tiere meist nach dem Transport für wenige Tage in speziellen Ställen im Schlachthof gehalten.

Die Fleischuntersuchung nach dem Schlachten bezieht sich auf alle Teile einschließlich des Blutes und soll zunächst feststellen, ob das Fleisch für den menschlichen Verzehr tauglich, bedingt tauglich oder untauglich ist. Die Fleischuntersuchung beinhaltet vor allem die Untersuchung auf pathologisch-anatomische Veränderungen der Organe, mangelnde Ausblutung, eventuell Rückstände pharmakologisch wirksamer Stoffe und auf Parasiten.

Schweinefleisch wird grundsätzlich der amtlichen **Trichinenschau** unterworfen, zu deren Zweck von jedem Schwein eine Probe (z. B. aus dem Zwerchfell-Lappen) entnommen, auf mehrere Objektträger aufgeteilt und nach Pressung mikroskopisch auf Trichinen untersucht wird. Nach der Digestionsmethode werden derartige Proben von 100 Schweinen gemeinsam mit Pepsin/Salzsäure verdaut, wobei die eingekapselten Trichinen erhalten bleiben und somit identifiziert werden können. Wird dann eine Trichine nachgewiesen, müssen alle Proben noch einmal getrennt untersucht werden. Trichinose kann für den Menschen tödlich sein. Trichinen können grundsätzlich bei allen Fleischfressern auftreten.

Andere tierische Parasiten sind **Rinder-** und **Schweinefinnen**, die im menschlichen Körper als Bandwürmer auftreten können. Schweinefinnen können auch direkt ins menschliche Muskelgewebe übergehen und sind daher nicht ungefährlich.

Im Jahr 1989 trat in Großbritannien bei **Rindern** der Rassen Frisien und Frisien-Holsteiner, nicht aber Highlander und Galloways, eine tödliche Krankheit mit dem Namen **Bovine Spongiforme Encephalopathie (BSE)** auf. Auslöser war offenbar die Verfütterung von Tiermehl aus infizierten Schafkadavern. Bei **Schafen** ist seit mindestens 250 Jahren unter dem Namen **Scrapie** (Traberkrankheit) eine durchaus ähnliche Krankheit bekannt. Als Erreger wurden **Prionen** nachgewiesen (► Abschn. 8.10), die offenbar unter verschiedenen Säugetieren übertragbar sind. Bei Scrapie wurde eine Übertragung auf den Menschen noch nicht beobachtet. Allerdings gibt es eine durchaus ähnlich verlaufende Krankheit, die vornehmlich bei älteren Menschen auftritt, das **Creutzfeld-Jakob-Syndrom**. Diese Erkrankung ist absolut tödlich. Das Auftreten von mehreren Erkrankungen an Creutzfeld-Jakob-Syndrom auch bei jüngeren Menschen in England wurde als Indiz dafür gewertet, dass BSE-auslösende Prionen auch auf den Menschen übertragbar sind. Die BSE-Krankheit hat zu jahrelangen Importsperrern britischen Rindfleisches geführt. Eine weitere, der BSE ähnliche Erkrankung ist die **Kuru-Krankheit** in Papua-Neuguinea (etablierte Hypothese: durch Endokannibalismus ausgelöst). In allen Fällen bilden sich im Gehirn der Befallenen stäbchenförmige Prionen aus, die neben Bewegungsstörungen nach kurzer Zeit zu einem totalen Verfall der geistigen Kräfte führten.

Die Prionen der BSE sind bemerkenswert temperaturstabil. So muss zu ihrer Inaktivierung mindestens 4 Stunden lang auf 134 °C erhitzt werden (mit Wasser bei 4 bar Überdruck). Nach Möglichkeit sollte 1 N NaOH zugefügt werden.

Grundsätzlich darf Fleisch erst nach Freigabe durch den Tierarzt in den Handel gebracht werden. Auch Importfleisch unterliegt dem Fleischschau-Recht. Schlachtvieh wird in Handelsklassen bezüglich Rasse, Mästungsgrad, Alter, Schlachtgewicht, Schlachtausbeute und Geschlecht eingeteilt. Auch das Fleisch wird bezüglich seiner Eignung zum Braten oder Kochen sowie bezüglich seines Knorpel-, Knochen-, Fett- und Sehnengehaltes zerteilt und in Wertklassen eingeteilt.

Rindfleisch (Fleisch vom Hausrind, *Bos primigenius taurus*) ist das Fleisch 4–6 Jahre alter **Ochsen** (kastrierte männliche Rinder) oder etwa 8jähriger nichtträchtiger **Kühe**. Auch **Färsen** (weibliche Rinder vor dem ersten Kalben) werden manchmal geschlachtet. Vor allem werden heute häufig **Jungbullen** bis zu einem Alter von 1–1,5 Jahren gefüttert, da bis zu diesem Alter das Verhältnis aus Futterverbrauch zur Gewichtszunahme besonders günstig ist. Das Zweihälftengewicht dieser Tiere (Gewicht des ausgeschlachteten Tieres ohne Kopf, Fell und Läufe sowie ohne Organe der Brust- und Bauchhöhle, jedoch mit Nieren und Nierenfettgewebe) beträgt mindestens 300 kg. Bei diesem Fleisch treten manchmal dunkle, klebrige Fleischpartien auf, die auch als **DFD-Fleisch** bezeichnet (von dark: dunkel, firm: fest, dry: trocken) werden. Möglicherweise rührt seine Bildung daher, dass manche Jungbullen vor dem Schlachten in einen Zustand starker Erregung geraten, wobei das aus ihnen gewonnene Fleisch diese Veränderungen erleidet. DFD-Fleisch ist ernährungsphysiologisch durchaus vollwertig und geschmacklich einwandfrei. Aufgrund geringer Säuerung ist es jedoch nicht so lange lagerfähig und eignet sich auch nicht zur Herstellung von Rohwurst.

Kalbfleisch. Beim Rind wird das Jungtier bis zur Geschlechtsreife Kalb genannt. Die Schlachtreife von Kälbern liegt bei etwa 3 Monaten. Das Zweihälftengewicht beträgt höchstens 150 kg. Bestimmend für die Zuordnung sind vor allem die Kalbfleischeigenschaften: helles Fleisch, das nach Fleischmilchsäure (rechtsdrehende L-Milchsäure) riecht. Es enthält manchmal über 80 % Wasser. Über den Einsatz von Anabolika in der Kälbermast ► Abschn. 12.2.5.

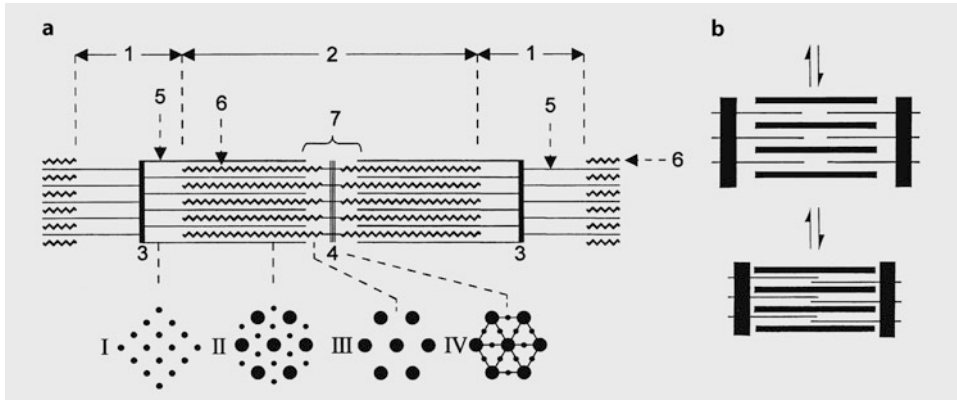
Schweinefleisch. Es gibt eine Vielzahl von Schweinerassen; alle gehören zur Familie des Echten Schweins (*Suidae*) aus der Ordnung der Paarhufer (*Artiodactyla*). Das Hausschwein hat wegen seiner guten Verwertbarkeit und seines hervorragenden Gewichtsansatzes (z. Zt. etwa 1 kg pro 3,5 kg Futter) eine gewisse Tradition als Fleischlieferant des Menschen. Allerdings muss stets auf eine ernährungsphysiologische Ausgewogenheit des Schweinefutters geachtet werden. So führt überwiegende Verfütterung von Fisch zu Fehlgeschmack, da möglicherweise dem Fischfett anhaftende geruchliche Prinzipien im Schweinefett wieder auftauchen. Andererseits erhöht proteinreiches Futter den Magerfleischanteil. Die vom Verbraucher ausgelöste Tendenz einer Bevorzugung von magerem Schweinefleisch hat die Züchtung von Schweinerassen mit hohem Magerfleischanteil bewirkt (z. B. EG-Langschwein). Schweine dieser Rassen besitzen indes einige deutliche Nachteile. So sind sie nicht nur außerordentlich stressanfällig, so dass zur Abwendung von Verlusten geeignete Pharmaka (► Abschn. 12.2.3) verabreicht werden müssen, sondern sie können außerdem einen relativ hohen Anteil (etwa 30 %) eines wässrigen, blassen Fleisches liefern, das beim Braten in hohem Maße Wasser abscheidet. Diese Eigenschaft des sog. **PSE-Fleisches** (von pale: blass, soft: weich, exsudative: wässrig) hängt nicht mit erhöhtem Wassergehalt, sondern vielmehr mit einer verminderten Wasserbindung des Proteins zusammen. Schweine werden normalerweise innerhalb von 5–7 Monaten auf Gewichte um 100 kg gemästet. Die Bewertung des Fleisches wird u. a. nach dem Muskelfleischanteil vorgenommen, der bei 40–55 %, manchmal sogar bei 60 % liegt. Sau ist die Bezeichnung für das weibliche Schwein, Eber für das männliche, Jungtiere werden als Ferkel bezeichnet, wobei Spanferkel die jungen Ferkel meint, die noch am Span (= Zitze) saugen.

Schafffleisch ist das Fleisch von kastrierten, mindestens 2 Jahre alten männlichen und von weiblichen Tieren (Hausschaf, *Ovis orientalis aries*). Waren die Tiere unter 2 Jahre alt, wird von **Hammelfleisch** gesprochen. **Mastlamm-** und **Milchlammfleisch** stammt von Tieren, die nicht über 12 bzw. 6 Monate alt wurden. Die Bewertung in Handelsklassen wird vor allem nach dem Fettansatz vorgenommen. Der charakteristische Geschmack geht auf Aromastoffe im Fett zurück.

Pferdefleisch (Hauspferd, *Equus ferus caballus*). Das Fleisch junger Tiere ist hellrot, das älterer Pferde dagegen tief dunkelrot. Der süße Geschmack geht auf relativ große Glykogen-Anteile im Muskel zurück.

Geflügel. Mehr noch als Gänse (*Anserinae*), Enten (*Anatidae*) und Puten (Truthühner, *Meleagris gallopavo*) erfreuen sich vor allem **Hähnchen** (Broiler; oftmals **Gefrierhähnchen**) wegen des niedrigen Preises großer Beliebtheit. Sie werden durch Intensivtierhaltung gemästet, d. h. die in Brutmaschinen ausgebrüteten Tiere werden meist ohne Geschlechtsdifferenzierung in großen, vollklimatisierten Räumen ausgesetzt, wo sie mit geeignetem, speziell zusammengesetztem Mastfutter innerhalb von 38–40 Tagen auf Gewichte von etwa 1 kg gebracht werden. Sie werden dann maschinell geschlachtet, im **Spin Chiller** mit Eiswasser gekühlt (wobei die Schlachtkörper etwa 3–4 % Wasser aufnehmen) und auf etwa –30 °C tiefgefroren. Dagegen werden **Poularden** (gemästete, nicht geschlechtsreife Hühner und Hähne höherer Gewichte) oder **Kapaune** (kastrierte Hähne) nur selten gehandelt. Das Fleisch weiblicher Tiere ist grundsätzlich zarter, das männlicher kräftiger im Geschmack. Zweck der Kastration ist es, beide Eigenschaften zu vereinigen.

Tierarten-Bestimmungen waren schon seit den 1980er Jahren durch elektrophoretische Trennung der Serumproteine und Vergleich der Banden möglich. Seit wenigen Jahren werden solchen Bestimmungen noch sehr viel treffsicherer mit Hilfe von DNA-Sonden bei der **Polymerasekettenreaktion (PCR)** durchgeführt.



■ **Abb. 16.1a,b** Schematische Darstellung eines Sarkomeren im relaxierten (a) und kontrahierten (b) Zustand. (Quelle: Belitz et al. 2008). 1 I-Bande, 2 A-Bande, 3 Z-Linie, 4 M-Linie, 5 dünnes Filament, 6 dickes Filament, 7 H-Zone. Im Querschnitt: I dünne Filamente nahe der Z-Zone, II Überlappung dicker und dünner Filamente, III dicke Filamente, IV M-Linie

16.2.2 Schlachtung

Die **Schlachtung** der Tiere findet heute fast grundsätzlich in staatlich kontrollierten Schlachthöfen statt. Um Fleisch guter Qualität zu erzeugen, muss dafür Sorge getragen werden, dass das Schlachtvieh nicht abgehetzt oder aufgeregt ist. Hektik während des Schlachtvorganges kann bei den Tieren Muskelblutungen auslösen und so zu Qualitätsminderungen beitragen. Im Muskel abgehetzter Tiere sind andererseits große Anteile ATP durch die Muskelarbeit abgebaut worden, so dass nunmehr der *rigor mortis* nicht störungsfrei durchlaufen werden kann und ebenfalls Fleisch minderer Qualität entsteht. Rinder werden durch Bolzenschuss getötet, Schweine durch Stromschlag, neuerdings durch Kohlendioxidgas, betäubt. Sofort anschließend wird, meist nach Öffnen der Halsschlagader, völlig ausbluten gelassen. Zurückbleibendes Blut vermindert durch Glykolyse und die dadurch bewirkte „stickige Reifung“ die Fleischqualität. Anschließend werden die Körper der Schweine gewaschen und von Borsten befreit, während bei allen anderen Tieren stattdessen sofort das Fell abgezogen und meist der Kopf abgetrennt wird. Nach Ausnehmen der Innereien werden Schweine in Hälften, Rinder in Viertel geteilt und zunächst 24 Stunden bei 6 °C gelagert. Das Einhalten hygienischer Vorschriften ist besonders auf Schlachthöfen wegen der Gefahr mikrobiellen Befalls außerordentlich wichtig!

16.2.3 Rigor mortis und Fleischreifung

Einige Stunden nach der Schlachtung verfestigt sich das Fleisch und die **Muskelstarre (*rigor mortis*)** tritt ein. Um ihren Ablauf verstehen zu können, sei einiges zum Feinbau des Muskels dargelegt (■ Abb. 16.1).

In der Muskelzelle, die 0,01–0,1 mm dick und einige Zentimeter lang sein kann, befinden sich in parallel gestreckter Anordnung die Myofibrillen, die sich aus einer abwechselnden Anordnung von Myosin und Actin zusammensetzen. **Myosin** ist ein fadenförmig geformtes Globulin, bestehend aus drei Polypeptidketten, die in Form eines α -Stranges miteinander verdreht sind. **Actin**, das in fast allen eukaryontischen Nichtmuskelzellen und auch in Prokaryonten

gefunden wird, erscheint in seiner filamentösen Form als eine Aufreihung kugelförmiger Einheiten. Im polarisierten Licht wird die anisotrope A-Bande sichtbar (in ihrem Bereich kommt Myosin neben Actin vor; es bestehen ungleiche Eigenschaften in den einzelnen Raumrichtungen, 2) und die isotrope I-Bande (vorwiegend Actin, 1) wird abgebildet, so dass der Eindruck einer Querstreifung entsteht. Der Bereich zwischen zwei Z-Linien wird als Sarkomer bezeichnet.

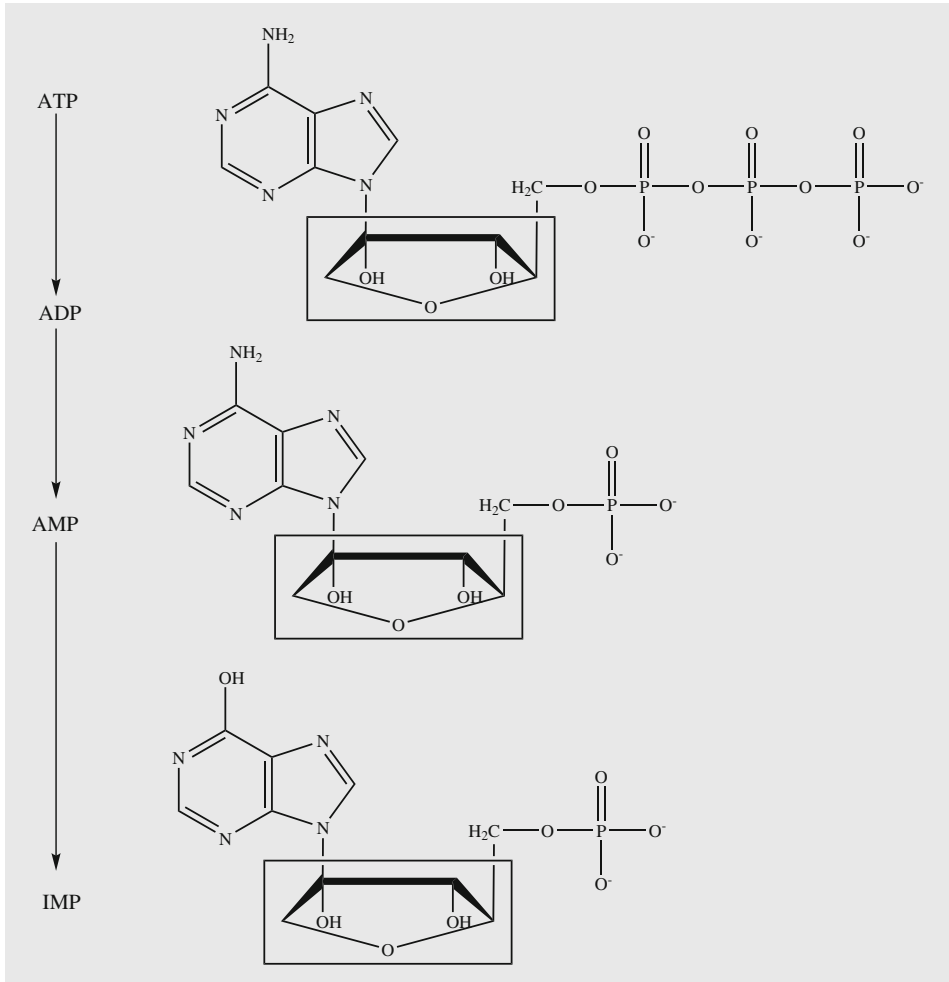
Muskelarbeit kommt nun dadurch zustande, dass die Actin-Filamente unter Umorientierungen von Bindungen in den Bereich der Myosin-Filamente weiter hinein gleiten. Die hierfür benötigte Energie wird durch Abbau von **Adenosintriphosphat (ATP)** zu **Adenosindiphosphat (ADP)** geliefert, das anschließend durch Glykogenolyse und Übertragung von Phosphat aus Kreatinphosphat regeneriert wird. Im ruhenden Muskel wird das Ineinandergleiten von Actin- und Myosinfilamenten durch die hier ebenfalls lokalisierten Proteine **Troponin** und **Tropomyosin** blockiert. Durch einen die Muskelkontraktion auslösenden Nervenreiz werden aus dem die Filamente umgebenden **Sarkoplasmatischen Retikulum** Calciumionen freigesetzt, die die blockierende Wirkung der Troponine aufheben. Durch das nunmehr ermöglichte Ineinandergleiten entsteht aus Actin und Myosin das Actomyosin, das als ATPase wirkt und ATP zu ADP abbaut. Durch die so freiwerdende Energie werden u. a. die Calciumionen wieder an das Sarkoplasmatische Retikulum zurückgeführt („Calcium-Pumpe“).

Nach dem Schlachten findet ein ebensolches Ineinandergleiten beider Filamente unter ATP-Abbau statt, so dass die im lebenden Muskel deutlich erkennbare Z-Linie letzten Endes im Zustand des *rigor mortis* fast mit der A-Bande verschmilzt. Dann ist das ATP fast völlig abgebaut. Zunächst wird nur eine Kontraktion wahrgenommen, da ATP durch anaeroben Abbau von Glykogen zu Milchsäure wieder regeneriert wird, bis schließlich dieser Vorgang zum Abschluss kommt. Dadurch wird der pH von Rindfleisch bis zu einem Wert von 5,4 erniedrigt, so dass der isoelektrische Punkt durchlaufen wird und das Muskelprotein fest wird. Auch die freigesetzte Phosphorsäure wird als Ursache dieser pH-Erniedrigung mit angegeben. Das entstandene ADP wird im Übrigen weiter zu **Adenosinmonophosphat (AMP)** und dieses zu **Inosinmonophosphat (IMP)**, ■ Abb. 16.2) umgewandelt, das in Fleisch eine wichtige Rolle als Geschmacksverstärker und Synergist spielt (► Abschn. 10.9.8).

Beim Rindermuskel tritt die Kontraktion wesentlich langsamer als z. B. bei der gleichen Muskelpartie des Schweins ein. Demnach wird beim Schwein ATP sehr bald nach dem Schlachten abgebaut und der Zustand des *rigor mortis* ist bei 20 °C nach 6 Stunden erreicht. Allerdings sinkt hier auch der pH nicht so weit ab (■ Abb. 16.3).

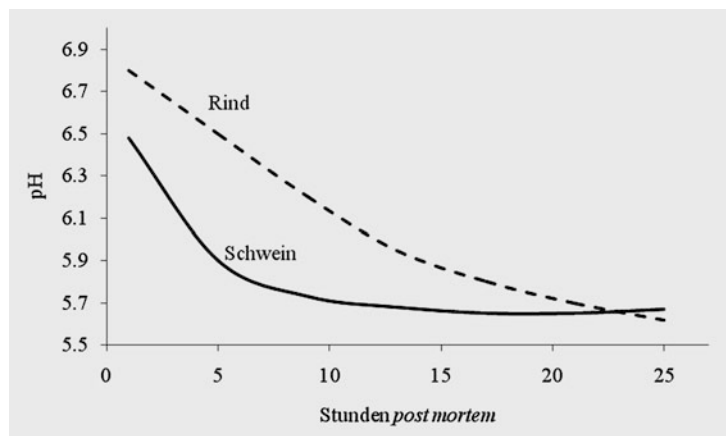
Mit der pH-Absenkung sinkt auch das **Wasserbindungsvermögen (WBV)** des Fleisches. Schlachtwarmes Fleisch fühlt sich klebrig an und kann leicht von außen zugeführtes „Fremdwasser“ binden. Außerdem lässt es sich leicht zu Protein-Fett-Emulsionen verarbeiten, wie sie z. B. für die Herstellung von Brühwürsten erforderlich sind. Das Wasserbindungsvermögen des Fleisches hängt u. a. eng mit seinem ATP-Gehalt zusammen. Bei pH-Werten um 5 wird dagegen das zwischen den Proteinfasern gebundene Wasser freigesetzt und es kann bei Verletzung des Fleischstückes auch heraustropfen. Nach einiger Zeit nimmt das Wasserbindungsvermögen mit steigendem pH des Muskels wieder zu, es erreicht aber nicht mehr die ursprünglichen Werte. Das Wasserbindungsvermögen von Fleisch kann aber durch Zugabe von Diphosphat oder Polyphosphat gesteigert werden.

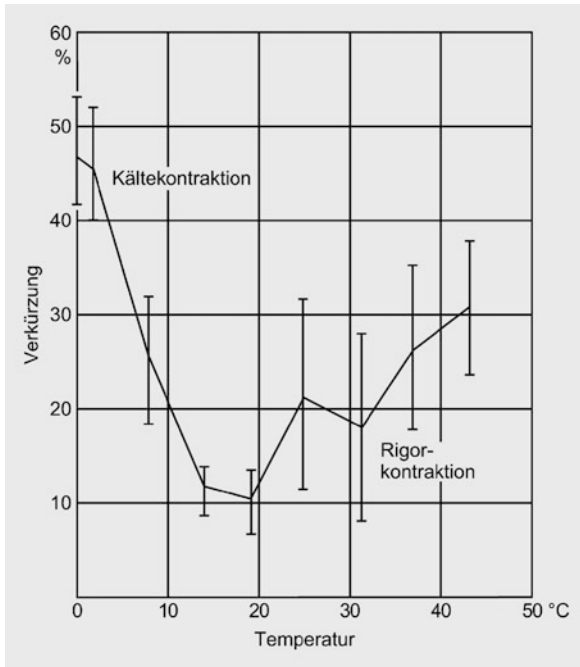
Muskelkontraktion und *rigor mortis* sind temperaturabhängig. Wie ■ Abb. 16.4 zeigt, verläuft die Kontraktion zwischen 15 und 20 °C am langsamsten. Bei höheren Temperaturen laufen die bereits beschriebenen Vorgänge (Rigorkontraktion) einfach schneller ab, während bei niedrigen Temperaturen das Sarkoplasmatische Retikulum offenbar temperaturbedingt das Calcium schneller freisetzt und so die sogenannte „Kältekontraktion“ auslöst. Beide Vorgänge sind wich-



■ **Abb. 16.2** Umwandlung von ATP zu IMP während des *rigor mortis*

■ **Abb. 16.3** Änderung des pH-Wertes *post mortem* in der Nackenmuskulatur von Schwein und Rind. (Quelle: Hamm 1987)





■ **Abb. 16.4** Der Einfluss der Temperatur auf das Ausmaß der Muskelverkürzung nach Eintritt des *rigor mortis* im Kaninchenmuskel. I Streubereich. (Quelle: Heiss und Eichner 1984; Locker und Haygard 1963)

tig: Normalerweise werden die Tierkörper nach dem Ausnehmen langsam abgekühlt, um einen optimalen Verlauf des *rigor mortis* zu gewährleisten. Erst nach seinem Abklingen (beim Rind 2–3 Tage *post mortem*) wird eventuell mit dem Zerlegen begonnen. Die moderne Kühltechnik macht nun das bequemere „Schlachtwarm-Entbeinen“ möglich, anschließend werden die kleineren Teilstücke gekühlt. Nach direktem Gefrieren kann beim Auftauen ein nachträglicher „Tau-*rigor*“ eintreten, der von den nun freigesetzten Calciumionen ausgelöst wird, zumal das ATP nicht vollständig abgebaut war. Verschlechtertes Wasserbindungsvermögen und erhöhter Tropfverlust sind dann die Folge.

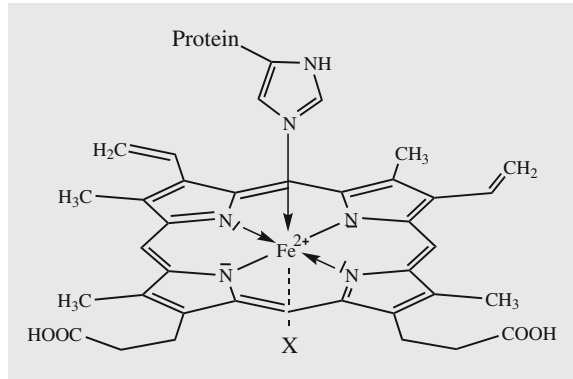
Nach dem Ende des *rigor mortis* bedarf Fleisch noch einer gewissen Zeit der Reifung (Abhängen). Während des *rigor mortis* wurden nämlich die Kathepsine, ein proteolytischer Enzymkomplex, aktiviert. Diese greifen bevorzugt das Bindegewebe im Muskel an, wodurch das Fleisch zart und saftig wird. Da gleichzeitig Aminosäuren frei werden, bilden sich in solchem Fleisch die spezifischen Aromastoffe leichter aus. Der Reifevorgang ist temperaturabhängig. Für Rindfleisch dauert dieser Vorgang bei 7 °C etwa 5–6 Tage, bei 2 °C dagegen mehrere Wochen. Bei Schweinefleisch laufen auch diese Vorgänge schneller ab.

16.2.4 Bindegewebe

Bindegewebe wird sowohl in Form zarter Umhüllungen der Fleischfasern als auch als stärker formgebenden Bestandteil in der Umhüllung ganzer Muskelpartien gefunden. Schließlich kommt es in den Sehnen, Knorpeln und Knochen vor. Es besteht hauptsächlich aus **Kollagen** und dem etwas abweichend zusammengesetzten **Elastin**.

Kollagen enthält 15 % **Prolin** und etwa 13 % **Hydroxyprolin**. Letzteres wird als Leitsubstanz zur quantitativen Bestimmung von Bindegewebe herangezogen. Unzerteiltes Rindfleisch enthält

■ **Abb. 16.5** Struktur von Protoporphyrin IX mit einem Eisen-Ion als Zentralatom. X Sechster Ligand, variabel. (Nach Karlson et al. 2005)



durchschnittlich etwa 13 % Bindegewebe. Während sein Gehalt in entsehtem Bratenfleisch bei etwa 6 % liegt, besitzt Fleisch geringerer Qualität wesentlich höhere Mengen und kann daher zu Verfälschungen verwendet werden. Deshalb wurden in den Leitsätzen zum Deutschen Lebensmittelbuch sog. BEFFE-Werte (Bindegewebeseiweißfreies Fleischeiweiß) als Beurteilungskriterien für Fleisch verschiedener Produktgruppen festgelegt:

BEFFE

% BEFFE = % Fleischeiweiß – % Bindegewebeseiweiß

% Bindegewebeseiweiß = 8 × % Hydroxyprolin

Der BEFFE-Wert ist vor allem wichtig zur Beurteilung der Qualität verarbeiteten Fleisches, z. B. in Wurst. Er wird unbrauchbar, wenn andere Proteine, z. B. Soja-Protein, in der Wurst mit verarbeitet worden sind.

16.2.5 Fleischfarbe und Umrötung

Die Qualität von Fleisch wird vor allem aufgrund seiner Farbe und dem sichtbaren Fettanteil bewertet. Fleisch ist durch das in ihm enthaltene Hämprotein **Myoglobin** rot gefärbt. Es ist gleichzeitig sein Sauerstoffspeicher. In Myoglobin ist zweiwertiges Eisen komplex an die vier, sich in einer räumlichen Ebene befindlichen Stickstoffatome eines Tetrapyrrol-Ringsystems (Porphyrin-Ring; genauer Protoporphyrin IX) und weiterhin in der zweiten Dimension über ein Imidazol-Stickstoffatom (des sogenannten proximalen Histidins) als fünften Liganden axial an den Eiweißkörper Globulin gebunden (■ Abb. 16.5). In dieser Verbindung ist es befähigt in der zweiten axialen Position noch einen weiteren sechsten Liganden wie z. B. molekularen Sauerstoff oder Stickoxid zu binden. Das an der sechsten Koordinationsstelle bindende Molekül und der Redoxzustand des Eisenatoms sind dabei ausschlaggebend für die Fleischfarbe.

■ Abbildung 16.6 zeigt die vermutlichen Bindungszustände von Myoglobin. Die drei physiologisch relevanten Formen des Myoglobins stellen das **Oxymyoglobin**, **Desoxymyoglobin** und **Metmyoglobin** dar. ■ Tabelle 16.1 enthält eine Zusammenstellung der Bezeichnungen und Farben inklusive der Absorptionsmaxima relevanter Myoglobin-Abkömmlinge.

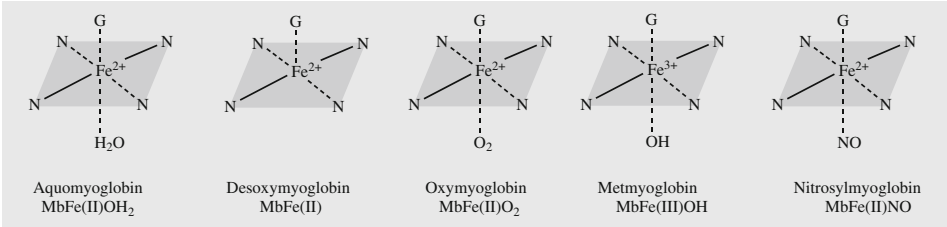


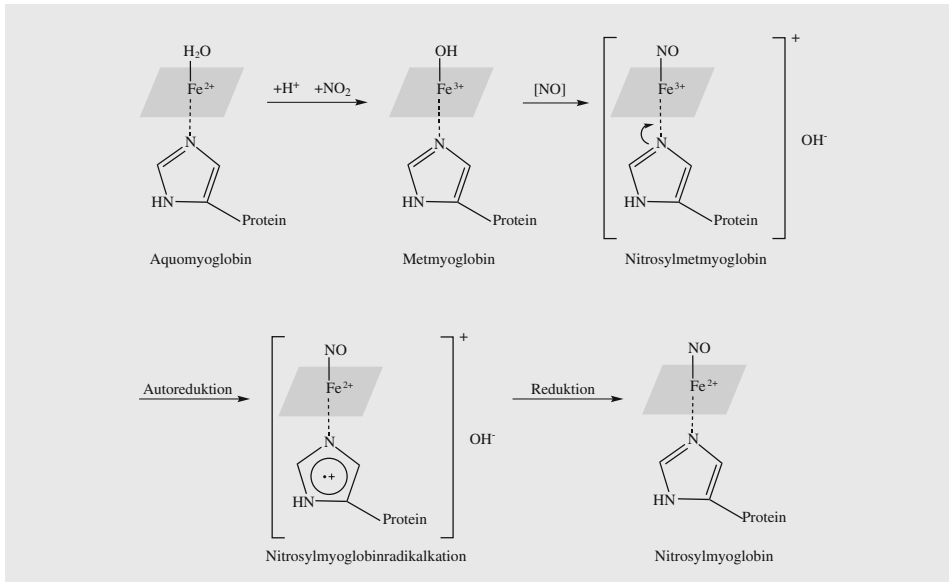
Abb. 16.6 Vermutliche Bindungszustände von Myoglobin. (Nach Hamm 1975; Giggings 1977; Killday et al. 1988)

Tab. 16.1 Bezeichnungen, Farben und Absorptionsmaxima (λ_{max}) relevanter Myoglobin-Abkömmlinge				
Myoglobin-Abkömmling	Desoxymyoglobin	Oxyomyoglobin	Metmyoglobin	Nitrosylmyoglobin
Kurzbezeichnung	MbFe(II)	MbFe(II)O ₂	MbFe(III)OH	MbFe(II)NO
Oxidationsstufe des Eisens	2+	2+	3+	2+
Farbe	Violett-rot	Hellrot	Braun	Purpurrot
λ_{max} [nm]	434 557	418 544 582	410 505 634	421 548 579
Quelle: Millar et al. (1996)				

Hellrotes **Oxyomyoglobin** kann sich nach einiger Zeit durch Oxidation des zentralen Eisenatoms in braunes **Metmyoglobin** (auch Ferrimyoglobin genannt) umwandeln. Dieses enthält das zentrale Eisenatom im dreiwertigen Zustand. **Desoxymyoglobin** (hier ist die sechste Ligandenstelle unbesetzt) hat eine violett-rote Farbe und kommt bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen vor, wie dies z. B. bei Vakuumverpackungen oder tief im Muskel der Fall ist.

Beim Pökeln von Fleisch entsteht **Nitrosylmyoglobin** (Stickoxidmyoglobin). Bei diesem, auch als Umrötung bezeichneten Prozess, wird die Fleischfarbe durch Zusatz von Nitrit oder Nitrat stabilisiert. Durch Anlagern von Stickoxid an Myoglobin und/oder Metmyoglobin entsteht ein stabiler purpurroter Komplex. Die Reaktion verläuft u. a. über das Zwischenprodukt **Nitrosylmetmyoglobin** (Stickoxidmetmyoglobin). Nach der Zugabe von Nitrit wird Myoglobin zu Metmyoglobin oxidiert. Dieses reagiert mit NO zu Nitrosylmetmyoglobin, welches weiter zu Nitrosylmyoglobin reduziert wird (Abb. 16.7). Die Farbe von gepökeltem Fleisch ist hitzestabil. Die verschiedenen Pökelf Verfahren sind in ► Abschn. 16.3.1 näher beschrieben. Siehe auch ► Abschn. 10.2.

Die Braunfärbung, die beim Erhitzen von nicht gepökeltem Fleisch eintritt, ist eine Folge der Denaturierung des Globulins unter gleichzeitiger Oxidation des Eisenatoms. In Fleisch denaturiert Myoglobin bereits bei 65–75 °C.



■ **Abb. 16.7** Vermutlicher Reaktionsmechanismus beim Pökeln von Fleisch. Zu den Bindungszuständen s. ■ **Abb. 16.6.** (nach Killday et al. 1988)

16.2.6 Schlachtabgänge

Der **Schlachtverlust** beträgt 40–60 % des Lebendgewichtes. Dabei handelt es sich jedoch keineswegs um Schlachtabfälle, vielmehr werden meistens alle anfallenden Teile weiter verwendet. Das gilt insbesondere für Zunge, Leber und Niere; aber auch Lunge, Herz, Milz, Gehirn usw. werden verwertet. Darm, Magen und Harnblase dienen z. B. als Wurstumhüllungen, die Thymusdrüse des Kalbs wird als Kalbsbries gegessen. Schweineschwarten werden manchmal fein vermahlen und in der Wurst verarbeitet. Geröstet sind sie begehrte Party-Snacks. Leber, Niere und Herz sind wegen ihres hohen Vitamingehaltes und ihrer Proteinwertigkeit gesucht. Knochen aus der Wirbelsäule und den Rippen sind reich an Kollagen und Fett und werden daher zum Bereiten von Suppen verwendet, während aus anderen Knochen das Knochenöl für Feinmechanik und Uhrenindustrie gewonnen wird. Die innersekretorischen Drüsen (Schilddrüse, Ovarien usw.) werden in der Pharmaindustrie verwertet.

16.2.7 Blut

Der **Blutanteil** beträgt beim Pferd 10 %, beim Rind 5 % und beim Schwein 3,3 % des Lebendgewichtes. Um den unerwünschten Gerinnungsvorgang zu unterbinden, müssen die im Blut vorhandenen Calcium-Ionen maskiert werden, die die Umwandlung von **Fibrinogen** zu **Fibrin** katalysieren. Dies geschieht durch Zugabe von 16 g Natriumcitrat pro Liter Blut oder mittels des Fibrisol-Verfahrens, das die Zugabe eines Gemisches verschiedener Phosphate mit Kochsalz vorsieht. Das so stabilisierte Blut wird durch Zentrifugieren von den Blutkörperchen getrennt und das verbleibende Plasma durch Sprühtrocknung zu Trockenblutplasma verarbeitet. Dieses kann bei der Brühwurst-Herstellung (■ **Abb. 16.12**) mit verwendet werden.

16.2.8 Zusammensetzung von Fleisch

Je nach Tierart, Körperteil, Ausmästungsgrad und Alter des Tieres schwankt die Zusammensetzung von Fleisch innerhalb gewisser Grenzen. Durchschnittlich können folgende Richtwerte herangezogen werden:

- 76 % Wasser
- 21,5 % Stickstoffsubstanz
- 1,5 % Fett
- 1 % Mineralstoffe

Daneben finden sich Kohlenhydrate in geringen Mengen (vor allem Glykogen), Vitamine, vor allem aus der B-Gruppe (vorzugsweise in Innereien), sowie diverse Enzyme.

Der **Wassergehalt** ist recht beachtlichen Schwankungen unterworfen. So enthält Fleisch von einem Ochsen folgende Werte:

- Halsstück
 - 6 % Fett
 - 74 % Wasser
- Schulterstück
 - 34 % Fett
 - 50 % Wasser

Die sich möglicherweise hieraus ergebende Vermutung, dass die Gehalte an Wasser plus Fett einen konstanten Wert ergeben, ist dennoch nicht stichhaltig. Zum Beispiel beträgt die Zusammensetzung von

- Schweinespeck
 - 80 % Fett
 - 8 % Wasser

Fett wird im Fleisch an das Bindegewebe angelagert.

Protein. Das Gesamtprotein von Fleisch setzt sich zusammen aus dem Muskelprotein (Myosin, Actin u. a. Proteine) sowie aus den im umgebenden **Sarkoplasma** befindlichen Proteinen. Erstere besitzen einen Anteil von etwa 65 %, letztere machen den Rest aus.

Weitere **Stickstoff-Verbindungen.** Daneben sind im Sarkoplasma verschiedene niedermolekulare Substanzen wie Nucleotide, Peptide und Aminosäuren enthalten. Besonders bedeutend sind unter ihnen **Kreatinin** (► Abschn. 8.1), **Carnosin** (► Abschn. 8.3.1) sowie **Inosinmonophosphat**, das während des *rigor mortis* aus ATP gebildet wurde (► Abschn. 10.9.8 und ■ Abb. 16.2). Zusammen mit den Aminosäuren ist es entscheidend für das Aroma des Fleisches nach seiner Zubereitung.

16.3 Fleischerzeugnisse

16.3.1 Zubereitung von Fleisch (Zerkleinern, Pökeln, Räuchern, Salzen)

Fleisch kann auf vielerlei Weise zubereitet werden. Als **Hackfleisch** darf es wegen der großen Anfälligkeit gegen mikrobielle Infektionen nur in frisch zerkleinertem Zustand angeboten werden.

Beim Kochen bindegewebsreicher Stücke werden die Proteine denaturiert, während die Bindegewebsanteile gelatinieren. Die Aromastoffe dürften vorwiegend durch **Maillard-Reaktion** gebildet werden. Das charakteristische Aroma von Schweinefleisch entsteht allerdings durch Zerfall von Thiamin. Bindegewebsarme Stücke werden vorzugsweise gebraten oder gegrillt. Dabei ist es wichtig, die Poren des Fleisches durch plötzliches Erhitzen zu schließen, um so den Austritt des Saftes zu vermeiden. Die hierin gelösten Stoffe (s. o.) setzen sich ebenfalls im Sinne einer Maillard-Reaktion um, während an den Außenflächen eine Verkrustung unter intensiver Bräunung eintritt. Auch die hierdurch gebildeten Aromastoffe dürften auf die o. g. Reaktion zurückgehen. Nach bisheriger Erkenntnis setzt sich das Fleischaroma aus über 500 definierten Aromastoffen zusammen.

Eine weitere Zubereitungsart ist das **Pökeln**. Hierbei wird das Fleisch durch Überführen des Myoglobins in seine Nitrosoform „umgerötet“ (**Umrötung**). In begrenztem Umfang kann dieser Effekt auch durch Zugabe von Natriumascorbat erreicht werden.

Schinken

Schinken ist der Oberbegriff für fertig zubereitete Erzeugnisse aus der hinteren Körperregion (Keule, Schlegel) des Schweines.

Rohschinken

- Durch Pökeln oder Salzen und anschließender Lufttrocknung oder Räuchern haltbar gemacht
- Reifung erfolgt durch enzymatische Prozesse unter Beteiligung von Milchsäurebakterien
- Mit „Knochenschinken“ oder ohne Knochen
- Luftgetrockneter Schinken, z. B. Parmaschinken, Culatello-Schinken, San-Daniello-Schinken (alle aus Italien), Serrano-Schinken, Jamon Iberico oder Pata-Negra-Schinken (alle aus Spanien)

Kochschinken

- Durch Pökeln meist im Spritzverfahren und anschließendem Brühen haltbar gemacht; evtl. vor dem Brühen kurz geräuchert
- Nur gekühlt lagerfähig
- Ohne Knochen

Vorderschinken

- Aus der Schweineschulter hergestellt wie Kochschinken

Lachsschinken

- Aus dem „Schweinelachs“, also aus dem ausgelösten Fleisch des Kotelettstranges hergestellt
- Meist durch leichte Nasspökung und Räucherung haltbar gemacht

Formschinken, Formfleischschinken

- Zusammengefügt (gepresst) aus kleineren Fleischstücken aus dem Schinken und/oder der Schulter
- Wie bei Kochschinken
- Das beim Garen denaturierende aus dem Fleisch unter Anwendung von mechanischem Druck austretende Protein dient als Bindemittel, so dass die großen Stücke zusammenhaften

Wie schon in ► Abschn. 10.2 ausgeführt, können verschiedene Formen des Pökels unterschieden werden. So wird zur Herstellung von **Knochenschinken (Katenschinken)** vorwiegend die **Trockenpökung** mit Natriumpökelsalz eingesetzt. Hierzu werden die Vorder- bzw. Hinterschinkenstücke des Schweins mit einem Gemisch aus grobkörnigem Kochsalz, das 1 % Salpeter und 2 % Saccharose enthält, eingerieben und die Stücke unter Bedecken mit weiterem Pökelsalz eng geschichtet bzw. zusätzlich mit Gewichten beschwert. Das Nitrat wird dabei durch eine spezielle Pökelbiota reduziert. Hierzu werden vorzugsweise *Lactobacillen* und andere salztolerante Stämme aus der Familie der *Micrococcae* eingesetzt. Die bevorzugte Temperatur liegt bei etwa 8 °C. Nach einigen Tagen tritt aus dem Fleisch Flüssigkeit, der sogenannte „Pökel“, aus. Die Charge wird dann mit zusätzlicher Pökelsalzlösung vollständig bedeckt für weitere 4–6 Wochen stehen gelassen. Anschließend werden die Schinken herausgenommen und zum Abfließen des Pökels 2–3 Tage lang trocken gelagert, wobei Salz außen auskristallisiert („Durchbrennen“). Danach wird einige Wochen lang im kalten Rauch geräuchert.

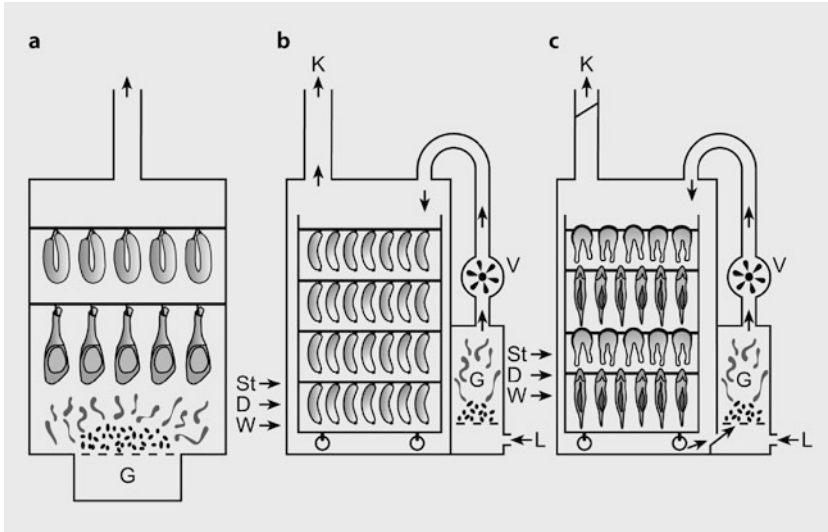
Kassler Rippenspeer und **Kochschinken** werden dagegen durch **Nasspökung** geeigneter Stücke Schweinefleisch zubereitet. Da der Vorgang schneller ablaufen soll, werden gesättigte Lösungen von Nitritpökelsalz verwendet. Zur schnelleren Aufnahme der Salzlösung kann das Fleisch nach Evakuieren unmittelbar mit Lake behandelt werden. Häufiger wird allerdings die **Spritzpökung** angewendet. Hierzu wird die erforderliche Menge Pökellake direkt in die Schlagadern injiziert, wozu natürlich Überdruck angewendet werden muss. Oder die Lake wird mittels spezieller Hohladeln, die seitlich Löcher besitzen, in den Muskel (z. B. bei Kassler Rippenspeer) gespritzt. Dabei wird der Lake teilweise Phosphat zugefügt, das übermäßigen Saftaustritt nach dem Spritzen verhindert. Kochschinken werden dann bei 80 °C gebrüht und, falls noch nicht entbeint, kurz geräuchert. Kassler Rippenspeer wird ebenfalls geräuchert, aber nicht gebrüht.

Corned beef (von engl. *to corn*, mit körnigem Salz) wird aus zerkleinertem Rindfleisch, das von Fett und Sehnen befreit wurde, hergestellt. Es wird einige Tage lang nass gepökelt, gekocht und eingedost. Anschließend wird nachsterilisiert.

Zum **Räuchern** werden traditionell Buchenholzspäne im Feuer verglimmt und der entwickelte Räucherrauch in speziellen Räucherammern mit dem Räuchergut in Kontakt gebracht. Als weitere Ausgangsprodukte werden viele weitere naturbelassene Hölzer und Zweige, Heidekraut und Nadelholzsaamenstände verwendet. Dagegen ist die Verwendung von Torf verboten. Bezüglich der Temperaturführung handelt es sich um:

- **Kalträucherung** (Rauchtemperatur 15–25 °C), angewandt z. B. bei Rohwurst, Schinken
Ein spezielles Kaltrauchverfahren ist die sog. **Aalrauchmethode**. Der Name leitet sich von einem älteren Verfahren zur Herstellung geräucherter Aale ab. So geräucherte Produkte sind z. B. Aalrauchmettwurst
- **Warmräucherung** (Rauchtemperatur 25–50 °C), angewandt z. B. bei Frankfurter Würstchen
- **Heißräucherung** (Rauchtemperatur 50–85 °C), angewandt z. B. bei Brühwürsten

Nach Bekanntwerden, dass **polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)** bei Glimmtemperaturen unterhalb 700 °C in geringerem Maße gebildet werden, andererseits die wertgebenden Phenole zu ihrer Entstehung Temperaturen um 600 °C benötigen, wurden die Rauchgeneratoren so modifiziert, dass die Pyrolysetemperatur nun gesteuert werden kann. Durch ihren Einsatz war es möglich, auch bei schwarzgeräucherten Produkten wie z. B. Schwarzwälder Schinken die zugelassene Höchstmenge von 1 µg Benzo[a]pyren (BaP)/kg einzuhalten.



■ **Abb. 16.8** Grundtypen der Räucheranlagen. **a** althergebrachte Anlage; **b** moderne Anlage; **c** geschlossene Anlage. G Raucherzeuger; St, D, W Strom-, Dampf-, Wasseranschlüsse; L Luftzufuhr; V Ventilator; K Kaminanschluss. (Quelle: Tóth 1982)

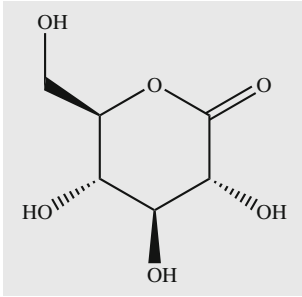
Schließlich kann heute Räucherrauch in wässrigen Lösungen kondensieren und nach Entfernen unerwünschter Stoffe in geschlossenen Kammern verdampfen. ■ **Abbildung 16.8** zeigt schematisch den Aufbau einiger Räucheranlagen.

Einige gesalzene Fleischprodukte werden nicht geräuchert, sondern stattdessen an der Luft getrocknet. Hierzu gehört der **Parmaschinken**, dessen süßlicher Geschmack durch reichlichen Einsatz von Zucker im Pökelsalz erreicht wird. **Lachsschinken** wird aus dem Kotelettgrat des Schweins meist durch Nasspökung und anschließendes Einwickeln in Speck hergestellt.

Bündner Fleisch wird vornehmlich in Graubünden aus geeigneten Teilen von Rinderkeulen bereitet. Das Fleisch wird der Trockenpökung unterworfen und in ähnlicher Weise, wie bei Schinken beschrieben, nachgetrocknet. Anschließend werden die Stücke 2–5 Monate lang an der Luft getrocknet, wobei zu beachten ist, dass ein eventueller Schimmelansatz weiß bleibt.

Pastrami wird aus dem Schulterstück oder der Brust vom Rind bereitet. Das Fleisch wird in einer Pökellacke mit verschiedenen Gewürzen (Pfeffer, Paprika, Knoblauch, Muskat etc.) gepökelt, anschließend geräuchert und meist mit einer Kruste von Pfefferkörnern ummantelt. Es wird in dünnen Scheiben als Brotbelag verzehrt (ähnlich wie Schinken).

Frischfleisch wird heute meist in speziellen Zerlege-Betrieben optimal für die Bedürfnisse des Verbrauchers zugeschnitten und hergerichtet. Natürlich wird dabei nach Wegen gesucht, das verarbeitete Fleisch möglichst profitabel umzusetzen. Mittels spezieller Maschinen sind z. B. auch die Zerkleinerung von Schwarten und das Abpressen restlicher Muskelanteile vom Knochen (**Separatorenfleisch**) möglich. Solche Produkte werden dann u. a. zu Wurst verarbeitet. Zur Herstellung von Separatorenfleisch werden die fleischhaltigen Knochen (ausgenommen Röhrenknochen) in speziellen Walzen behandelt, wobei Fleisch und Knochen getrennt werden. Knochenreste werden anschließend durch Zentrifugieren in wässriger Kaliumchloridlösung entfernt und die Fleischreste dann mit Wasser gewaschen.



■ Abb. 16.9 Glucono- δ -lacton (GDL)

16.3.2 Wurst

In großer Vielfalt wird Fleisch zu Wurst verarbeitet. Die verschiedenen Arten lassen sich auf vier Grundtypen zurückführen:

- Rohwurst: z. B. Salami, Mettwurst
- Kochwurst: z. B. Blut- und Leberwurst
- Brühwurst: z. B. Jagdwurst, Bockwurst, Weißwurst
- Bratwurst

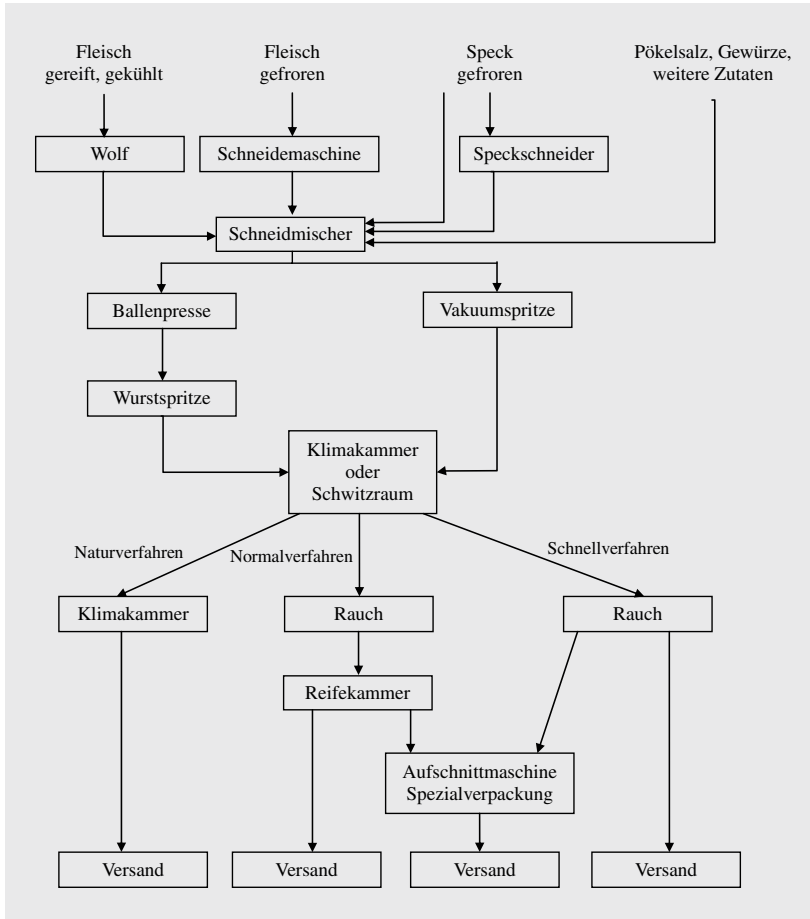
Als **Wursthäute** werden sowohl Naturdärme verwendet, deren innere Schleimhäute entfernt wurden und die zur Keimabtötung mit 5%iger Essig- oder Milchsäure behandelt wurden. Naturindärme werden aus Rinderspalthäuten hergestellt, indem diese mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aufgeschlossen und nachfolgend mit Salzsäure gequollen werden. Nach Mahlen und Plastifizieren wird durch ringförmige Düsen gepresst und mit Holzrauch-Kondensat oder Glyoxal gehärtet. Unter den Kunststoffdärmen sind Zellglasfabrikate hervorzuheben.

Verschiedentlich werden Würste mit speziellen Tauchmassen versehen. Diese Überzüge sollen vor bakteriellem Befall und Austrocknen schützen und setzen sich aus Gelatine, Glycerin, Konservierungsstoffen und Cellulose oder CaCO_3 als Lichtschutz zusammen.

Rohwurst. Nach einem alten ungarischen Rezept für **Salami** („Naturverfahren“) wird hauptsächlich Schweinefleisch zerkleinert, mit den Zutaten (Gewürze, Pökelsalz, evtl. Glucose) versetzt und in Pferdedärme gefüllt. Die so hergestellten Würste lagern bis zu drei Monate lang in Trockenkammern bei 15°C , wobei die Luftfeuchtigkeit nur wenig unter der Gleichgewichtsfeuchtigkeit (entspricht der Wasseraktivität, ► Abschn. 2.2) des Fleisches liegen soll, um oberflächige Austrocknungen zu vermeiden. Während dieser Zeit sinkt der pH durch mikrobielle Entwicklung von **Milchsäure** auf einen Wert von etwa 5,4, was den Austritt von Wasser zur Folge hat. Am Schluss beträgt der Wasserverlust bis zu 40 %.

Heute dürften in Deutschland vorwiegend Schnellverfahren zur Anwendung kommen. Hierfür werden Rind- und Schweinefleisch, meist in gekühltem Zustand, auf die gewünschte Größe zerkleinert, mit den Zutaten versetzt, wobei gewisse Mengen Glucose zur Anwendung kommen, und in Därme abgefüllt. Durch ungeeignete Mikroorganismen kann es zur Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und dergleichen kommen, die unerwünschte Geruchs- und Geschmacksabweichungen verursachen können. Durch Zugabe (ca. 1 %) von **Glucono- δ -lacton (GDL)** kann dem in gewissen Umfang entgegengewirkt werden. GDL ist chemisch betrachtet ein inneres Anhydrid der Gluconsäure (■ Abb. 16.9).

Früher wurde davon ausgegangen, dass nur die dem Fleisch anhaftende Mikrobiota die Reifung vollziehen können, heute werden dem Wurstgut spezielle **Starterkulturen** zugesetzt. Diese beste-

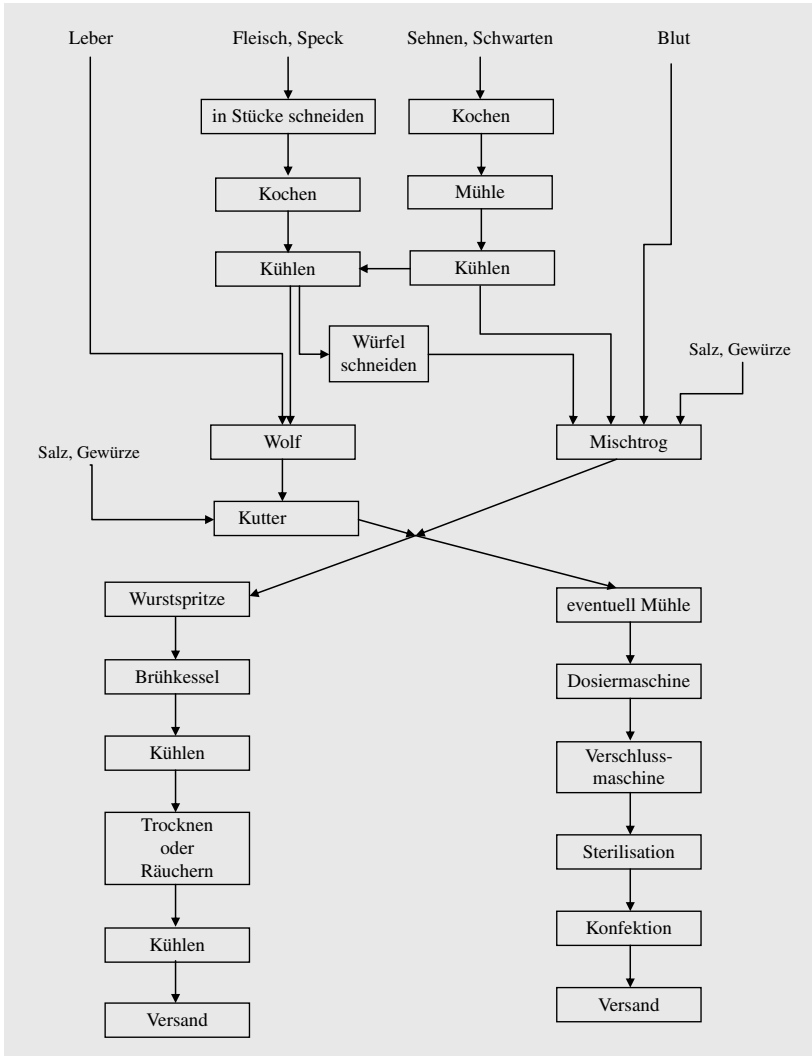


■ Abb. 16.10 Rohwurstherstellung (schematisch)

hen aus Milchsäurebakterien, die Geschmack, Aroma und pH-Absenkung kontrollieren. Letztere garantiert Schnittfestigkeit und Haltbarkeit der Wurst. Des Weiteren werden wegen ihres Gehaltes an Nitratreductasen Mikrokokken eingesetzt. Damit sind sie hauptsächlich für die Farbauscheidung verantwortlich. Auch mit Nitrit versetzte Wurstmassen erfordern Nitratreductasen, da Nitrit leicht zu Nitrat oxidiert wird. Sowie aus gewissen Hefen und Streptokokken, die das Aroma beeinflussen.

Für Schimmelpilz-Rohwürste, die vor allem in Ungarn und Italien beheimatet sind, wurden bestimmte Schimmelpilzrassen ausgesucht, mit deren Einsatz das Mykotoxin-Risiko herabgesetzt werden und die außerdem zur Aromaverbesserung beitragen sollen.

Die Würste werden sodann für 24 h in einen Schwitzraum gehängt, wo bei 25–28 °C Milchsäurebildung und Umrötung des Fleisches schnell ablaufen. Anschließend wird eine Woche bei derselben Temperatur geräuchert, woraus Gewichtsverluste von 15–20 % resultieren. Diese Würste sind nicht so haltbar wie die nach dem „Normalverfahren“, das eine zusätzliche Nachreifezeit von 4–6 Wochen vorsieht. Dabei dürften die Wasserverluste etwa 35–40 % betragen. Anschließend sollten die Würste durch Verpacken vor Sauerstoffangriff geschützt werden, da Fettranzigkeit als erstes eintritt. Dann sind sie über 1 Jahr haltbar. In ■ Abb. 16.10 ist schematisch der Herstellungsgang für Rohwürste wiedergegeben.

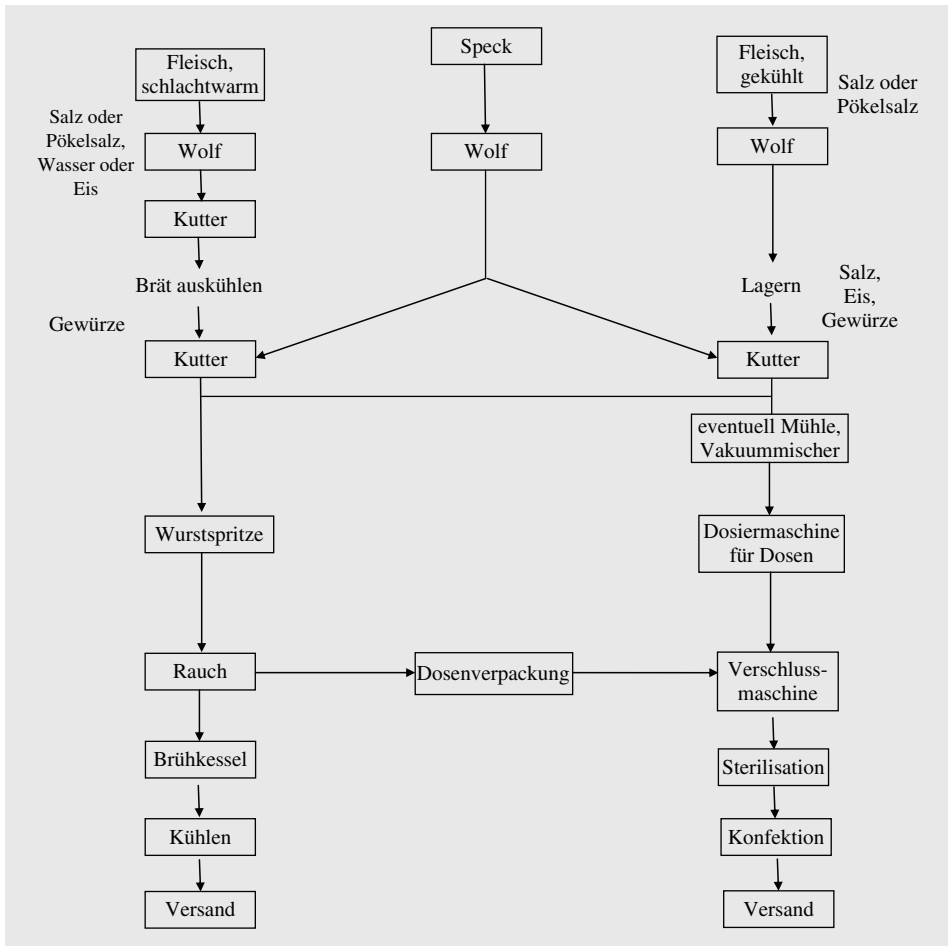


■ Abb. 16.11 Kochwurstherstellung (schematisch)

Zur Herstellung von **Kochwürsten** werden sowohl rohe als auch gekochte Fleischanteile in Schneidmaschinen und Kuttern auf die gewünschte Größe gebracht, mit weiteren Zutaten gemischt, abgefüllt und nochmals bei 75–85 °C für 60–90 min gebrüht. In ■ Abb. 16.11 ist der Gang der Kochwurstherstellung dargestellt. Eine Besonderheit bei den Gerätschaften ist hier der sog. **Kutter**, der als essenzielles Arbeitsgerät zur Fleischzerteilung dient.

Der Kutter besteht aus einer drehbaren Schüssel, in der das im Fleischwolf vorzerkleinerte Fleisch durch einen schnell rotierenden Satz sichelförmiger Messer feinst zerkleinert wird. Es gibt heute Kutter der verschiedensten Größen und Bauarten.

Brühwurst erfordert zu ihrer Herstellung Fleisch mit hohem Wasserbindungsvermögen. Zur Herstellung wird deshalb schlachtwarmes Fleisch vor Eintritt des *rigor mortis* bevorzugt. Da das meist jedoch nicht gelingt, wird häufig das Wasserbindungsvermögen durch



■ Abb. 16.12 Brühwurstherstellung (schematisch)

Zugabe von **Pyrophosphat** (► Abschn. 10.7) erhöht. Andererseits ist heute bekannt, dass der *rigor mortis* von Rindermuskeln bei richtiger Temperaturführung erst mehrere Stunden *post mortem* einzutreten beginnt. ■ Abb. 16.12 zeigt schematisch den Ablauf der Brühwurstherstellung.

Zu Ihrer Bereitung wird geeignetes Fleisch und Speck mit Pökelsalz, Kochsalz, Gewürzen gemischt und daraus durch Kuttern ein Teig (**Brät**) hergestellt, der letztlich eine Emulsion von Fett in Protein darstellt. Dieses Brät ist in der Lage, zusätzlich Wasser aufzunehmen, das bei Bock- und Knackwürsten die gewünschte „Knackigkeit“ bewirkt. Nach Abfüllen dieser Wurstmasse in Därme wird kurz bei 100 °C geräuchert und anschließend 30 min bei 75 °C gebrüht.

Als wesentlicher Unterschied zwischen Roh- und Brühwurst ist der pH-Wert zu erwähnen. Er liegt bei Rohwurst bei 5,4, bei Brühwurst dagegen bei 5,6 bis 6,6, wodurch die leichte Quellung des Proteins die Brätherstellung wesentlich erleichtert wird. Grundsätzlich wird derartige Brät auch zur Herstellung von Fleischkäse und von Fleischbrät für Fleischsalate verwendet.

Weißwurst gehört auch zu den Brühwürsten. Sie wird aus gekuttermtem Kalbfleisch bzw. Schweinefleisch, Schweinerückenspeck und Gewürzen, welches in Schweinedärme gefüllt wird,

hergestellt. Da zur Würzung Kochsalz und kein Nitritpökelsalz eingesetzt wird, findet keine Umrötung statt und das Brät erhält eine helle grau-weiße Farbe.

Weißwurst

Woher kommt der Brauch, Weißwürste nicht nach 12 Uhr mittags zu verspeisen?

Als die **Weißwurst** um 1850 in München erfunden wurde, gab es keine Kühlschränke. Die Wurst wurde morgens hergestellt und da sie roh war, musste sie schnell verzehrt werden, bevor sie verdarb. Heute werden Weißwürste gebrüht und dann gekühlt gelagert, so dass sie länger haltbar sind.

Bratwurst gibt es in roher und gebrühter Form. Sie wird aus Brät und Gewürzen oft unter Zuhilfenahme von Hilfsmitteln wie Eisschnee feinzerkleinert.

16.3.3 Fleischextrakt

Seine Bereitung geht auf J. von Liebig zurück. **Fleischextrakt** wird durch Auslaugen von fett-freiem Rindfleisch besserer Partien hergestellt, wobei mitextrahierte Leims-substanzen vor dem Eindicken entfernt werden. Hierbei entwickeln sich dann, ähnlich wie beim Erhitzen von Fleisch, charakteristische Aromastoffe. Fleischextrakt besitzt demnach nur geringen Nähr-, aber hohen Genusswert. Fleischextrakte werden heute auch aus Schaf- und Walfleisch hergestellt. Auch **Fischextrakte** kommen in neuerer Zeit wieder auf den Markt. Fleischextrakte werden vorwiegend zum Veredeln von Fertig- und Trockensuppenpräparaten auf Würzebasis (s. u.) verwendet, deren Bezeichnung auf Fleischzusatz schließen lässt. Leitsubstanz für die analytische Erkennung seines Zusatzes ist **Kreatinin** (► Abschn. 8.1).

Die Herkunft eines zugesetzten Fleischextraktes ist aus den Mengenverhältnissen an **Carnosin**, **Anserin** und **Balenin** zu erkennen (► Abschn. 8.3). Zusätzlich den Brühwürfelmassen zugesetzter Hefeextrakt zeigt höhere Konzentrationen von **Hypoxanthin**, das durch hydrolytische Spaltung von Inosinmonophosphat entsteht.

16.3.4 Brühwürze

Brühwürze ist die Grundlage von **Fleischbrühwürfeln** sowie entsprechender Trockensuppen- und Trockensoßenpräparate. Sie wird meist durch salzsaure Hydrolyse verschiedener Getreideproteine hergestellt und besteht hauptsächlich aus Kochsalz (Höchstgehalt 65 %) und Aminosäuren (Mindestgehalt an löslichem Stickstoff 3 %). Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich auf Produkte, die ausschließlich aus Brühwürze ohne Zusatz von Fleischextrakt, Fleisch oder Hefeextrakt hergestellt wurden. Sie werden dann als Brühwürfel bezeichnet.

Der charakteristische Geruch dieser Produkte geht auf **Abhexon** und das Methylhomologe **Sotolon** zurück, die beide zur Gruppe der α -Furanone gehören. Sie kommen nur in geringen Konzentrationen vor, besitzen aber sehr niedrige Geruchsschwellenwerte (► Abschn. 8.1).

Bei der Herstellung der Brühwürze muss auf gründliche Entfettung des Ausgangsmaterials geachtet werden, da sonst möglicherweise **Dichlorpropanole** und **Monochlorpropandiol** gebildet werden, von denen die Erstgenannten als Cancerogene eingestuft wurden (■ Abb. 11.35).

Monochlorpropandiol erwies sich bei Ratten als fertilitätshemmend. Solche Verbindungen wurden in Spuren in einigen Würzen und daraus hergestellten Soßen nachgewiesen. Daher wurde in neuerer Zeit dazu übergegangen, solche Suppenpräparate aus Hefeextrakten herzustellen.

16.4 Gelatine

Gelatine wird aus **Kollagen** hergestellt. Sie dient vor allem zur Herstellung von photographischen Artikeln und Arzneimittelkapseln. Ausgangsmaterialien sind Schweineschwarten, Rinderspalthäute und frische Knochen. Die Knochen werden entfettet und mit Salzsäure entmineralisiert. Zurück bleibt das **Ossein**. Es wird ebenso wie die Rinderspalthäute bis zu 6 Monate lang in Calciumhydroxidlösung aufbewahrt, wobei die Quervernetzungen des Kollagens gelockert werden. Dagegen brauchen die Schwarten der heute ohnehin meist jungen Schweine nur einen Tag lang mit Salzsäure behandelt zu werden, um den gleichen Effekt zu erzielen. Die so vorbereiteten Materialien werden mehrfach mit Wasser steigender Temperatur extrahiert, die Lösungen gereinigt, eingedickt, getrocknet und gemahlen. Um die Keimzahl zu reduzieren (sie soll unter 10.000/g liegen) und um das Produkt darüber hinaus etwas zu bleichen, ist die Konservierung mit Schwefeldioxid erlaubt. Gelatine besteht in der Hauptsache aus **Glycin** (27 %), **Prolin** (16 %), **Hydroxyprolin** (13,8 %), **Glutaminsäure** (11,4 %) und **Alanin** (11,0 %).

Gelatine findet in der Lebensmittelwirtschaft vielfältige Anwendung, so in:

- Süßwaren (Fruchtgummi, Schaumzuckerwaren, Geleeartikel, Marshmallows, Lakritz, Müsliriegel)
- Fleisch- und Fischwaren (Aspik, Tauchmassen, Überzüge von Pasteten)
- Milchprodukten (Fruchtjoghurt, Quarkdesserts, Cremespeisen, Sahnesteif)
- Nährmitteln (Mousse-Desserts, Götterspeisen, Dessertcremes, Instant-Getränkpulver)
- Feinkostprodukten (Salatdressings, Halbfettmargarine, Milchhalbfett)
- Getränken (Saft-, Wein- und Bierklärung)

Während sich Gelatine erst bei etwa 40 °C auflöst, gehen **kaltlösliche Gelatinen** schon bei 10 °C in Lösung. Sie werden vor allem für Instant-Desserts und Sahnestandmittel eingesetzt.

Störungen im Gelaufbau treten vor allem dann ein, wenn sie mit zu sauren Lebensmitteln (z. B. Sauergemüse, pH < 4,5) oder Protease enthaltenden Früchten, z. B. Ananas (**Bromelin**) in Berührung kommen.

Gelatine kann durch Hydrolyse soweit modifiziert werden, dass sie ihre Gelierfähigkeit verliert. Solche **modifizierten Gelatinen** werden als Konsistenzverbesserer u. a. in der Getränkeindustrie (Saftstabilisierung) und Süßwarenbranche (z. B. als „Klebstoff“ in Müsliriegeln) eingesetzt.

16.5 Fisch, Krusten-, Schalen- und Weichtiere

Die vielen Fischarten, die unseren Speisezettel bereichern, werden in folgende Gruppen zusammengefasst: **Salzwasserfische/Süßwasserfische**, oder **Fettfische/Magerfische**.

So gehören zur Gruppe der Fettfische Hering, Makrele, Lachs und Aal, während Kabeljau, Schellfisch, Köhler (Seelachs) und Hecht typische Vertreter der Gruppe der Magerfische sind.

Fischprotein ist hochwertig und leicht verdaulich. Der Fischmuskel von Salzwasserfischen enthält als ein Endprodukt des N-Stoffwechsels das **Trimethylaminoxid (TMAO)**. In einigen Fi-



■ Abb. 16.13 Abbau von Trimethylaminoxid

schen (Hai, Rochen) kommen daneben auch Ammoniak und Harnstoff vor. Im Muskel von Süßwasserfischen ist dagegen kein Trimethylaminoxid eingelagert. Trimethylaminoxid kann nach dem Fang bakteriell zu **Trimethylamin** abgebaut werden, was sich nicht zuletzt auch geruchlich bemerkbar macht. Daneben kann es zu **Formaldehyd** und **Dimethylamin** zerfallen (■ Abb. 16.13).

Der Gehalt an freien Aminosäuren im Muskel ist relativ hoch. Hieraus können bei Verderb **biogene Amine**, z. B. **Histamin**, entstehen (► Abschn. 8.13). Letzteres wurde in den vergangenen Jahren verschiedentlich in Thunfisch beobachtet. Ausgangspunkt für den bakteriellen Verderb ist die Schleimschicht der Haut sowie die Darmbiota. Aal, Thunfisch, Karpfen, Schleie und Hecht enthalten in ihrem Blut hämolytisch wirkende Ichthyotoxine.

Die **Totenstarre** (*rigor mortis*) wird bei Fischen schneller durchlaufen als bei Warmblütern. Auch hier ist ihr Verlauf für die Qualität des Fleisches entscheidend. Der Frischegrad von Fischen kann an der Rötung der Kiemen sowie an dem Brechungsindex der Augenflüssigkeit erkannt werden. Weitere Aussagen sind u. a. über den pH des Muskels zu erhalten, der in genussfähigem Zustand bei pH 6,0–6,5 liegt, bei Verderb dagegen bis 7,0 und höher steigt.

■ Tabelle 16.2 zeigt die Zusammensetzung einiger Fische.

16.5.1 Fischfang

Der Fischfang wird heute vorwiegend mit 3 Typen von Fangschiffen durchgeführt:

- Kombinierte Fang- und Fabrikschiffe von etwa 3.000 BRT sind mit Vollfrostanlagen ausgerüstet. Der über Heck eingeholte Fang wird an Bord sofort filetiert und tiefgefroren.
- Hecktrawler (etwa 900 BRT groß) kühlen ihren Fang mit Eis und landen ihn als „Frischfisch“ an. Sie dehnen ihre Fangfahrten ebenso wie die Fabrikschiffe bis nach Neufundland aus.
- Motorfischkutter landen ihren Fang vorwiegend aus Nord- und Ostsee an. Auch hier wird der Fisch mit Eis gekühlt.

Früher wurde fast grundsätzlich mit dem Trawl, einem über den Grund gezogenen, vorne durch Scherbretter offen gehaltenen Netz, gefischt. Heute werden die durch Echolot georteten Fischeschwärme mit dem auf die entsprechende Tiefe gehaltenen Schleppnetz gefangen. In vielen Bereichen sind die Fangmengen inzwischen durch Fangquoten geregelt. Neuerdings kommen daher sog. Aquakultur-Verfahren in der Fischzucht zum Einsatz.

16.5.2 Seefische

Zu den wichtigsten Seefischen gehört **Kabeljau** (oder Dorsch genannt, *Gadus morhua*), der im Atlantik gefangen wird, er wird bis zu einem Meter lang. Angelkabeljau wird auf der Rückfahrt gefangen. In der Ostsee heißt er **Dorsch**, er wird dort nur etwa 60 cm lang.

■ **Tab. 16.2** Zusammensetzung einiger Fische (g/100 g Filet)

Fischart	Wasser	Protein	Fett	Mineralstoffe
Kabeljau	81	18	0,7	1,2
Schellfisch	80	18	0,6	1,2
Rotbarsch	77	18	3,6	1,1
Scholle	80	17	1,9	1,3
Aal	59	15	25	0,9
Karpfen	76	18	4,8	1,2
Ostsee-Hering	71	18	9,2	1,3
Makrele	68	19	12	1,3

Quelle: Souci et al. (2008)

Kabeljau und seine Bezeichnungen

In der Ostsee lebende Populationen heißen **Dorsch**. In Dänemark, Schweden und Norwegen wird er als **Torsk** bezeichnet, wobei arktischer Kabeljau in Norwegen **Skrei** genannt wird. **Cod** ist die Bezeichnung in den angelsächsischen Ländern. In den Niederlanden heißt er **Kabeljauw**, in Frankreich **Cabillaud**, in Russland **Treska**.

Schellfisch (*Melanogrammus aeglefinus*) ist kleiner als Kabeljau (Länge 40–70 cm), er ist im Geschmack etwas feiner. Die genannten Arten gehören zusammen mit dem Leng, dem noch mehr geschätzten Blauleng, dem Wittling (Merlan), Seelachs (Köhler bzw. Pollack) und dem Seehecht zur Familie der Dorsche, *Gadidae* (auch als Gadus-Arten bezeichnet). Ihre Fettgehalte liegen durchweg unter 1 %.

Schellfisch ↔ Shellfish

Beide Begriffe stellen keine Synonyme dar.

Schellfisch ist die deutsche Bezeichnung für einen Speisefisch aus der Familie der Dorsche. Die englische Bezeichnung ist haddock.

Shellfish dagegen kommt aus dem Englischen und meint Schalentiere. Der Begriff kommt aus der Küchensprache und umfasst Muscheln, Schnecken sowie Seeigel, Krustentiere (Hummer). Kopffüßer wie Tintenfische und Kalamare werden nicht dazugezählt. Die deutsche Übersetzung ist Meeresfrüchte, Schalentiere oder neudeutsch Seafood.

Wegen ihres zarten Fleisches sind auch die **Plattfische** besonders geschätzt. Hierzu zählt Scholle (Goldbutt, *Pleuronectes platessa*), Flunder (*Platichthys flesus*), Seezunge (*Solea solea*) sowie Weißer Heilbutt (*Hippoglossus hippoglossus*) und Schwarzer Heilbutt (*Reinhardtius hippoglossoides*). Während Schollen, Flundern und Seezungen in küstennahen Gewässern gefischt werden, wird

der 2–4 m lange Heilbutt vor Island gefangen. Scholle und Seezunge gehören zu den Magerfischen, dagegen beträgt der Fettgehalt des Schwarzen Heilbutts etwa 5 %, weshalb dieser gerne als Räucherfisch zubereitet wird.

Auch **Rotbarsch (Goldbarsch, *Sebastes norvegicus*)** enthält etwa 3 % Fett und wird manchmal geräuchert. Er lebt in tiefen Gewässern, wird hier aber von dem mit ihm verwandten, heller gefärbten Tiefenbarsch noch übertroffen, der Meerestiefen von 500 Metern und mehr liebt.

Ausgesprochene Fettfische sind **Hering (*Clupeidae*)** und **Makrele (*Scomber scombrus*)** mit 18 % bzw. 12 % Fett. Die Fettgehalte unterliegen allerdings weiten Streuungen und hängen vor allem vom Alter des Fisches sowie der Jahreszeit ab. Das Fett dieser Fische ist wegen seines Gehaltes an **ω -3-Fettsäuren** neuerdings besonders interessant geworden (► Abschn. 6.1). Daneben sollen aber auch die hervorragenden Eigenschaften dieser beiden Fischarten als Speisefisch hervorgehoben werden. Vor allem der Hering lässt sich in vielen Varianten verarbeiten: frisch als „**Grüner Hering**“ zum Braten oder mariniert als **Bismarck-Hering** bzw. **Rollmops**, gesalzen als **Salz-** bzw. **Matjeshering** oder geräuchert als **Bückling**. **Sprotten** sind übrigens mit dem Hering verwandt (Familie *Clupeidae*), ebenso wie die an Europas Westküsten vorkommenden **Sardinen** (Pilchard). Die im Mittelmeer gefangenen **Sardellen** gehören dagegen einer anderen Familie an (*Engraulis encrasicolus*). Doraden, auch als Goldbrassen bezeichnet (*Sparus aurata*), sind im Mittelmeer beheimatet, werden aber zunehmend auch in Aquakultur gezüchtet.

Von besonderer Wertschätzung sind auch **Thunfisch** (*Thunnus*), der normalerweise wärmere Gewässer bevorzugt, sowie **Katfisch** (Seewolf, aus der Familie *Anarhichadidae*), der nach Räuchern als Steinbeißer gehandelt wird. Beide werden zu den Fettfischen gezählt. **Dornhai (*Squalus acanthias*)** wird nur in verarbeiteter Form angeboten: die Rückenmuskulatur als Seeaal, die Bauchlappen nach Räuchern als **Schillerlocken** in den Handel gebracht. Diese Handelsbezeichnungen sollten möglicherweise in früheren Zeiten das abschreckende Wort Haifisch umgehen. Inzwischen werden **Haifischsteaks** angeboten. Sie enthalten ebenso wie der Muskel des **Rochens (*Batoidea*)** Harnstoff und Ammoniak. Letzteres wird bei kräftigem Braten freigesetzt bzw. muss sogar ausgebraten werden, da das Fleisch sonst nach Ammoniak schmeckt.

Besonders schmackhaft ist auch **Seeteufel (*Lophius piscatorius*)**, der im Handel häufig als Forellenstör angeboten wird.

Einer der edelsten Fische ist **Lachs** (Familie *Salmonidae*). Da er in Süßwasser laicht, wird er oft den Süßwasserfischen zugeordnet. Er wandert dann aber nach 1–2 Jahren als kleiner Junglachs ins Meer, von wo er nach etwa 4 Jahren nach Erreichen der Geschlechtsreife wieder ins Süßwasser zum Laichen zurückkehrt. Er kehrt dann übrigens an den Ort seiner Jugend wieder zurück, wobei ihm spezielle Sensoren, die die Mineralstoff-Zusammensetzung der Gewässer registrieren, helfen. Große Lachse erreichen Gewichte bis 30 kg, sie enthalten dann etwa 15 % Fett. Lachs wird zunehmend gezüchtet. Schon früher wurde bei geschlechtsreifen Tieren Rogen und Milch abgestreift und durch Vereinigen beider in Warmwasser die Befruchtung herbeigeführt. Heute werden in Norwegen und Schottland die herangezüchteten Jungfische in Netzkäfige (Aquakultur) gebracht, die an geeigneten Stellen im Meer verankert werden. Durch Fütterung mit Trockenkraftfutter aus Fischmehl, Fischöl, Weizenkleie, Vitaminen und Mineralstoffen erreichen die Tiere in etwa 2 Jahren Gewichte von 2–4 kg. Da sie sich nicht wie die Wildlachse von Planktonkrebsen ernähren können und daher ihr Muskelfleisch zu blass ist, wird einige Wochen vor dem Schlachten **Canthaxanthin** oder **Astaxanthin** (► Abschn. 10.10 und 16.5.5) zum Futter zugegeben. Auch Forellen wurden schon auf diese Weise in der Ostsee großgezogen. Durch Canthaxanthin-Gaben lässt sich auch hier der Muskel *in vivo* lachsrot färben. Neuerdings wird vermutet, dass zu große Mengen an Canthaxanthin im

Futter (und damit im Fischmuskel) beim Konsumenten zu Sehstörungen führen können. Die Farbstoffkonzentrationen im Futter wurden reduziert, weshalb nun der Fischmuskel weniger intensiv gefärbt erscheint.

Lachs – wichtige Zubereitungsformen

Räucherlachs. Filetierter Lachs wird gesalzen (evtl. auch durch Injektion flüssiggesalzen) und dann im Räucherofen zwischen 20 und 30 °C beispielsweise über Buchenholzrauch kalt geräuchert. Wird pur oder gewürzt mit z. B. Pfeffer, Senfkörnern angeboten. Meist in dünne Scheiben aufgeschnitten serviert.

Stremellachs. Räucherlachs, der jedoch bei mehr als 60 °C heißgeräuchert und in geschnittenen Streifen, pur oder gewürzt angeboten. Die Bezeichnung Stremel kommt aus dem mittelniederdeutschen und bedeutet (lange) Streifen.

Graved Lachs. Filetierter Lachs wird gebeizt mit Beize aus Salz, Zucker, Kräutern und Gewürzen und in Kühlhäusern unter leichtem Druck gereift. Graved Lachs wird nicht geräuchert. Dieses Konservierungsverfahren kommt ursprünglich aus Skandinavien, übersetzt bedeutet es „vergrabener Lachs“, da er zum Reifen in der Beize in kühler Erde vergraben und mit Steinen beschwert wurde. Meist in dünnen Scheiben aufgeschnitten und mit süßlicher Senf-Dill-Soße serviert.

Lachsersatz

Seelachs (Köhler) oder **Alaska-Seelachs** (Pazifischer Pollack) gehören nicht zur Familie der Lachse sondern zu den Dorschen. Das Fleisch ist fettarm und hellfarben und wird daher meist rot gefärbt. Die Scheiben oder Schnitzel der filetierten Fische werden kaltgeräuchert oder mit Raucharoma versetzt und in Öl eingelegt.

16.5.3 Süßwasserfische

Die größte Bedeutung als **Zuchtfisch** haben in Deutschland Aal, Karpfen und Forelle.

Aal (*Anguilla*, *Anguillidae*) laicht im Sargasso-Meer. Von dort kommen die etwa 10 cm langen, durchsichtigen „Glasaale“ mit dem Golfstrom nach Europa. Ihre Pigmentierung bildet sich erst nach Eindringen in die Flüsse aus. Unterschieden wird bei den Aalen zwischen den räuberisch lebenden Breitkopf- und den Würmer, Schnecken und Insektenlarven bevorzugenden Spitzkopfaalen. Letztere können bis zu 25 % Fett enthalten; sie werden qualitativ besser eingestuft und vorwiegend zu Räucherfisch verarbeitet. Dadurch, dass Aale vorwiegend auf dem Grund der Flüsse leben, werden sie besonders leicht durch Umweltgifte in Wasser und Schlamm kontaminiert.

Forellen (*Salmo trutta*) werden heute meistens in Teichen gezüchtet, durch die fließende Gewässer geleitet werden. Der Muskel der Forelle enthält etwa 2 % Fett. Vor allem Regenbogenforellen eignen sich gut zur Aufzucht in Teichen.

Karpfen (*Cyprinus carpio*) bevorzugen stehende Gewässer. Nach der Anzucht werden sie in speziellen Teichen ausgesetzt, wo sie dann nach 3–4 Jahren Gewichte von 2–4 kg erreichen. Die so gezüchteten Spiegelkarpfen besitzen nur wenige Schuppen, während der in Seen lebende

Wildkarpfen vollständig beschuppt ist. Karpfen enthalten etwa 7 % Fett (abhängig von der Größe).

Schleie (*Tinca tinca*) ist ein Magerfisch, der neben Karpfen aufgezogen wird. Ausgesprochene Magerfische sind **Weißfische** (Brasse, Plötze, Güster), der Hecht sowie Barsche, von denen der Zander zu den Edelfischen gerechnet wird.

16.5.4 Fischkrankheiten und Parasiten

Ebenso wie Schweine und Rinder können auch Fische Parasiten enthalten und ebenso müssen sie bei Massentierhaltung gegen Krankheiten geschützt werden. Zum Beispiel können Karpfen durch Antibiotika-Gaben vor Erkrankung an Bauchwassersucht geschützt werden. Wie schon erwähnt, können Forellen vor Ektoparasiten durch Malachitgrün geschützt werden, dessen Rückstände in Gräten und Muskeln nachweisbar sind.

Parasiten in Fisch sind meistens **Nematoden** (Würmer). So enthalten Weißfische manchmal den Riesenwurm (*Ligula intestinalis*), der im Darm von Wasservögeln geschlechtsreif wird und in den Fischen Längen bis 75 cm erreicht. Im Menschen sind diese Würmer harmlos.

Auch Seefische können von Parasiten befallen sein. *Anisakis simplex*, der „Heringswurm“, wird 15–30 mm groß. Der Endwirt, in dem er die Geschlechtsreife erlangt, ist der Wal. *Pseudoterranova decipiens* wird im Fisch bis 5 cm lang. Seine Endwirte sind Robben. Zwischenwirte für beide Arten sind *Crustaceen* und Fische. Humaninfektionen sind äußerst selten und kommen vor allem im nordpazifischen Raum vor, wo mehr roher Fisch gegessen wird. Dabei bohren sich diese Larven in Magen- und Darmwand, wo sie Entzündungen hervorrufen können.

Wahrscheinlich durch die durch das Artenschutzabkommen begünstigte, stärkere Vermehrung der Robben hat in den letzten Jahren die Verbreitung solcher **Nematodenlarven** in Fisch stark zugenommen. Sie wurden am meisten bei nicht ausgenommenem Fisch entdeckt, und zwar vorwiegend im Bereich der Bauchlappen. Dabei wurden in Heringen ausschließlich *Anisakis*-Larven, bei Stint und Aal nur *Pseudoterranova* nachgewiesen, während beide in Köhler, Kabeljau, Rotbarsch, Leng, Blauleng, Lumb, Schwarzem Heilbutt und Seeteufel gefunden wurden.

Die genannten Nematodenlarven werden durch folgende Behandlungen sicher abgetötet:

- Tiefgefrieren auf –18 °C für mindestens 24 h
- Erhitzen auf mindestens 70 °C
- Zehntägige Salzbehandlung mit mindestens 20 % Kochsalz im Fischmuskel; 35-tägige Aufbewahrung in Marinaden von mindestens 7 % Essigsäure und 14 % Kochsalz (obwohl die Salzgarung der Fische schon nach 8–10 Tagen erreicht ist)

Fischfilets werden auf speziellen Leuchttischen auf das Vorkommen von Nematodenlarven untersucht.

16.5.5 Krebstiere

„**Krabben**“ ist eine Handelsbezeichnung für die in unseren Wattenmeeren vorkommenden **Nordsee-Garnelen** (*Crangon crangon*), die mit Grundnetzen gefangen und schon auf See abgekocht werden. Dabei erhalten sie die braunrote Farbe. Ihre Haltbarkeit ist sehr begrenzt, weshalb sie unter Anwendung von Kühlketten transportiert und gehandelt werden. Die Königskrabbe ist

eine Tiefseegarnele, die etwa doppelt so groß ist und in nördlichen Gewässern gefangen wird. Sie wird vor allem in Norwegen und Dänemark bevorzugt.

Hummer (*Homarus*) kommen in den verschiedensten Meeren vor, so häufig in Großbritannien und Norwegen, vor allem aber an der US-amerikanischen Ostküste (Bundesstaaten Maine und New Hampshire) und in Kanada. Sie werden vielfach gezüchtet und dann in speziellen Hummerkästen im Meer ausgesetzt. Hummer fallen durch ihre kräftigen Scheren am ersten Paar der Brustfüße auf. Das in den Scheren enthaltene Fleisch ist am zartesten.

Langusten (*Palinuridae*) fehlen diese Scheren. Der Geschmack ihres Fleisches ist mit dem des Hummers vergleichbar.

Die Schalen von Hummer und Garnele färben sich beim Kochen rot. Auslöser ist das in den Panzern enthaltene Chromoprotein **Ovoverdin**, das aus **Astaxanthin** und Protein als Crustacyanin-Komplex besteht. Beim Kochen wird der braungüne Komplex zerstört und das rote Astaxanthin in Freiheit gesetzt.

16.5.6 Krabben

Krabben (*Brachyura*) sind Kurzschwanz-Krebse. Die bekannteste ist die Kamtschatka-Krabbe, die bis zu 6 kg schwer wird. Die Steinkrabbe aus Alaska wird als „Kingcrab“ gehandelt. Auch die Seespinnen gehören zu den Krabben. Alle sind ausgesprochen wohlschmeckend.

16.5.7 Weichtiere

Hierzu gehören Muscheln, Austern und Tintenfische.

Miesmuscheln (Pfahlmuscheln, *Mytilus*) klammern sich mit Hilfe ihrer Byssus-Fäden an Pfählen und Gegenständen im Meer fest. Sie werden nach dem Ablösen lebend versandt. Tote Muscheln sind daran erkennbar, dass ihre Schalen geöffnet sind. Dagegen öffnen lebende Muscheln ihre Schalen erst beim Kochen.

Austern (*Ostreidae*) sind Edelmuscheln, die meist lebend verzehrt werden. Sie werden vor allem in der Bretagne gezüchtet, kommen heute aber auch aus England, Schottland, Irland, Island und den Niederlanden. Größter Austernproduzent ist inzwischen aber die Volksrepublik China. Selbst in Schleswig-Holstein werden sie gezüchtet: Dazu werden die Jungaustern mittels Schnellbinder an Baustahlgewebe befestigt und dieses an geeigneten Stellen ins Meer gehängt. Austern erfordern äußerste Hygiene. Die weltweit wirtschaftlich wichtigste Austernart ist die Pazifische Felsenauster (*Crassostrea gigas*). Über die Gefahr von **Saxitoxin**-Vergiftungen ► Abschn. 11.3.

Tintenfische (*Coleoidea* oder *Dibranchiata*) sind höher entwickelte Weichtiere und besitzen bereits ein Zentralnervensystem. Unter den vielen Arten sind die **Kalmare** (*Teuthida*) am bekanntesten, die vor allem in den Mittelmeerländern genossen werden.

16.6 Fischerzeugnisse

16.6.1 Frischfische

Unter Frischfischen werden Fische verstanden, die nach dem Fang unbehandelt bleiben oder nur gereinigt, ausgenommen, zerteilt oder so gekühlt werden, dass das Gewebe nicht gefriert.

16.6.2 Trockenfische

Stockfisch und **Klippfisch** sind luftgetrocknete Magerfische (Kabeljau, Seelachs, Schellfisch). Der Fisch wird ausgenommen, längs halbiert, gesalzen und in mehreren Stufen getrocknet. Seinen Namen verdankt der Klippfisch der Tatsache, dass er früher an den Felsenklippen getrocknet wurde. In Spanien wird es als Bacalao bzw. Bacalhan bezeichnet.

16.6.3 Salzfische

Kochsalz entzieht dem Muskel osmotisch Wasser, wobei das Protein gerinnt und eine zusätzliche Aromabildung durch enzymatische Reifung eintritt. Salzfische sind außerordentlich anfällig gegen Oxidation. Neben „hartgesalzenen“ Salzheringen gibt es als besonderes Qualitätsprodukt Matjesheringe, die mit 8–10 % Salz oder 16%igem Salzwasser behandelt werden. Als „**Matjes**“ werden fette, sehr zarte Heringe vor der ersten Reifung (d. h. ohne Gonaden) bezeichnet. Auch Lachse werden gesalzen; veredelt werden sie indes durch anschließende Räucherung (siehe unten).

Anchosen sind Fischerzeugnisse nach Art der „Schwedenhappen“. Zu ihrer Herstellung werden Heringe oder Sprotten unausgenommen in eine Mischung aus Zucker, Salz und Gewürzen unterhalb 5 °C etwa ein Jahr lang eingelegt. Anschließend wird entgrätet, ausgenommen und weiterverarbeitet.

16.6.4 Marinaden

Unterschieden wird zwischen Kalt-, Brat- und Kochmarinaden. Grundsätzlich sind Marinaden Fischzubereitungen, die unter Zusatz von Salz, organischen Genusssäuren und ggf. mit besonderen Tunken und Soßen angesetzt werden.

Der Typ der **Kaltmarinade** wird durch den Bismarck-Hering repräsentiert, zu dessen Herstellung frische Heringe in Essig- und Milchsäure enthaltende Garbäder bis zur Gare eingelegt werden.

Bratmarinaden werden in ähnlicher Weise aus gebratenen Fischen zubereitet.

Zur Herstellung von **Kochmarinaden** werden frische, vorgesalzene oder anderweitig vorbereitete Fische gekocht oder gedämpft und in Tunken oder spezielle Aufgüsse eingelegt. Marinaden werden sowohl als **Vollkonserven** – in Dosen verpackt und im Autoklaven sterilisiert, als auch als **Präserven** – z. B. in Gläsern eingelegt, gehandelt. Letzteren fehlt die intensive Sterilisation; sie sind zum „alsbaldigen Verbrauch bestimmt“.

16.6.5 Räucherfisch

Heringe, Makrelen, Aale, Steinbeißer u. a. werden mit Heißrauch geräuchert und dabei gleichzeitig gegart. Dabei nehmen die Fische die typische gelbbraune Räucherfarbe an. Die Haltbarkeit dieser Fische ist begrenzt.

Kaltgeräuchert wird Lachs, dessen Protein durch Salzen zunächst denaturiert worden war. Er wird meist durch Einlegen in Wasser leicht entsalzt, an der Luft getrocknet und 2–4 Tage bei 18–25 °C geräuchert. **Lachsersatz** wird aus Köhler hergestellt, der zur Erzielung der roten Farbe künstlich gefärbt wird (s. Kasten Lachsersatz in ► Abschn. 16.5.2).

■ Tab. 16.3 Gewichtsklassen bei Hühnereiern

Gewichtsklasse	Beschreibung	Gewicht (in g)
S	Klein	< 53
M	Normal	53–63
L	Groß	63–73
XL	Sehr groß	> 73

16.6.6 Surimi

Surimi ist eine feste Masse aus zerkleinertem Fisch. Dazu wird zerkleinertes mit Wasser gewaschenes Fischmuskelfleisch ohne Faserstrukturen (evtl. auch Krill) unter Verwendung von Bindemitteln (Stärke, Protein, Öl), Zucker, Salz, Aromastoffen unter Zuhilfenahme von Wärme verfestigt. Je nach Verwendungszweck werden die Produkte geformt („Surimi-Sticks“, „Shrimps-Imitat“) und gefärbt. Zur Vermeidung von Verwechslungen ist eine ausreichende Kennzeichnung erforderlich.

16.6.7 Kaviar

Kaviar ist der **Rogen** von Störarten (*Acipenseridae*), der als mildgesalzenes Produkt („Malossol“) mit etwa 3 % Kochsalz eingelegt wird. Roter Ketakaviar wird ebenso aus Lachsrogen hergestellt.

Kaviarersatz stammt vom Seehasen (*Cyclopterus lumpus*), dessen Rogen in Säure eingelegt, gesalzen, gewürzt und schwarz gefärbt wird.

16.7 Eier

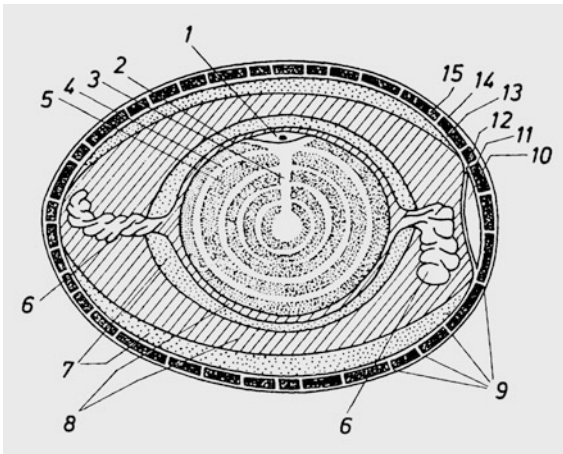
16.7.1 Einführung

Unter Eiern werden grundsätzlich **Hühnereier**, d. h. das Ei der Haushenne (*Gallus domesticus*), verstanden, die nach Frischezustand und Gewicht in zwei Güte- und vier Gewichtsklassen eingeteilt werden. Durch die Gewichtsklassen werden Eier von 73 g und darüber bis unter 53 g erfasst (■ Tab. 16.3). Die Güteklasse A tragen Eier, die für den Verkauf an Endverbraucher bestimmt sind. Eier der Güteklasse B weisen dagegen nicht alle Merkmale der Klasse A auf, d. h. sie können beispielsweise verschmutzt sein und dienen zur Weiterverarbeitung z. B. für Kosmetika oder andere industrielle Zwecke. ■ Tabelle 16.4 listet die Ziffern der zugehörigen Haltungsform auf.

■ Abbildung 16.14 zeigt den Aufbau eines Hühnereis. Gewichtsmäßig entfallen auf die Schale etwa 10 %, das Eigelb 33 % und das Eiklar 57 %. Die Schale ist 0,2–0,4 mm dick und je nach Rasse weiß (Leghorn) oder braun (Rotländer) gefärbt. Sie enthält Poren, die für die Entwicklung des Embryos beim Brüten wichtig sind. Die Schale setzt sich aus einem Proteingerüst zusammen, in das Calciumcarbonat und andere Calcium- bzw. Magnesiumsalze eingelagert sind. Nach innen ist die Schale durch die Schalenhaut abgeschlossen. Inmitten des Eiklars, das aus 3 Schichten besteht, hängt der zwiebförmig aufgebaute Dotter an den Hagelschnü-

■ Tab. 16.4 Haltungsformen bei Hühnereiern

Ziffer	Haltungsform
0	Bio-Eier: Freilandhaltung mit Futter aus Ökologischem Anbau
1	Freilandhaltung
2	Bodenhaltung
3	Käfighaltung bzw. Kleingruppenhaltung in Legebatterien



■ Abb. 16.14 Struktureller Aufbau eines Hühnereis (schematische Darstellung). 1 Keimscheibe mit Keimbläschen, 2 Dotttermembran, 3 Latebra, 4 weißer Dotter, 5 gelber Dotter, 6 Hagelschnur, 7 Eiklar, dünnflüssig, 8 Eiklar, zähflüssig, 9 Poren, 10 Luftkammer, 11 Schalenmembran, 12 Eimembran, 13 Schalenhaut, 14 Oberhäutchen, 15 Eischale. (Quelle: Belitz et al. 2008)

ren. An seiner Oberfläche ist die Keimscheibe („Hahnentritt“) sichtbar, die zylinderförmig in den Dotter hineinreicht. Das Eiklar enthält in seiner Mittelschicht Mucinstränge, wodurch es zähflüssig wird.

Über die Zusammensetzung von **Eiklar** und **Eidotter** gibt ■ Tab. 16.5 Auskunft.

„**Vollei**“ entspricht ernährungsphysiologisch optimal den Erfordernissen des Menschen. Seine Konzentration an essenziellen Aminosäuren wird deshalb als Bezugseinheit zur Errechnung der biologischen Wertigkeit anderer Proteine verwendet.

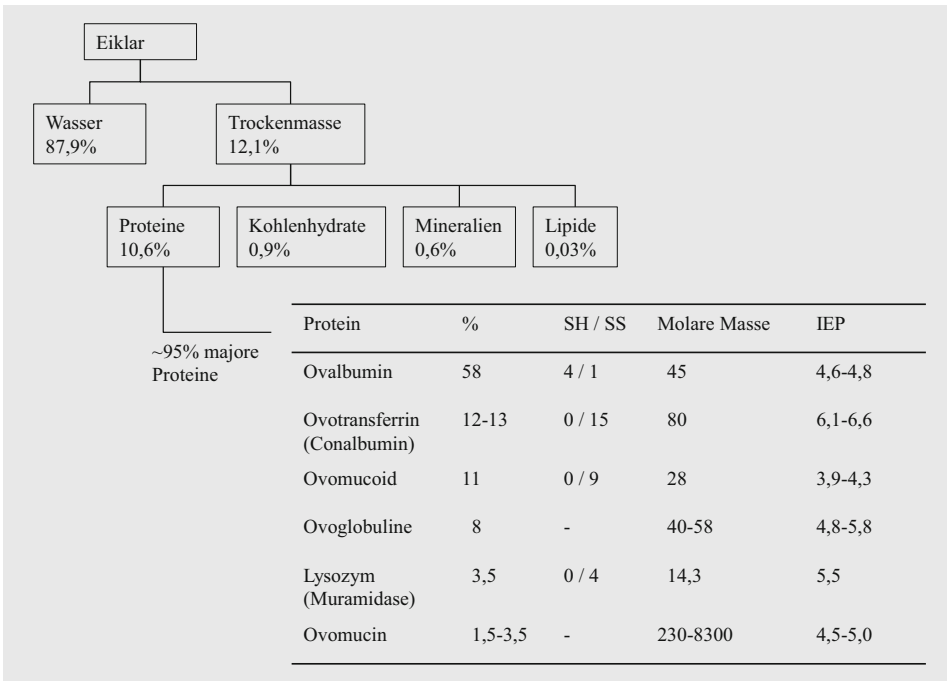
Eiklar ist eine 10%ige Proteinlösung. Es besteht aus zwei relativ dünnflüssigen Schichten, die durch eine Schicht größerer Viskosität voneinander getrennt sind. Von den bisher bekannten acht Proteinen ist das **Ovalbumin** (58 % des Gesamtproteins) zu nennen, das beim Schütteln denaturiert werden kann, wobei seine molare Masse durch Aggregation auf das 2–20fache steigt. Das **Lysozym** (► Abschn. 5.6.3.2 und 7.7.8) wirkt enzymatisch als Mucopolysaccharidase und greift daher Bakterienwände an. **Avidin**, ein Glycoprotein, welches im Hühner-Eiklar etwa 0,05 % ausmacht, bindet das Vitamin Biotin, weshalb der häufige Genuss roher Eier hier zu Mangelerscheinungen führen kann. Eine Übersicht über die strukturellen und chemischen Eigenschaften von Eiklar sind ■ Abb. 16.15 zu entnehmen.

Eidotter besitzt einen zwiebschalenartigen Aufbau und enthält sowohl Lipoproteine, d. h. Proteine, die Lipide gebunden enthalten, als auch Phosphoproteine mit einem Phosphorgehalt von etwa 10 %. Phosphorsäure ist hauptsächlich esterartig an Serin gebunden. Daneben kommt Phosphorsäure vor in **Lecithin**, **Kephalin** und **Sphingomyelin**, die neben **Cholesterin** (etwa 200 mg pro Ei) für die emulgierende Wirkung des Eidotters verantwortlich sein dürften. Die

■ **Tab. 16.5** Zusammensetzung von Eiklar und Eidotter (in %)

	Eiklar	Eidotter
Wasser	87,3	50,0
Protein	11,1	16,1
Fett	0,03	31,9
Kohlenhydrate	0,70	0,30
Mineralstoffe	0,70	1,70

Quelle: Souci et al. (► 2008)



■ **Abb. 16.15** Strukturelle und chemische Eigenschaften von Eiklar. Erläuterungen zur Tabelle: % relativer Gehalt; SH/SS Verhältnis Thiolgruppen/Disulfidbrücken; molare Masse in kDa; IEP Isoelektrischer Punkt; – nicht bekannt (nach Brand und Kulozik 2012)

Farbe des Eidotters rührt in der Hauptsache von **β -Carotin** her. Auch andere Farbstoffe, z. B. Zeaxanthin aus Mais, und auch synthetische, fettlösliche Farbstoffe können – mit der Nahrung verabreicht – im Dotter auftauchen. Das gleiche gilt für Aromastoffe, die nach falscher Fütterung (z. B. mit Raps, Zwiebeln, Fischabfällen) den Geschmack von Eiern negativ beeinflussen.

Neuerdings gibt es Verfahren zur Entfernung von Cholesterin aus Flüssigei. Hierzu wird das Sterin mit flüssiger (überkritischer) Kohlensäure, in der es recht gut löslich ist, extrahiert. Geschmackseinbußen treten dabei offensichtlich nicht ein.

16.7.2 Konservierung von Eiern

Da Eier nur begrenzt haltbar sind, wurde schon in früheren Zeiten über Wege zu ihrer Konservierung nachgedacht. Die keimhemmenden Eigenschaften der Eierschale nehmen nämlich im Laufe der Zeit ab, so dass hauptsächlich solche Verfahren angewendet werden, die ihrer nachträglichen Abdichtung dienen können. Dies geschieht z. B. durch Tauchen in kochendes Wasser oder kochendes Öl (Thermostabilisierung) oder in Milchsäure- und Detergentien-Lösungen. Gewisse Schutzwirkungen werden auch durch Abdichtung der Schale mit Speck oder Talkum erreicht. Sehr verbreitet war das Einlegen in Kalkwasser (Kalkeier) oder Wasserglas.

Zur heute hauptsächlich angewandten **Kühlhauslagerung** werden frische, saubere, ungewaschene Eier in Vorkühlkammern langsam abgekühlt und dann schließlich bei 0–1,5 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Haltbarkeit beträgt dann 6–8 Monate.

16.7.3 Eiprodukte

Zur Gewinnung von Eiprodukten dürfen nur saubere, trockene und hygienisch einwandfreie Eier verwendet werden. ■ Abbildung 16.16 zeigt schematisch die Herstellung von Eiprodukten.

Sechzig Prozent der Welt-Eiproduktion werden heute zu **Gefriererei** verarbeitet. Hierzu wird entweder der homogenisierte Ei-Inhalt („Gefrier-Vollei“) oder Eiklar und Eigelb getrennt, mittels Plattenerhitzern pasteurisiert und anschließend bei –25 °C aufbewahrt. Diese Verfahren lassen eine Haltbarkeit von etwa einem Jahr erwarten. Um Reaktionen von Glucose mit Aminosäuren auszuschließen (Maillard-Reaktion), wird erstere durch Gärung aus dem Ei entfernt. Ein zweites Verfahren bedient sich des Enzyms Glucoseoxidase, das Glucose zu inaktiver Gluconsäure (► Abschn. 7.3.4) umwandelt. Gleichzeitig wird der im Packstück eingeschlossene Sauerstoff verbraucht. Gefriererei wird hauptsächlich in Konditoreien und zur Mayonnaise-Fabrikation verwendet.

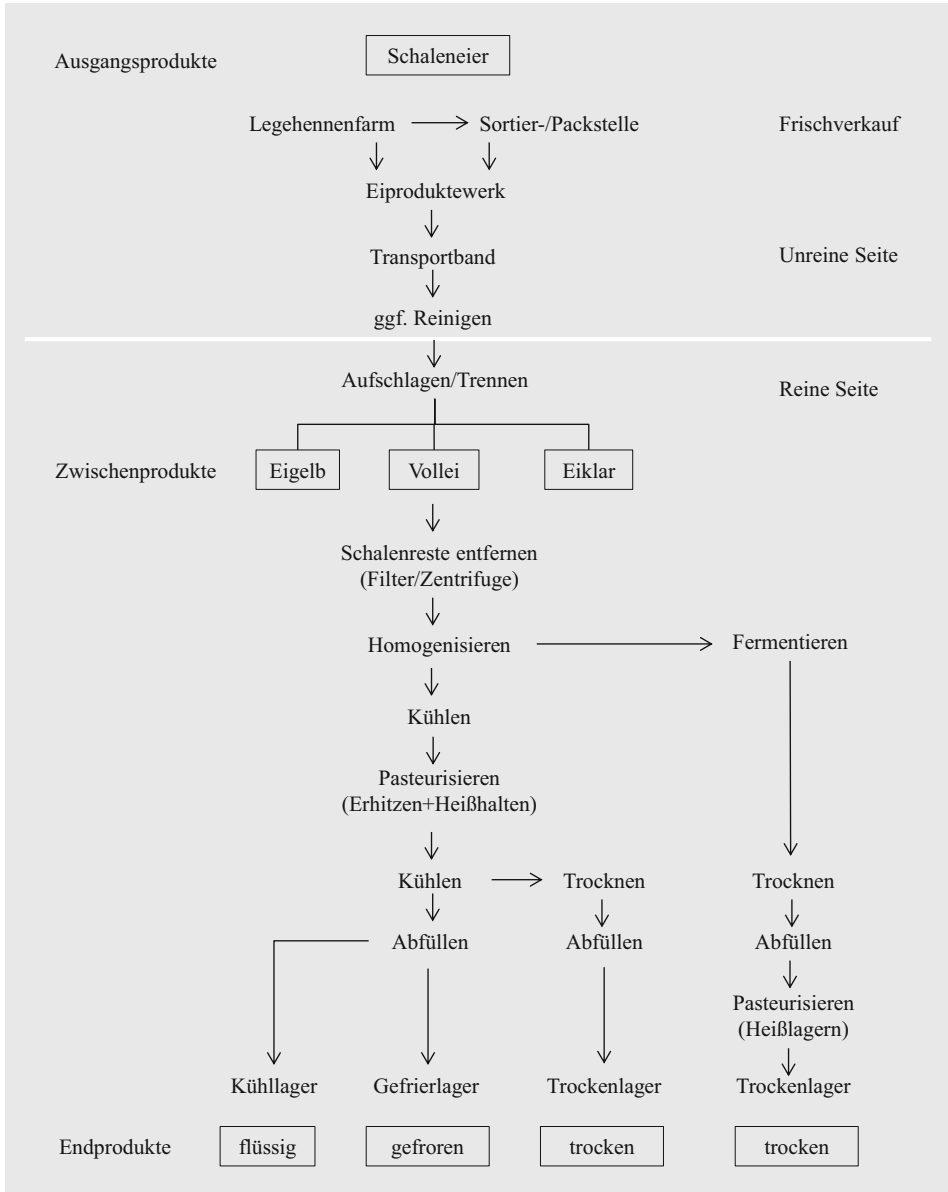
Flüssigei wird in speziell dazu eingerichteten Betrieben hergestellt. Die angelieferten Eier werden aufgeschlagen, ihr Inhalt homogenisiert und pasteurisiert.

Zur Prüfung auf angebrütete Eier dient als Leitsubstanz **β -Hydroxybuttersäure**, die außerhalb des Embryos angereichert wird. Als Indikator auf mikrobiellen Verderb dient Bernstein-säure, die erst dann in größeren Konzentrationen im Ei auftritt, wenn dieses schon verdorben ist.

Große Mengen Eier werden auch zu **Trockenei** verarbeitet. Hierzu wird die homogenisierte Masse schwach angesäuert, mit NaHCO_3 auf pH 7 eingestellt und der Sprühtrocknung unterworfen. Auch hier kann auf die schon genannten Methoden zur Vermeidung nicht-enzymatischer Bräunungsreaktionen zurückgegriffen werden. Ein Kilogramm Trockenvollei entspricht etwa 80 Eiern.

Zur Prüfung auf Verdorbenheit wird im Durchlicht die Größe der Luftkammer gemessen oder geprüft, ob die Eier in 10%iger Kochsalzlösung aufschwimmen. Im Lichttest sind auch angebrütete Eier (entwickelter Embryo) oder Schimmelfleckeier zu erkennen. Fäulnis zeigt sich durch Veränderungen des Ei-Inhaltes, die meist von Schwefelwasserstoff-Bildung oder Entwicklung eines Geruchs nach Heringslake begleitet sind. Ein zerfließender Dotter sowie dünnflüssiges Eiweiß zeigen an, dass das Ei nicht mehr frisch ist (enzymatischer Abbau u. a. der Mucin-Stränge).

Enteneier sind weniger als Hühnereier gegen das Eindringen von Mikroorganismen (z. B. Salmonellen) geschützt. Sie dürfen deshalb nicht in rohem Zustand verarbeitet werden und müssen mit der Aufschrift „Entenei! 10 Min kochen!“ versehen sein.



■ **Abb. 16.16** Schema zur Herstellung von Eiprodukten. (Quelle: Stenzel 2010)

Aber auch Hühnereier können unerwünschte Keime enthalten. In äußerlich frischen Eiern wurden Keime der Gattung *Salmonella enteritis* entdeckt, die offensichtlich von den Eierstöcken der Tiere stammten. Die Anzahl der Keime war zwar noch nicht gefährlich, bei längerem Stehen bei Raumtemperatur vermehrten sich diese indes und führten zu schweren Vergiftungen. Daher sind die Eier seit einiger Zeit abgestempelt, woraus das Legedatum hervorgehen soll.

Der **Ei-Gehalt von Lebensmitteln** wird analytisch über ihre Konzentrationen an **Cholesterin** und alkohollöslicher Phosphorsäure (z. B. als **Lecithin** gebunden) erfasst.

16.8 Milch

16.8.1 Einführung

Milch ist das durch ein- oder mehrmaliges Melken gewonnene Erzeugnis der normalen Eutersekretion von zur Milcherzeugung gehaltenen Tierarten. Als „Milch“ darf nur Milch von Kühen bezeichnet werden. Milch anderer Säugetiere muss kenntlich gemacht werden (z. B. Ziegenmilch).

Kühe werden mit 2–3 Jahren „milchend“, die Laktationsperiode nach dem Kalben beträgt 270–300 Tage; es gibt aber auch Tiere, die mehrere Jahre ohne erneutes Kalben Milch geben. Die Milchleistung einer Kuh liegt täglich bei etwa 15–20 Liter, ihre maximale Leistung erreicht sie im Alter von etwa 10 Jahren.

Milch wird in den Milchdrüsen des **Euters** gebildet, wohin ihre Ausgangsstoffe (z. B. Glucose, Aminosäuren) mit dem Blut transportiert werden. Die in Epithelzellen gebildete Milch sammelt sich in **Alveolen**, bei höherem Milchdruck gelangen aber nur noch Milchzucker (Lactose), Mineralstoffe und Vitamine nach Passieren einer semipermeablen Wand dorthin, während Protein und Fett zurückgehalten werden. Beim „Anrüsten“ des Euters mit einem warmen Lappen und leichtem Anstoßen als Imitation eines saugwilligen Kalbes werden in der Kuh Reflexe erzeugt, die über den Hypophysen-Hinterlappen zur Ausschüttung von Oxytocin (von griech. *okytokos*: schnellgebärend) führen, eines aus neun Aminosäuren bestehenden Cyclopeptids, das zu den Neurohormonen gehört und kontraktionsauslösend auf die glatte Muskulatur der Milchdrüse wirkt. Der dadurch bewirkte Milchfluss erniedrigt den Milchdruck in den Alveolen, wodurch nun auch Fett und Protein aus den Epithelzellen abgegeben werden können. Dieser Vorgang erklärt, warum sich die Zusammensetzung der Milch während des Melkvorganges ändert. Das ausgeschüttete Oxytocin reicht für etwa 10 min, dann sollte der Melkvorgang beendet sein.

Die erste Milch nach dem Kalben, die **Kolostralmilch**, ist von gelbrötlicher Farbe und darf nicht in den Handel gebracht werden. Bei allen späteren Melkvorgängen werden die ersten Milchstrahlen getrennt aufgefangen, da sie möglicherweise stark infiziert sind, und auf evtl. Klumpenbildung oder auf Eiter kontrolliert. Während das Kalb mit einem Unterdruck bis 550 mm Hg-Säule saugt, arbeitet der Melker mit einem Überdruck bis 900 mm. Einreiben der Hände mit einer bakteriziden Spezialvaseline und vor allem Geschicklichkeit verhindern Verletzungen des Euters. Melkmaschinen arbeiten mit Über- und Unterdruck in regelmäßigem Takt.

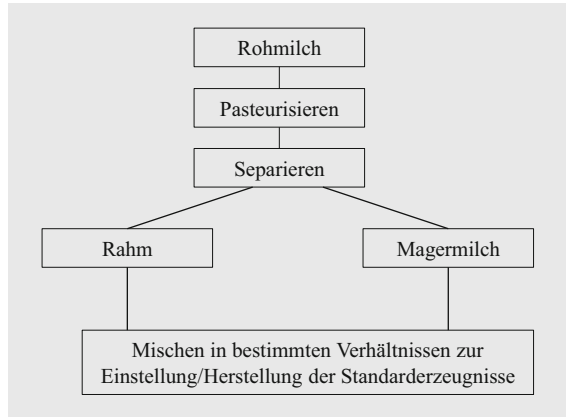
Die gewonnene Milch ist kühl und dunkel aufzubewahren, um die Teilungsrate der Keime niedrig zu halten. Berührung mit kupferhaltigen Gegenständen ist zu vermeiden, da schon Spuren von Kupfer und auch Sonnenlicht zur Bildung von **Methional** führen („Sonnengeschmack“, ■ Abb. 16.17). Die Milch wird in Molkereien gesammelt, nach Einstellen des Fettgehaltes pasteurisiert und als Trinkmilch in den Handel abgegeben.

Eine Übersicht über die generelle Milchverarbeitung gibt ■ Abb. 16.18. ■ Abb. 16.19 zeigt schematisch die Herstellung von Milch und Milchprodukten.

Magermilch (international auch als Milchserum bezeichnet) ist der Rohstoff zur Herstellung von spezifischen Milcherzeugnissen sehr begehrt. Zur Mikrofiltration (MF) wird Magermilch verwendet, da Vollmilch wegen des Fettanteils ungeeignet ist. Verwendet werden Membranen



■ Abb. 16.17 Methional



■ Abb. 16.18 Übersicht zur Milchverarbeitung

mit einer Porenweite von 0,1 µm, die eine genaue Trennung von Molkenproteinen und Caseinen erlauben (■ Abb. 16.20).

Standardisierte Vollmilch enthält mindestens 3,5 % Fett, teilentrahmte (fettarme) Milch zwischen 1,5 % und 1,8 % Fett. Der Fettgehalt von entrahmter Milch darf 0,3 % nicht überschreiten.

Mit Ausnahme von **Vorzugsmilch**, die unter besonderen Anforderungen erzeugt wird, muss jede für den Handel vorgesehene Milch durch Erhitzen pasteurisiert werden. Wegen zugelassener Pasteurisierungs-Verfahren ► Abschn. 9.2. Vor der Abfüllung wird Milch normalerweise homogenisiert, indem sie bei 150–300 bar durch Homogenisierkegel oder feine Düsen gedrückt wird. Dadurch wird der Durchmesser der Fettkügelchen auf unter 1 µm reduziert, wodurch Aufrahmen, d. h. Abtrennen von MilCHFett, weitgehend vermieden wird.

Als tuberkulös erkennbare Milch ist vom Handel ausgeschlossen.

16.8.2 Chemische Zusammensetzung von Kuhmilch

Milch ist eine „**Fett-in-Wasser**“-Emulsion. Ihre weiße Farbe wird durch Fett- und Proteinkolloide hervorgerufen; nach Entfernung von Fett und Protein schimmert die Molke aufgrund ihres Lactoflavin- und β-Carotingehaltes gelbgrün.

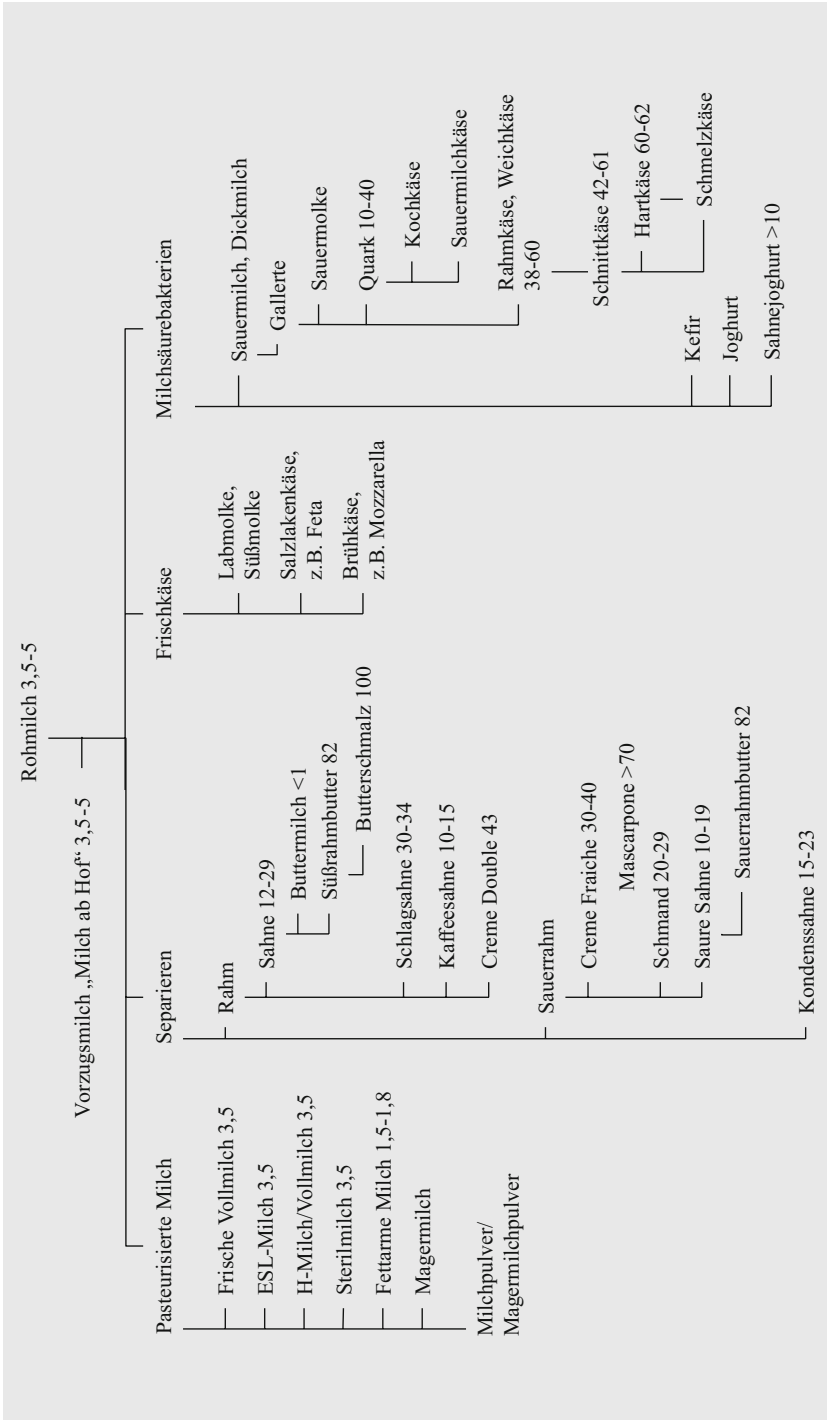
Ihr Geruch ist unspezifisch; der schwach süße Geschmack ist bei Milch kranker Tiere oder nach falscher Fütterung verändert, z. B. nach übermäßiger Gabe von Rübenblättern bitter.

Kuhmilch – Milch des Hausrinds (*Bos primigenius taurus*) – enthält in der Hauptsache:

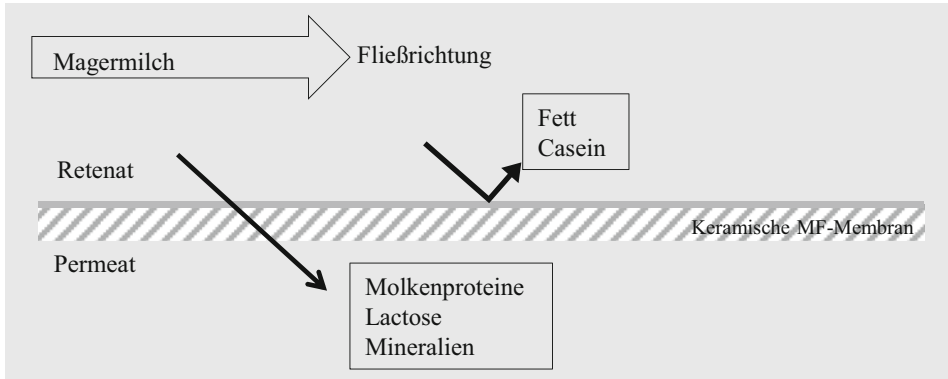
- 3,5 % Fett
- 4,8 % Kohlenhydrate
- 3,4 % Proteine
- 1 % Mineralstoffe
- sowie Vitamine, Enzyme und verschiedene andere stickstoffhaltige Substanzen

Fett. Fettgehalt und -zusammensetzung variieren nach Rasse und Jahreszeit. So liefert Hochlandvieh weniger, aber fettreichere Milch, während Niederlandvieh größere Mengen einer fettärmeren Milch gibt. In der Norm werden indes 3,5 % überschritten, Höchstgehalte liegen bei etwa 5 %.

In MilCHFett wurden über 400 Fettsäuren nachgewiesen. Die mengenmäßig wichtigsten sind Öl-, Palmitin-, Stearin- und Myristinsäure. Gegenüber anderen Fetten zeichnet sich MilCHFett



■ **Abb. 16.19** Übersicht zur Herstellung von Milch und Milchprodukten. Erläuterung: Die Zahlen geben den Fettgehalt in % an. (Quelle: wikipedia.org/wiki/Milcherzeugung; 27.02.2014)



■ **Abb. 16.20** Mikrofiltration von Magermilch zur Erzeugung von Retenat und Permeat. (Quelle: Herbertz et al. 2006)

dadurch aus, dass es als einziges Speisefett **Buttersäure** (etwa 3,5 %) enthält. Weitere kurz- bzw. mittelkettige Fettsäuren (MCF) sind Capron- und Caprylsäure. Die Fettsäurezusammensetzung variiert jahreszeitlich etwas, besonders betroffen sind hiervon die C16- und C18-Säuren. Das Fettsäurespektrum des MilCHFetts ist atypisch. So können in MilCHFett über 1 % methylverzweigte Fettsäuren (z. B. 15-Methylhexadecansäure) sowie etwa 2 % trans-ungesättigte Fettsäuren (z. B. 11-trans-Octadecensäure, Vaccensäure) nachgewiesen werden. In geringen Mengen sind auch Fettsäuren mit ungeraden C-Zahlen, z. B. C15-, C17- und C19-Fettsäuren enthalten. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindungen im Pansenmagen der Kuh durch Bakterien gebildet werden.

Fett liegt in Milch in Form 1–22 µm dicker Tröpfchen vor, die umgeben sind von Phospholipiden sowie etwas Cholesterin und β -Carotin; nach außen sind sie von einer Euglobulin-Schicht abgeschlossen. Letztere scheint ihre Aggregation zu größeren Trauben zu unterstützen, wodurch sich ihr effektiver Radius vergrößert und damit das Aufrahmen bewirkt. ■ **Tabelle 16.6** zeigt in einer Zusammenstellung die Gesamtlipide der Milch.

Proteine. Die Protein-Fraktion enthält 76–86 % Casein und 14–24 % Molkenprotein. Da ihre isoelektrischen Punkte im Sauren liegen, sind sie in der neutralen Milch dementsprechend dissoziiert. Casein, das über Serin Phosphorsäure gebunden enthält, kann durch Elektrophorese hauptsächlich in drei Fraktionen aufgetrennt werden. Diese sind unter Einbeziehung von Calciumkomplexen aneinander gebunden. Beim Ansäuern fällt unter Calcium-Abscheidung Säurecasein aus. Durch Behandlung von Milch mit **Labenzym (Rennin)**, das aus dem Labmagen säugender Kälber gewonnen wird und eine Protease darstellt, wird die κ -Fraktion unter Umwandlung zu para- κ -Casein gespalten, wodurch der Komplex zerstört wird und Casein ausfällt. Auch Pepsin zeigt diese Wirkung und kann daher Lab zumindest teilweise ersetzen.

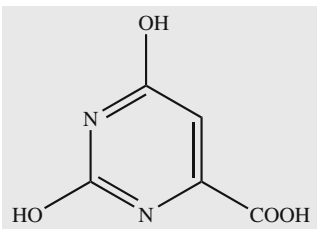
In der Molke verbleibt noch das durch Hitze koagulierbare Molkenprotein, das sich aus Albuminen und Globulinen zusammensetzt. Unter ihnen befinden sich auch Blutserum-Albumin und Immunglobuline aus dem Blut der Kuh. Ungeklärt ist bisher, inwieweit sie im Euter verändert worden sind.

Kohlenhydrate. Milch enthält 4,8 % **Lactose** (Milchzucker). Diese liegt sowohl in der α - als auch β -Form vor. Lactose kann relativ leicht aus Molke isoliert werden. Sie wird zur Herstellung von Kindernährmitteln, als Trägersubstanz von Tabletten und Nährsubstrat bei der Penicillin-Herstellung verwendet. Bei Eutererkrankungen ist der Milchzuckergehalt deutlich erniedrigt, dafür steigt die Konzentration an Natriumchlorid an. Als Index für Milch aus kran-

■ **Tab. 16.6** Zusammensetzung der Gesamtlipide von Milch (in %)

Bestandteil	Bereich
Monoglyceride	0,02–0,10
Diglyceride	0,3–1,6
Triglyceride	96–99
Phospholipide	0,2–1,0
Glycosphingolipide	0,01–0,07
Squalen	Spuren
Steroide	0,2–0,4
Wachse	Spuren
Freie Fettsäuren	0,1–0,4

Quelle: Molkentin (2014)



■ **Abb. 16.21** Orotsäure

ken Eutern kann die **Chlorzuckerzahl** angewendet werden. Normal sind Werte von 0,5–1,5; bei Erkrankungen steigt der Wert bis 15 an.

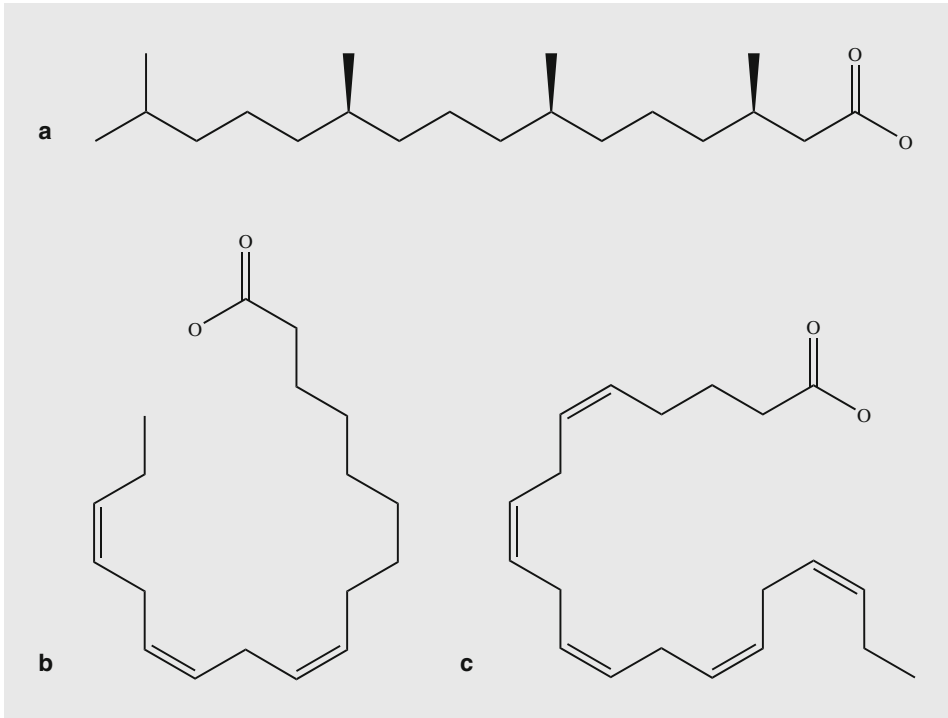
Chlorzuckerzahl
$\text{Chlorzuckerzahl} = \frac{\text{Konzentration an Chlorid}}{\text{Konzentration an Lactose}}$

Mineralstoffe. In Milch kommen – neben zahlreichen Spurenelementen – Calcium-, Kalium- und Natrium-Ionen, die als Citrate, Phosphate und Chloride vorliegen, vor. Eine Kuh setzt über die Milch pro Tag über 40 g Calcium und fast 40 g Phosphor um. Je 20 % davon sind an Casein gebunden.

Vitamine. Neben Vitamin A (in Fett) enthält Milch sämtliche wasserlöslichen Vitamine. Außerdem ist hier die **Orotsäure** zu nennen, die in Mengen von 60–130 mg/L gefunden wird (■ Abb. 16.21). Sie ist ein Wachstumsfaktor für verschiedene Darmbakterien.

Enzyme. Von den zahlreichen in Milch enthaltenen Enzymen seien hier zwei genannt:

- **Alkalische Phosphatase** ist sehr hitzeempfindlich und kann daher als Indikator auf Kurzzeiterhitzung dienen. Als Substrat wird Dinatrium-p-nitrophenylphosphat für die Analyse eingesetzt.
- **Katalase**, normalerweise im Blut enthalten, zeigt in der Milch Eutererkrankungen an.



■ **Abb. 16.22** a Phytansäure, b α-Linolensäure, c Eicosapentaensäure

Milch kann unerwünschte Stoffe enthalten. Aufgrund ihrer Fettlöslichkeit können z. B. bei Belastung des Bodens oder des Tieres Pestizide in der Milch auftreten. Auch Rückstände von Arzneimitteln, die der Kuh verabfolgt wurden, können in der Milch häufig nachgewiesen werden. So bewirken Sulfonamid- und Antibiotika-Behandlungen das Auftauchen dieser Stoffe ebenfalls in der Milch. Derartige Milch ist für Käseerzwecke nicht zugelassen, da sie zu Käsefehlern führen würde.

Biomilch ist Milch von Kühen, die biologisch aufgezogen werden. Um den Verbraucher vor Fälschung und Übervorteilung zu schützen, ist die sichere analytische Zuordnung von biologisch und konventionell erzeugter Milch ein wichtiges Thema. Die Milch von Kühen, die biologisch aufgezogen werden, unterscheidet sich nach neuen Untersuchungen von Milch von Kühen, die konventionell aufgezogen werden, aufgrund des unterschiedlichen Futters im Fettsäureprofil. So gelten die Fettsäuren Phytansäure, α-Linolensäure und Eicosapentaensäure (■ Abb. 16.22) als relevante Marker für biologische Aufzucht, da in diesen Fällen vermehrt Grünfütterung (86 % Silage (Heu, Gras, Klee) und 14 % Trockenfutter (Hafer, Erbsen, Klee); kein Fischmehl) eingesetzt wird (■ Tab. 16.7).

Tab. 16.7 Unterschiede bei Milchproben einer biologisch sowie einer konventionell gehaltenen Kuh. Angegeben sind Mittelwerte mit Standardabweichungen. Gemolken wurde am Morgen

Parameter	Erzeugung	
	Biologisch	Konventionell
Trockenmasse (%)	12,5 ± 1,0	13,6 ± 0,4
Fettgehalt (%)	3,4 ± 1,0	4,1 ± 0,3
Fettgehalt i. T. (%)	26,9 ± 6,6	30,0 ± 2,1
Linolensäure (mg/100 g Fett)	906 ± 86	406 ± 31
Phytansäure (mg/100 g Fett)	314 ± 36	148 ± 13
Eicosapentaensäure (mg/100 g Fett)	109 ± 9	44,5 ± 3,9
Pristansäure (mg/100 g Fett)	36,3 ± 4,1	26,5 ± 2,7

Quelle: Schröder et al. (2011)

Bio

Bio-Lebensmittel sind Lebensmittel, die aus der ökologischen Landwirtschaft entstammen. In der EU ist der Begriff durch die EG-Öko-Verordnung (s. a. ► Abschn. 25.14) gesetzlich definiert. So ist z. B. geregelt, dass Bio-Produkte nicht gentechnisch verändert sein dürfen. Auch der Einsatz konventioneller Pestizide (mangels Alternativen sind aber „Kupfermittel“ unverzichtbar) und Kunstdünger ist nicht erlaubt. Tiere, die zur Gewinnung von Lebensmitteln eingesetzt werden, müssen artgerecht gehalten werden.

Um Bio-Lebensmittel klar von anderen unterscheiden zu können, wurde ein sog. EU-Bio-Siegel eingeführt. Darüber hinaus gibt es auch ein deutsches Bio-Siegel und eine Reihe von speziellen Anbauverbänden mit eigenen Vorgaben und Siegeln (z. B. Demeter®, Bioland®, Naturland®, etc.).

16.9 Andere Milcharten

Wenn von Milch als Lebensmittel gesprochen wird, so wird darunter grundsätzlich Kuhmilch verstanden. Milch anderer Tiere sowie Muttermilch weisen davon große Unterschiede auf. So ist **Schafsmilch** sehr fett- und proteinreich, während die Milch von Esel und Stute recht wenig Fett und Protein enthält. In Tab. 16.8 sind die Zusammensetzungen verschiedener Milcharten aufgelistet.

Muttermilch enthält sehr viel weniger Protein und Mineralstoffe als Kuhmilch, dagegen 40 % mehr Lactose. Im Fettgehalt gibt es kaum Unterschiede zur Kuhmilch, doch ist die Fettsäure-Zusammensetzung insofern anders, als Muttermilch kaum niedere Fettsäuren enthält. Darüber hinaus enthält Muttermilch einige Oligosaccharide, die aus N-Acetylglucosamin, Fucose, Glucose und Galactose aufgebaut sind. Sie bewirken eine ausgesprochene Wachstumsförderung

■ **Tab. 16.8** Zusammensetzung verschiedener Milcharten (in %)

Herkunft	Trocken- masse	Fett	Gesamt- protein	Casein	Molken- protein	Lactose	Asche
Kuh	12,7	3,7	3,4	2,8	0,6	4,8	0,7
Mensch	12,4	3,8	1,0	0,4	0,6	7,0	0,2
Ziege	13,2	4,5	2,9	2,5	0,4	4,1	0,8
Schaf	19,3	7,4	5,5	4,6	0,9	4,8	1,0
Esel	8,5	0,6	1,4	0,7	0,7	6,1	0,4
Stute	11,2	1,9	2,5	1,3	1,2	6,2	0,5

des im Darm von Säuglingen vorkommenden *Lactobacillus bifidus*. Diesen „**Bifidus-Faktoren**“ wird die Überlegenheit der Muttermilch gegenüber Kuhmilch zugeschrieben.

16.10 Milcherzeugnisse

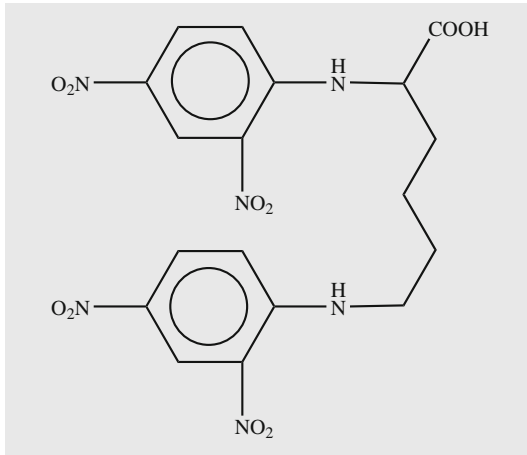
Buttermilch fällt bei der Herstellung von Butter an. Ihr Fettgehalt darf höchstens 1 % betragen.

Sauermilch enthält mindestens 3,5 % Fett. Sie wird durch bakterielle Säuerung von Vollmilch (z. B. *Streptococcus cremoris*, *S. lactis*, *Leuconostoc citrovorum*) hergestellt. Die Säuerung entsteht durch bakterielle Umwandlung von Lactose in **Milchsäure**. Milchsäure ist optisch aktiv. Bei der Vergärung der Lactose durch Bakterien können diese, abhängig von der Spezifität ihrer Enzyme (Lactatdehydrogenase, Lactatracemase), L(+)-Milchsäure, D(–)-Milchsäure bzw. das Racemat bilden. Bei homofermentativer Gärung entsteht nur Milchsäure, während bei heterofermentativer Gärung mehrere Enzymwege zur Verfügung stehen und dadurch mehrere Produkte (z. B. auch Ethanol, Essigsäure, CO₂) gebildet werden.

Sauermilchprodukte enthalten 0,5–1,0 % Gesamtmilchsäure. Da der menschliche Organismus nur L-Lactatdehydrogenase besitzt und D-Milchsäure daher nicht abgebaut wird, ist es das Ziel, in Sauermilchprodukten möglichst viel L(+)-Milchsäure anzubieten. Ihr Gehalt liegt meist bei 80–90 % der Gesamtmilchsäure.

Joghurt. Der Fettgehalt beträgt mindestens 3,5 %, fettarmer Joghurt enthält mindestens 1,5 %, Magermilch-Joghurt höchstens 0,3 % Fett. Joghurt wird aus erhitzter Milch hergestellt, der Joghurt-Bakterien (*S. thermophilus*, *Thermobacterium bulgaricum*) zugesetzt werden. Innerhalb weniger Stunden bildet sich bei 42–45 °C Joghurt als feinflockiger, gallertiger Niederschlag. Joghurt und Sauermilchgetränke werden seit einiger Zeit zusätzlich mit Bifiduskeimen und speziellen Lactobacillen versetzt. Ziel dieser Zugaben von Probiotica ist eine Regulierung des Gleichgewichts im Darm der Konsumenten, womit das Wohlbefinden gesteigert wird. Die zusätzliche Gabe von Inulin bzw. von Oligofructosanen soll das Wachstum der **Bifiduskeime** stimulieren, die die Aktivität einiger toxischer Keime inhibieren, zusätzlich also als Praebiotica wirken (► Kap. 1).

Kefir ist ein leicht schäumendes, wenig Alkohol (ca. 0,5 g/100 g) und CO₂ enthaltendes Getränk aus Milch, dessen Rezept aus Turkistan stammt. Kefir wird durch Impfen von Milch mit Kefir-Kulturen hergestellt. Der Kefir-Bacillus hüllt andere Mikroorganismen ein und lässt dabei dem Blumenkohl ähnliche **Kefirknollen** entstehen.



■ Abb. 16.23 Di-DNP-L-Lysin

Sahne wird aus Milch durch Abscheidung der Fettphase mittels Milchzentrifugen hergestellt. Je nach Fettgehalt wird unterschieden in:

- Kaffeesahne: mindestens 10 % Fett
- Schlagsahne: mindestens 30 % Fett

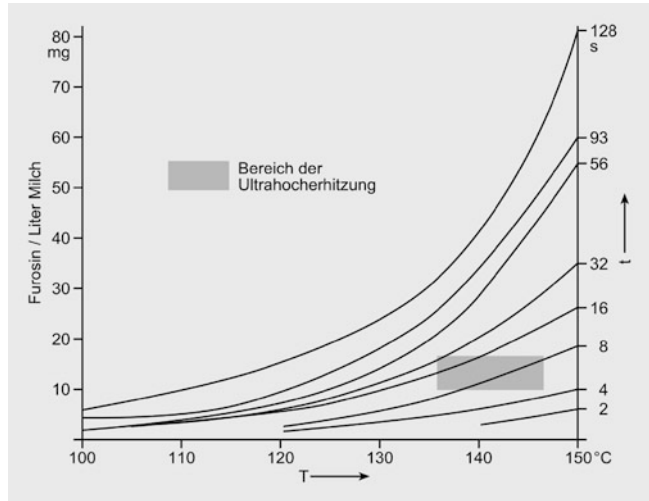
Kondensmilch wird aus Milch durch Eindampfen hergestellt. Zunächst wird auf 82–88 °C zur Keimabtötung und Abscheidung von Albumin erhitzt, das ein Nachdicken des Produktes bewirken könnte. Dann wird im Vakuum im Verhältnis 2,5–2,7:1 eingengt. Hierbei ist ein Zusatz von Trockenmilch-Erzeugnissen bis zu 25 % des Trockenmasse-Anteils erlaubt. Es gibt Kondensmilchprodukte verschiedener Fettgehalte.

Milchpulver wird durch Eindampfen von Milch gewonnen. Hierzu wird die Milch einer Pasteurisierung unterworfen, im Verhältnis 3–5:1 vorkonzentriert und anschließend das Wasser durch Walzen- oder Sprühtrocknung verdampft. Um die Inhaltsstoffe der Milch zu schonen, wird die Walzentrocknung so eingestellt, dass das Wasser der aufgetragenen Milch innerhalb eines Walzenumlaufs verdampft ist. Zur Sprühtrocknung werden Trockentürme eingesetzt, in die das zerstäubte Vorkonzentrat gleichzeitig mit erhitzter Luft (120–150 °C) eingeleitet wird. Dabei erhitzt sich das Trocknungsgut nur auf etwa 60 °C; es wird mit Kaltluft in Vorratskammern getragen.

Milchpulver wird zu Milkschokolade sowie zu Säuglingsnahrung und Instant-Milchpulvern verarbeitet. Da beim Erhitzen jeglicher Art die Aminosäure Lysin geschädigt wird, indem sie sich mit Lactose zu Zwischenprodukten der Maillard-Reaktion verbindet und für die Ernährung nun nicht mehr verfügbar ist, müssen für Kindernahrung vorgesehene Chargen auf ihren Gehalt an „**verfügbarem Lysin**“ untersucht werden. Dies geschieht z. B. durch Bildung und Nachweis von **Di-DNP-Lysin** (■ Abb. 16.23) im salzsauren Milchpulver-Hydrolysat, während sich gebundenes Lysin durch Entstehung von **Furosin** und **Pyridosin** zu erkennen gibt (► Abschn. 8.8). Ihre Entstehung ist abhängig von Temperatur und Erhitzungszeit (■ Abb. 16.24).

Bei der Herstellung adaptierter Milchnahrungen soll die Zusammensetzung der Muttermilch mehr oder weniger imitiert werden. Solche Milchpulver werden aus entmineralisierter Molke, Lactose und speziellen Fetten hergestellt, die in Magermilch aufgelöst wurden. Das Gemisch wird pasteurisiert und sprühgetrocknet. Eine Instantisierung wird durch Befeuchten des zerstäubten Pulvers mit versprühtem Wasser auf etwa 15 % Wassergehalt und nachfolgende Trocknung auf 4 % Feuchtigkeit erreicht. Das so „agglomerierte Milchpulver“ löst sich nun besser in Wasser.

■ **Abb. 16.24** Furosingehalte in UHT-Milch in Abhängigkeit von Erhitzungszeit und -temperatur (nach Erbersdobler)



16.11 Käse

16.11.1 Definition

Käse sind Erzeugnisse, die aus dick gelegter Käsereimilch erzeugt und in verschiedenen Graden der Reife verzehrt werden. Seine Hauptbestandteile sind Casein und Fett. Nach ihrer Abscheidung werden sie im Käselaib durch bakteriell enzymatische Vorgänge teilweise abgebaut, wobei die charakteristischen Aromastoffe entstehen. Es gibt ca. 4.000 Käsesorten, davon in Frankreich allein etwa 500. Eine übersichtliche Einteilung ist daher schwierig. Die Einteilung nach Fettgehaltsstufen und nach Konsistenz ist ■ Tab. 16.9 zu entnehmen.

Käse wird überwiegend aus Kuhmilch hergestellt, aber auch aus Schaf- oder Ziegenmilch oder Mischungen aus diesen.

Mozzarella wird traditionell aus Büffelmilch zubereitet. Exotische Käseprodukte werden aus der Milch von Kamel, Esel, Stuten, Rentieren oder Yaks gewonnen. Schweinemilch enthält zu wenig Casein, so dass sie nicht zur Käseherstellung verwendet werden kann.

Beemster®-Käse

Beemster®-Käse ist ein **Gouda-Typ-Käse**, der unter der Marke **Beemster®** vermarktet wird. Beemster-Käse ist weder als geschützte Ursprungsbezeichnung noch als geographische Angabe oder als garantiert traditionelle Spezialität eingetragen.

Die angegebenen Toleranzen im Wassergehalt erklären sich aus dem Fettgehalt. Je fettreicher der Käse ist, desto weniger Wasser enthält er. Die Zusammensetzungen einiger bekannter Käsesorten zeigt ■ Tab. 16.10.

Tab. 16.9 Gliederung von Käsegruppen

1. Nach Fettgehalt		
<i>Fettgehaltsstufe</i>	<i>Fettgehalt in der Trockenmasse</i>	
Doppelrahmstufe	Mindestens 60 %, höchstens 85 %	
Rahmstufe	Mindestens 50 %	
Vollfettstufe	Mindestens 45 %	
Fettstufe	Mindestens 40 %	
Dreiviertelfettstufe	Mindestens 30 %	
Halbfettstufe	Mindestens 20 %	
Viertelfettstufe	Mindestens 10 %	
Magerstufe	Weniger als 10 %	
2. Nach Konsistenz		
<i>Käsegruppe</i>	<i>Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse</i>	<i>Beispiel</i>
Hartkäse	< 56 %	Emmentaler, Chester, Bergkäse, Parmesan, Pecorino, Manchego
Schnittkäse	54–63 %	Tilsiter, Edamer, Gouda
Halbfester Schnittkäse	61–69 %	Edelpilzkäse, Butterkäse
Sauermilchkäse	60–73 %	Harzer, Handkäse
Weichkäse	> 67 %	Camembert, Romadur, Brie, Münsterkäse, Feta
Frischkäse	> 73 %	Quark, Rahmfrischkäse, Hüttenkäse, Ricotta, Topfen

16.11.2 Herstellung

Zur **Käseherstellung** wird Milch besonderer Qualität benötigt. Sie muss nicht nur genügende Säuerungs- und Labungsfähigkeit besitzen, sondern auch frei von Antibiotika und anderen Arzneimitteln sein, die die Käsureifung beeinträchtigen würden. Frisch pasteurisierte Milch kann nicht verwendet werden, nach kurzer Zeit gewinnt sie allerdings ihre Käse-rei-Tauglichkeit wieder zurück. „Kesselmilch“ wird entsprechend des angestrebten Fettgehaltes des Produktes aus Milch, Magermilch, Buttermilch oder evtl. Rahm gemischt. Auch Ziegen-, Schaf- und Büffelmilch können verwendet werden. Insbesondere z. B. französische Weichkäse vom Typ Camembert werden aus unpasteurisierter Rohmilch hergestellt. Besondere Sorgfalt gegen eine Keim-Vermehrung von Listerien (*Listeria monocytogenes*) ist zu beachten!

Tab. 16.10 Zusammensetzung bekannter Käsesorten (in %)

	Protein N × 6,38	Wasser	Fett	Mineralstoffe	Kohlenhydrate
Emmentaler, 45 % Fett i. Tr.	27,4–30,2	33,6–max. 38,0	mind. 27,9–32,0	3,53–4,40	
Mittelwert	28,7	35,7	29,7	3,88	2,0
Tilsiter, 30 % Fett i. Tr.	41,8–max. 51,0	mind. 14,7–17,5			
Mittelwert	28,7	46,2	17,2	4,83	3,07
Camembert, 60 % Fett i. Tr.	16,8–19,0	42,8–max. 48,0	mind. 31,2–35,3	3,14–3,50	0,75–1,00
Mittelwert	17,9	43,9	34,0	3,32	0,88
Camembert, 30 % Fett i. Tr.	21,9–25,3	56,5–max. 62,0	mind. 11,4–14,0	3,80–4,10	
Mittelwert	23,5	58,2	13,5	4,00	0,80
Romadur, 40 % Fett i. Tr.		51,4–max. 58,0	mind. 16,8–20,6		
Mittelwert	23,1	51,8	20,1	4,48	0,5
Doppelrahmfrischkäse, Mind. 60 %, höchst. 85 % Fett i. Tr.	8,4–14,6	50,3–55,1	27,4–35,2	1,22–1,56	2,40–3,85
Mittelwert	11,3	52,8	31,5	1,40	3,0
Speisequark, 20 % Fett i. Tr.	11,2–13,5	76,1–79,3	4,7–5,5	0,72–0,91	3,3–3,9
Mittelwert	12,5	78,0	5,1	0,80	3,6
Fett i. Tr. Fettgehalt in der Trockenmasse; Protein N × 6,38; Proteingehalt berechnet aus dem Stickstoffgehalt x 6,38					

Weitere Zutaten sind Salz, Gewürze und, soweit nötig, Lactoflavin oder β -Carotin sowie Trockenmilcherzeugnisse; mögliche Zusatzstoffe sind außerdem Calciumsalze (Chlorid, Carbonat), Natriumnitrat (für Schnittkäse) und Natriumhydrogencarbonat.

Eine entsprechende Milch wird „dickgelegt“.

Dicklegung von Milch

Säurefällung durch Zugabe von milchsäurebildenden Bakterienkulturen (*Lactobacillus lactis*, *L. casei* und *L. helveticus*, *Streptococcus lactis*, *S. thermophilus*), die je nach Art der Kultur zwischen 20 °C und 30 °C in der Milch innerhalb eines Tages so viel Milchsäure erzeugen, dass Säurecasein ausfällt. Hierbei ist zur Vermeidung von Fäulnisprozessen der vollständige Verbrauch des Milchzuckers und somit eine genügende Säuerung notwendig.

Labfällung: Reine Sauermilchkäse werden heute nur noch selten erzeugt. Viel mehr werden zur Caseinfällung **Labpräparate** verwendet, die aus den Mägen saugender Kälber hergestellt werden und die Protease **Rennin** enthalten. Ersatzpräparate dieser Art enthalten auch Pepsin. Seit einigen Jahren wird in den Niederlanden und in Dänemark ein bakterielles **Labenzym** hergestellt. Dazu wurde das entsprechende Gen des Kalbs in *Escherichia coli*, *Vibromyces lactis* o. ä. übertragen (GVO). Das durch Ultrafiltration gereinigte Produkt ist mit dem aus Kälbermägen gewonnenen identisch.

Labpräparate werden der Milch bei etwa 33 °C zugegeben, wo sie innerhalb von 10 bis 30 min Casein durch Gerinnung ausfällen (über den Mechanismus der Labfällung ► Abschn. 5.6.3.3). Fast durchweg wird solche Milch zusätzlich mit Säureweckern versetzt, soweit sie in ihr nicht bereits enthalten sind. Sie verwandeln Lactose zu Milchsäure und verhindern im ausgefallenen „**Käsebruch**“ Fäulnisprozesse.

Während der Fällung wird der Bruch durch rotierende Schneidevorrichtungen (Käseharfe) in kleine Teilchen zerschnitten. Je gründlicher dies geschieht, desto mehr Molke wird ausgeschieden. Durch Erhitzen auf 35–55 °C („Brennen“) verfestigt sich der Bruch unter Wasserabscheidung. Bei manchen Käsesorten werden jetzt die gewünschten Reifekulturen zugesetzt. Anschließend wird der Bruch abfiltriert und sofort durch Pressen in die spätere Form des Produktes (z. B. Käselaib) gebracht. Je härter der Käse werden soll, desto mehr wird „gebrannt“ und abgepresst. Eine Behandlung der Laibe mit Kochsalz (Trockensalzung oder Einlegen in 20%ige Kochsalzlösung) verfestigt sie unter Bildung der Käserinde. Manchmal werden Käselaibe stattdessen auch in Folien eingepackt. Beide Maßnahmen beeinflussen das Mikrobewachstum im Bruch und damit die nachfolgende Reifung.

Diese läuft bei **Hart-** und **Schnittkäsen** im ganzen Laib gleichzeitig ab. So bauen die mikrobiellen Proteasen Casein unter Bildung von Peptonen, Peptiden und Aminosäuren ab. Einige von ihnen werden weiter zu biogenen Aminen oder in Anwesenheit von Propionsäurebakterien zu Propionsäure abgebaut. Dabei freiwerdendes Kohlendioxid bewirkt im noch weichen Käselaib die Lochbildung, die bezüglich Dichte und Größe durch Dosieren der Kulturen beeinflusst werden kann. Fettsplattend Enzyme setzen Fettsäuren frei; durch ihren Abbau entstehen aromatisch wirksame Carbonyl-Verbindungen, die gemeinsam mit Peptiden Geschmack und Aroma des Produktes prägen. Milchsäurebakterien bauen verbliebene Lactose zu Milchsäure ab und schützen so den Käse vor Fäulnis. Aufgrund dieser Vorgänge schwitzen die Käselaibe wässrige Pepton-Lösungen und Fett aus, so dass sie sorgfältig gewaschen und

vor Fremdinfectionen bewahrt werden müssen. Zur Konservierung der Käserinde können **Sorbinsäure** und **Natamycin** (► Abschn. 10.2) eingesetzt werden. Die Lagerung von Käse geschieht in speziellen Kellern mit konstanter Luftfeuchtigkeit und Temperatur. Sie dauert bei Hartkäse je nach Produkt einige Wochen bis mehrere Monate. Parmesankäse wird mehrere Jahre gelagert. Mit zunehmender Lagerzeit verliert Käse Feuchtigkeit, so dass er immer härter wird. Dabei bildet sich ein Geflecht aus Calciumcaseinat, das Fett und Aromastoffe einschließt.

Bei **Weichkäse** läuft der Reifungsvorgang von außen nach innen. Um das zu erreichen, werden im Bruch relativ hohe Milchsäuregehalte benötigt, die das Mikrobewachstum zunächst hemmen. Nach dem Formen werden die Käse von außen beimpft, wobei zwei Gruppen unterschieden werden:

- Käse mit Schimmelreifung (z. B. Camembert, Roquefort)
- Käse ohne Schimmelreifung (z. B. Limburger, Romadur)

Zur Bereitung von **Camembert** werden die vorgeformten Käse von außen mit verschiedenen *Penicillium*-Kulturen beimpft, so dass innerhalb weniger Tage ein dichter weißer Schimmelpilzrasen entsteht. Durch Diffusion dringt nun die Reifung nach innen vor. Nach etwa 14 Tagen wird abgepackt, die Reifung verläuft indes weiter.

Eine Besonderheit weisen Grün- und Blauschimmelkäse auf, wie Gorgonzola und Roquefort. Der oberitalienische **Gorgonzola** wird aus Kuhmilch durch Beimpfen mit *Penicillium gorgonzola* hergestellt. Die Reifezeit beträgt bei 2–4 °C etwa zwei bis drei Monate. **Roquefort** – eigentlich ein halbfester Schnittkäse – wird ausschließlich aus Schafmilch hergestellt. Der Bruch wird mit Sporen von *Penicillium roqueforti* beimpft, die eigens auf Roggenbrot gezüchtet werden. Zur Reifung wird er in die Höhlen des Combalou bei Roquefort (in Frankreich) gebracht, wo die aerobe Phase während der ersten vier Wochen bei 9 °C durchlaufen wird. Um den Schimmel auch nach innen dringen zu lassen und Luft zuzuführen, wird der Käselaib, ebenso wie bei Gorgonzola, mit Nadeln durchstoßen. Zur anaeroben Reifung wird er eingepackt und weitere drei Monate bei etwa 7 °C gelagert. Hier laufen dann spezielle Fettspaltungen ab.

Schimmelpilze der genannten Arten erzeugen Aromastoffe durch Decarboxylierung von β -Ketocarbonsäuren, die sich im Rahmen der β -Oxidation bilden. Diese eliminieren hier jedoch nicht, wie beim Fettstoffwechsel üblich, einen Acetyl-Rest, sondern werden decarboxyliert. Dadurch entstehen Methylketone mit eigenartigen Aromanoten („**Parfümranzigkeit**“, ► Abschn. 6.6.4).

Weitere Käse dieser Art sind **Bresse bleu**® und **Danablu**®. Zur Weichkäsebereitung verwendete Edelpilzkulturen scheiden zwar keine Aflatoxine ab, jedoch sind andere Mykotoxine wie PR-Toxin (► Abschn. 11.4.4) und Patulin sowie andere Sekundärmetaboliten (Roquefortin A, B, C) beschrieben worden.

Käse ohne Schimmelreifung werden durch anaerob wachsende Mikroorganismen gereift. Um ihre Tätigkeit nicht zu stören, werden die aus dem Käse austretenden Schmierien glattgestrichen („Schmierkäse“). Die Folge ist ein intensiver Proteinabbau, der bis zur Ammoniak-Entwicklung gehen kann, sowie Freisetzung von Fettsäuren. Dementsprechend stark ist das Aroma dieser Produkte.

Frischkäse sind nicht oder nur wenig gereifte Käse. Hierzu gehören Quark, Topfen, Schichtkäse, Rahmfrischkäse, Hüttenkäse, italienischer Ricotta oder mallorquinischer Brossat.

Hüttenkäse		

Hüttenkäse gehört zu den Frischkäsen. Besonderes Merkmal ist die körnige Struktur. Hüttenkäse ist im engeren Sinne eine eingetragene Marke, wird aber zunehmend auch für andere krönige Frischkäse verwendet.

16.11.3 Schmelzkäse

Beim Erhitzen schmilzt Käse, nach Abkühlen erstarrt er wieder. Um ein streichfähiges Käseerzeugnis zu erhalten, werden während des Schmelzens (bei 120 °C) **Schmelzsalze** oder Richtsalze zugegeben, die die im Käse enthaltenen Calcium-Ionen komplex binden sollen. Dies sind vor allem die Natriumsalze der Citronen-, Wein- und Milchsäure sowie Natriumpolyphosphat. Nach Komplexierung des Calciums entsteht eine Protein-in-Fett-Emulsion, die streichbar bleibt. Die Masse wird noch heiß geformt, dann gekühlt und abgepackt. Als besondere Vorteile der Schmelzkäse gelten neben der Haltbarkeit die Standardisierung von Geruch, Geschmack und Konsistenz.

16.12 Produkte mit höheren Proteingehalten aus Pflanzen

16.12.1 Sojamilch

Sojamilch ist in Asien schon recht lange bekannt. Sie wird durch Aufkochen gemahlener Sojabohnen (*Glycine max.* L. mer.) hergestellt. Der anhaftende Bohnengeschmack wird enzymatisch oder durch Behandeln mit Säure beseitigt. Durch Sprühtrocknung wird Sojatrockenmilchpulver gewonnen. Handelsprodukte sind „Sojalac“ (22 % Rohprotein), „Mullsoy“ (24 % Rohprotein), Saridel (30 % Rohprotein). Zum Vergleich: Vollmilchtrockenpulver enthält 22 % Rohprotein.

16.12.2 Tofu (Sojaquark)

Tofu wird aus Sojamilch durch Ansäuern oder Salzbehandlung gewonnen. Das puddingartige Produkt enthält 84–90 % Wasser, 3–4 % Fett und 5–8 % Rohprotein. Es wird zu Fisch-, Fleisch- und Gemüsegerichten verzehrt.

16.12.3 Lupinenquark, Lupinenproteinisolate

Durch Vermahlen kann z. B. aus Süßlupinen (*Lupinus*) Protein gewonnen werden. Zu beachten sind aber die in Lupinen vorkommenden toxischen Alkaloide **Spartein** und **Lupinin**, die dem Produkt einen bitteren Geschmack verleihen. Es gibt heute allerdings schon **alkaloidfreie Lupinen**.

Lupinenquark ist ähnlich wie Tofu zusammengesetzt (20 % Rohprotein) und wird z. B. in Algerien gegessen.

Die Lebensmitteltechnologie arbeitet zurzeit auch an der Herstellung von entsprechend aufgereinigten **Lupinenproteinisolaten**, die zur Herstellung von Schäumen (z. B. Lupineneis) und als Wasserbinder insbesondere in vegetarischen Erzeugnissen eingesetzt werden können.

16.12.4 Tempeh

Tempeh ist ein indonesisches Gericht, das aus Getreide und Soja bzw. anderen, billigeren Leguminosen durch Fermentieren hergestellt wird. Der nach Kochen und Zerkleinern gewonnene Brei wird mit einer Mikrobiota hauptsächlich der Spezies *Rhizopus* beimpft und ist bei den dort herrschenden Temperaturen nach drei Tagen genussfähig. Das nussig schmeckende Produkt enthält neben Vitamin B₁₂ ungesättigte Fettsäuren, 11 % Kohlenhydrate und 20 % Rohprotein.

16.12.5 Natto

Natto ist ein in Japan gehandelter Sojakäse, der nach Ammoniak riecht und aus fermentierten Sojabohnen bereitet wird. Er enthält im Mittel etwa 20 % Rohprotein und zeichnet sich u. a. durch hohe Gehalte an den Vitaminen B₁ und B₁₂ aus.

16.12.6 Miso

Miso ist ein fermentiertes Lebensmittel aus Soja, verschiedenen Getreiden und Koji (gekochter Reis, der mit *Aspergillus oryzae* beimpft wurde, sog. Pilzreis), das unter anderen Namen in ganz Ostasien als Würzgrundlage für viele Speisen gegessen wird. Es gibt salzigen und süßen Miso. Die Proteingehalte schwanken zwischen 8–20 % (berechnet als Rohprotein), ferner enthält er 8–30 % Kohlenhydrate und 3–10 % Fett. Miso wird in Ostasien in beachtlichen Mengen gegessen (z. B. in Japan etwa 20 g pro Tag und Person). Misoerzeugnisse sollen anticancerogene Eigenschaften aufweisen und für die relativ geringeren Magen- und Leberkrebsraten gegenüber westlichen Ländern verantwortlich sein.

16.13 Andere Wege zur Proteingewinnung

16.13.1 Fischproteinkonzentrat (fish protein concentrate, FPC)

Fisch besitzt hochwertiges Protein, das leider viel zu oft in Form von Fischmehl als Dünger verwertet wird. Um seine Ausnutzung für die Ernährung zu ermöglichen, müssen ihm die schnell verderbenden Fette sowie unerwünschte Geruchsstoffe entzogen werden. Dies gelingt durch Extraktion mit Methylenchlorid, Methanol oder Essigester. Mittels des Vio-Bin-Prozesses werden aus 100 kg Fisch Ausbeuten von etwa 20 kg an reinem Protein erzielt. Stark angezogene Fischpreise haben die Erzeugung von FPC zunächst zurücktreten lassen. Ausnahmen sind Fischextrakte, die ähnlich wie Fleischextrakt eingesetzt werden können.

16.13.2 Fleischähnliche Produkte aus Pflanzenprotein (TVP)

Fleisch besitzt einen faserförmigen Aufbau, der seine Textur entscheidend beeinflusst. Zur Erzeugung von Ersatzprodukten können deshalb Pflanzenproteine (aus Soja, Mais, Erdnuss) sowie Protein aus Casein in Lösung gebracht und durch Düsen in geeignete, eine Koagulation auslösende Fällbäder gepresst werden. Dadurch entstanden faserähnliche Gebilde, deren Textur

durch geeignete Nachbehandlung beeinflusst werden kann. Durch Aufkochen mit Fett, Gewürzen und Behandeln mit Fleischaromastoffen werden Erzeugnisse von beachtlicher Qualität hergestellt. Es gibt Produkte mit Hähnchen-, Würstchen-, Rindfleisch- oder Schinkengeschmack, die zu Würfeln geschnitten als eine Art Trockengulasch angeboten werden. Durch Quellen in Wasser und Aufkochen ist es möglich hieraus fleischähnliche Gerichte zuzubereiten. Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich bei der Verarbeitung von Sojaprotein, das Bitterstoffe enthält. Diese können indes durch Extraktion mit Ethanol bzw. Isopropanol entfernt werden. Produkte dieser Art werden international als **TVP (texturized vegetable protein)** bezeichnet.

16.13.3 Einzellerprotein (single cell protein, SCP)

Ein weiterer Ansatz für die Erzeugung von Protein ergibt sich aus der Verwertung von **Einzellern** (Bakterien, Hefe), die aufgrund ihrer raschen Vermehrung große Ausbeuten versprechen. Bereits während des Ersten Weltkrieges wurde Hefe gezüchtet und zu Extrakt verarbeitet, wobei als Nährsubstrate Melasse, Molke und Sulfite-Ablaugen aus der Cellulose-Herstellung eingesetzt wurden. Die erzeugte Biomasse enthält allerdings beachtliche Mengen an **Purin-Stoffen** aus den Zellkernen, die im menschlichen Körper zu Harnsäure abgebaut werden würden. Zukunftsweisend scheinen Arbeiten mit Bakterien zu sein, die anorganischen Stickstoff in Protein verwandeln können und sehr hohe Ausbeuten liefern. Als Kohlenstoff liefernde Nährsubstrate bieten sich Methanol und n-Paraffine aus Petroleum an. Proteine dieser Art wurden bisher ausschließlich als Tierfutter verwertet. In der Zwischenzeit wurden auch Wege zur Extraktion der in ihnen enthaltenen Purine bekannt.

Literatur

- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg
- Brand J, Kulozik U (2012) Soft Matter 8:11654–11660
- Dikeman M, Devine C (2014) Encyclopedia of meat sciences, Academic Press, London Waltham San Diego, S. 416–417
- Eisenbrand G, Schreier P, Meyer AH (2006) Römpf Lexikon Lebensmittelchemie, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 378
- Giggings G (1977) The basis of color in muscle foods. CRC Crit Rev Food Sci Nutr 9: 81–114
- Hamm R (1975) Fleischwirtschaft, S. 1415 ff
- Hamm R (1987) 45. Diskussionstagung Forschungsbereich Ernährungsindustrie e. V. am 24./25. März 1987 in München
- Heiss R, Eichner K (1984) Haltbarmachen von Lebensmitteln, Springer, Berlin
- Herbertz G, Schiegg A, Westermair T (2006) Milchsamen – ein Rohstoff auch für Ihre Produkte? dmz. 1/2006
- Karlson P, Doenecke D, Koolman J, Fuchs G, Gerok W (2005) Karlsruhs Biochemie und Pathobiochemie. 15. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, S. 37
- Killday KB, Tempesta MS, Bailey ME, Metral CJ (1988) Structural Characterization of Nitrosylhemochromogen of Cooked Cured Meat: Implications in the Meat-Curing Reaction. J Agric Food Chem 36: 909–914
- Locker RH, Haygard CJ (1963) A cold shortening effect in beef muscles. J Sci Food Agric 14: 787
- Millar SJ, Moss BW, Stevenson MH (1996) Some observations on the absorption spectra of various myoglobin derivatives found in meat. Meat Science 42: 277–288
- Molkentin J (2014) DGF-Workshop Analytik von Speisefetten und -ölen, Köln, 22.–24.06.2014
- Schröder M, Yousefi F, Vetter W (2011) Investigating the day-to-day variations of potential marker fatty acids for organic milk in milk from conventionally and organically raised cows. Eur Food Res Technol 232 (1): 167–174
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., medpharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart
- Tóth L (1982) Chemie der Räucherung. Verlag Chemie, Weinheim

Kohlenhydratreiche Lebensmittel

Reinhard Matissek

17.1 Zucker

Zucker (Saccharose) gelangte erst nach den Kreuzzügen über Zypern und Venedig nach Europa, wo bis dahin hauptsächlich Honig als Süßungsmittel verwendet worden war. Heute wird Zucker vor allem aus Zuckerrüben und Zuckerrohr gewonnen.

Rübenzucker. Im Oktober besitzt die Zuckerrübe (*Beta vulgaris* ssp. *vulgaris* var. *altissima*), die außer in der EU auch in Russland, der Ukraine, den USA, China und der Türkei angebaut wird, die höchsten Zuckergehalte (18–26 %). Da dieser Zucker durch Veratmung in der Rübe relativ schnell abgebaut wird, wird Wert gelegt auf schnelle Verarbeitung während der sog. „Kampagne“, die normalerweise bis Anfang Januar abgeschlossen ist.

Nach dem Waschen werden die Rüben zu Schnitzeln verarbeitet und in speziellen Extraktionstürmen mit warmem Wasser behandelt, wobei ihnen der Zucker zu über 99 % entzogen wird. Zur besseren Verfahrensführung wird das Prinzip der Gegenstromextraktion angewendet, d. h. die schon mit **Dünnsaft** vorgemischten Rübenschnitzel werden im Extraktionsturm von unten nach oben gefördert, während Wasser von oben zugeführt wird und nach unten abläuft. Dadurch werden die noch wenig extrahierten Schnitzel mit Zuckerlösung, die fast vollständig ausgelaugten Schnitzel dagegen mit fast reinem Wasser behandelt.

Der dunkel gefärbte **Rohsaft** (pH etwa 6,3) wird dann in zwei Stufen durch Zugabe von Calciumoxid letztlich auf pH $\approx$ 11 gebracht. Dies bewirkt:

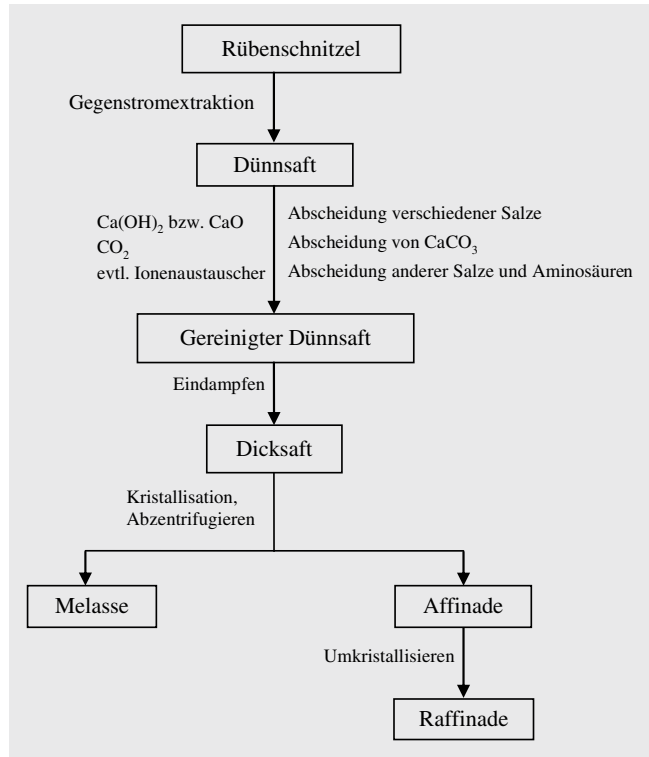
- Ausfallen anorganischer und organischer Calciumsalze (der Phosphor-, Schwefel-, Oxal-, Äpfel- und Citronensäure)
- Entesterung von Pektinen, die ebenfalls ausfallen
- Abscheidung von Proteinstoffen
- Abbau von Glucose und Fructose (durch Invertierung entstanden!) zu Milchsäure, um Reaktionen nach dem Maillardtyp zu unterbinden
- Verhinderung weiterer Invertierung, die nur im Säuren abläuft

Die nachfolgende **Carbonatation** (Zuführen von CO_2), die ebenfalls zweistufig geführt wird, hat das Ziel, die gelösten Calciumionen als Carbonat zu entfernen. Dabei stellt das Calciumcarbonat einen wichtigen Filterhilfsstoff dar. Bei der Saftreinigung werden so die gelösten Nichtzuckerstoffe der Zuckerrübe zu etwa 30–40 % abgeschieden, der Rest geht letztlich in die Melasse.

Der so entstandene Dünnsaft wird dann im Vakuum bis zu einem Trockensubstanzgehalt von etwa 70 % eingedampft. Es entsteht dabei der goldbraune sog. **Dicksaft**. Dabei muss pro Tonne verarbeiteter Zuckerrüben etwa 1 m³ Wasser verdampft werden. Zur Anregung der Zuckerkristallisation wird manchmal mit reiner Saccharose angeimpft. Der auskristallisierte Zucker wird jetzt abgeschleudert und der Muttersirup („Grünablauf“) mehrstufig weiter eingedampft, bis schließlich **Melasse** übrig bleibt. Durch Austausch der Kalium- und Natriumionen gegen Magnesiumionen durch Anwendung von Ionenaustauschern kann noch mehr Zucker abgeschieden werden, da seine Löslichkeit dann geringer ist (Quentin-Verfahren).

Der abgeschleuderte **Weißzucker** wird mit Wasser oder Dampf gewaschen, wodurch oberflächlich anhaftende Verunreinigungen abgespült werden. Der so gewonnene Zucker wurde früher als **Affinade** bezeichnet. Die bei seiner Gewinnung entstandene Zuckerlösung (Deckablauf) wird erneut dem Eindampfprozess zugeführt. Reiner ist die **Raffinade**, zu deren Herstellung Affinadezucker gelöst und mittels Aktivkohle (u. U. unter Zusatz von SO_2 zur Verhinderung erneuter Dunkelfärbung) umkristallisiert wird. Der gesamte Gewinnungsprozess ist schematisch in ■ Abb. 17.1 dargestellt.

■ **Abb. 17.1** Vereinfachtes Schema der Rübenzucker-Gewinnung



Nach der EG-Zuckerverordnung unterscheiden sich Weißzucker (EWG-Qualität 2 oder Grundsorte) und Raffinade (EWG-Qualität 1). Die Bewertung wird unter Gebrauch eines Punktesystems nach Aschegehalt, Farbe und Körnung vorgenommen.

Blauungsmittel wie **Ultramarin**, **Indigo** oder **Indanthrenblau**, durch deren Zusatz ein schwach gelb gefärbtes Produkt weiß erscheinen würde, sind in Deutschland verboten. Ihre missbräuchliche Anwendung ist nahezu ausgeschlossen, da der analytische Nachweis leicht zu führen ist.

Melasse, die noch etwa 12 % des aus den Rüben extrahierten Zuckers enthält, wird als Gärsubstrat zur Herstellung von Ethanol, Hefe und Citronensäure eingesetzt oder mit den getrockneten Rübenschnittzeln vermischt als Tierfutter verwertet. Eine weitere Entzuckerung ist dagegen meistens nicht wirtschaftlich. Einige Zuckerfabriken wenden manchmal das Quen-tin-Verfahren an, bei dem die in der Melasse gelösten Alkali-Ionen durch Behandeln in einer Ionenaustauschersäule gegen Magnesium-Ionen ausgetauscht werden. Die Magnesium-Ionen bewirken dann eine Herabsetzung der Saccharose-Löslichkeit, so dass noch einmal ein Drittel des in der Melasse gelösten Zuckers gewonnen werden kann. Früher wurde ein Teil der in Melasse vorkommenden Saccharose durch Zugabe von Strontiumhydroxid gefällt („Strontian-Entzuckerung“) und die Strontium-Ionen dann durch CO_2 -Behandlung wieder abgeschieden. Über die Zusammensetzung von Rübenzucker-Melasse unterrichtet ■ Tab. 17.1. Charakteristische Inhaltsstoffe sind **Betain** (► Abschn. 8.1) und **Raffinose** (► Abschn. 7.6). Letztgenannte dreht die Ebene der linear polarisierten Strahlung stark nach rechts und täuscht bei der polarimetrischen Bestimmung größere Saccharosegehalte vor.

■ Tab. 17.1 Mittlere Zusammensetzung von Zuckerrüben und Melassen (in %)

	Rübe	Melasse ^a
Saccharose (polarimetrisch)	15–18	46–50
Wasser	75–78	20
Wasserunlösliche Trockensubstanz (Mark)	4–5	–
Wasserlösliche organische „Nichtzuckerstoffe“	ca. 1,7	19–21
Raffinose	0,05–0,08	1–1,5
Invertzucker	ca. 0,1	0–0,5
Stickstofffreie organische Säuren	ca. 0,25	2,5–4
Aminosäuren, Amide, Pyrrolidoncarbonsäure	ca. 0,35	6–8
Betain	0,2–0,3	4–6
Anorganische Bestandteile (Asche)	ca. 0,8	9–11

^a Werte bezogen auf 80 % Trockensubstanz ohne Anwendung des Ionenaustauschverfahrens

– keine Angabe

Quelle: Reinefeld et al. (1984)

Rohrzucker. Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) wird u. a. in Brasilien, Kuba, Indien, Australien angebaut und besitzt Saccharosegehalte von 14–26 %. Zur Gewinnung der Saccharose wird das Zuckerrohr zerkleinert und der Saft durch Walzen ausgepresst. Der erhaltene Dünnsaft, dessen pH bei 4,8–5,6 liegt und der durch die schneller ablaufende Inversion bis 1,4 % Invertzucker enthält, wird wie beschrieben mit Calciumhydroxid behandelt (Defäkation). Um den Invertzucker nicht zu zersetzen, wird der Dünnsaft allerdings nur bis pH 8,5–8,8 alkalisiert. Zur weiteren Reinigung wird mit SO₂ versetzt. Nach Abfiltrieren der gefällten Nichtzuckeranteile wird Calcium mit CO₂ gefällt und ähnlich wie zur Herstellung von Rübenzucker eingedampft. Ein Teil des Zuckers wird als braun gefärbter Rohrohrzuckers auf den Markt gebracht, der über 1 % organische Nichtzuckerstoffe, etwa 1 % reduzierende Substanz und 0,5 % Asche enthält. Da die ihm anhaftenden Sirupanteile angenehm riechen und schmecken, kann er im Gegensatz zu Rüben-Rohrzucker direkt verwendet werden. Allerdings kann seine Lagerfähigkeit, vor allem bei höheren Feuchtigkeitsgehalten, wegen Infektionsgefahr durch Hefen, Schimmelpilze und Bakterien erheblich leiden.

Rohrzuckermelasse enthält nur sehr wenig Raffinose, ihr Gesamtzuckergehalt beträgt bis 60 %, wovon etwa ein Drittel auf reduzierende Zucker entfallen kann. Der Stickstoffgehalt ist erheblich niedriger, Betain fehlt ganz. Rohrzuckermelasse enthält etwa 5 % Aconitsäure. Durch Vergären wird aus Rohrzuckermelasse **Rum** und brasilianischer Zuckerrohrschnaps (**Cachaca**) hergestellt. In Brasilien wird der so gewonnene Alkohol aber auch als Treibstoff eingesetzt. Das ausgepresste Zuckerrohr kann auch zur Herstellung von Bau- und Isoliermaterial (**Bagasse**) verwendet werden.

Ahornzucker (engl. maple syrup) wird vor allem in Kanada gewonnen. Ahornbäume (meistens *Acer saccharum*, seltener *Acer nigrum*) werden angebohrt und der austretende Saft durch Rohrleitungen in Sammelbehälter geleitet. Durch Eindampfen werden kristalline Zucker oder auch Sirupe gewonnen, die wegen ihres charakteristischen Aromas besonders geschätzt sind.

■ Tab. 17.2 Kohlenhydratspektrum eines Kokosnuss-Zuckers

Kohlenhydrat	Anteil an Gesamt-Kohlenhydraten in %
Erythrit	–
Xylit	–
Mannit	1
Sorbit	–
Fructose	3–4
Glucose	2–3
Saccharose	80–82
Maltit	–
Maltose	–

– nicht nachweisbar

Quelle: Matissek und Dingel (2014)

Palmzucker ist ein Oberbegriff für aus verschiedenen südostasiatischen Palmenarten aus Blutungssaft gewonnenen süßschmeckenden Produkten meist mit leicht malzigen oder karamellartigen Noten. Der Saft (Nektar) wird vornehmlich aus den reifen Blütenständen durch Ausschneiden, Sammeln, Eindicken (Einkochen) und Kristallisation (Trocknung) gewonnen. Produkte, die aus der Kokospalme (*Cocos nucifera*) erhalten werden, werden als **Kokosnuss-Zucker** oder **Kokosblüten-Zucker** bezeichnet. Das Kohlenhydratspektrum ist ■ Tab. 17.2 zu entnehmen.

Isomerasezucker wird industriell aus Glucose hergestellt, die durch Hydrolyse von Maisstärke gewonnen wurde. Durch Behandlung mit immobilisierter Glucose-Isomerase, die aus *Streptomyces*-Arten gewonnen und chemisch an Ionenaustauscher gebunden wurden, wird Glucose zu Fructose umgewandelt. Die Fließgeschwindigkeit der Glucose-Lösung kann so geregelt werden, dass die Bildung eines Gemisches aus 42 % Fructose, 50 % Glucose und 8 % anderer Oligosaccharide erreicht wird. Seine relative Süßkraft entspricht der reiner Saccharose, da Fructose süßer schmeckt als Saccharose, Glucose dagegen geringere Süßkraft besitzt.

17.2 Spezielle Produkte

Invertzucker entsteht durch (saure oder) enzymatische Hydrolyse von Saccharose. Er wird als Sirup zur Herstellung von Süßwaren verwendet.

Flüssigzucker stellt eine reine Zuckerlösung dar. Ein Produkt von 76 °Brix enthält 76 Gewichtsprozent Zucker in Wasser.

Brix

Brix ist die Maßeinheit für die Dichte von wässrigen Lösungen und damit in der Zuckertechnologie für den ungefähren Saccharosegehalt. Nach A. F. Brix (1798–1870) benannt, der diese einfache Messmethode entwickelte. (Vgl. hierzu auch Anmerkung ► Abschn. 18.3.2)

Glucosesirup (Stärkesirup, Bonbonsirup, Isoglucose, Maissirup) wird ähnlich wie der Invertzucker durch enzymatische Hydrolyse aus Stärke (meistens Mais, Kartoffeln, Weizen) gewonnen. Er besteht aus Glucose, Fructose und sehr geringen Anteilen an höhermolekularen Stärkebruchstücken (Dextrinen). Glucosesirupe werden zum Süßen von Getränken, Süßwaren und anderen Lebensmitteln verwendet. Die Süßkraft ist geringer als bei Zucker (Saccharose) bzw. Fructose.

Glucose-Fructose-Sirup ist ein Konzentrat, dass mehr als 5 % Fructose (bezogen auf Trockenmasse) enthält und enzymatisch aus Maisstärke hergestellt wird. Enthält der Sirup einen Fructoseanteil von mehr als 50 %, so wird es als Fructose-Glucose-Sirup bezeichnet.

High Fructose Corn Syrup (HFCS) hat in den letzten Jahren insbesondere in den USA einen hohen Stellenwert bei der Herstellung von Softdrinks aber auch anderer gesüßter Lebensmittel erzielt. Es gibt verschiedene HFCS-Gruppen, die sich im Verhältnis Fructose/Glucose unterscheiden. HFCS-42 hat einen Fructosegehalt von 42 %, HFCS-90 einen von 90 %. Während HFCS-42 durch Hydrolyse von **Maisstärke** mittels Amylase (und anderen stärkehaltigen Enzymen) hergestellt wird, wird HFCS-90 durch neuere Trennverfahren oder durch Isomerisierung der **Glucose** mittels Glucose-Isomerase zu Fructose erzeugt. Eine Mischung von HFCS-42 und HFCS-90 ergibt einen Sirup namens HFCS-55, d. h. der Fructosegehalt beträgt 55 %. Da Fructose eine deutlich höhere Süßkraft als Glucose hat, kann durch die Verwendung der HFCS die Süße ohne Änderung des Trockensubstanzgehaltes erhöht werden.

Speisesirup (Rübensirup, Zuckerrübensirup, **Zuckerrübenkraut**) wird aus gereinigten Zucker- und Kandi-Abläufen unter Zusatz von Stärkesirup erhalten. Er wird gerne als Brotaufstrich oder auch zum Backen oder Kochen verwendet.

Kandiszucker ist aus Zuckerlösungen kristallisierter weißer Zucker, der evtl. durch Zugabe von Zucker-Kulör braun gefärbt wurde.

Karamell wird durch langsames Erhitzen von Raffinadezucker gewonnen. Dabei wird Wasser aus dem Zucker-Molekül abgespalten, also der Zucker abgebaut. Dadurch wird u. a. die Bildung charakteristischer Aromastoffe wie **Maltol**, **Diacetyl**, **Methylglyoxal** und verschiedener **Furane** bewirkt. Karamell wird zum Aromatisieren von Süßwaren aller Art eingesetzt.

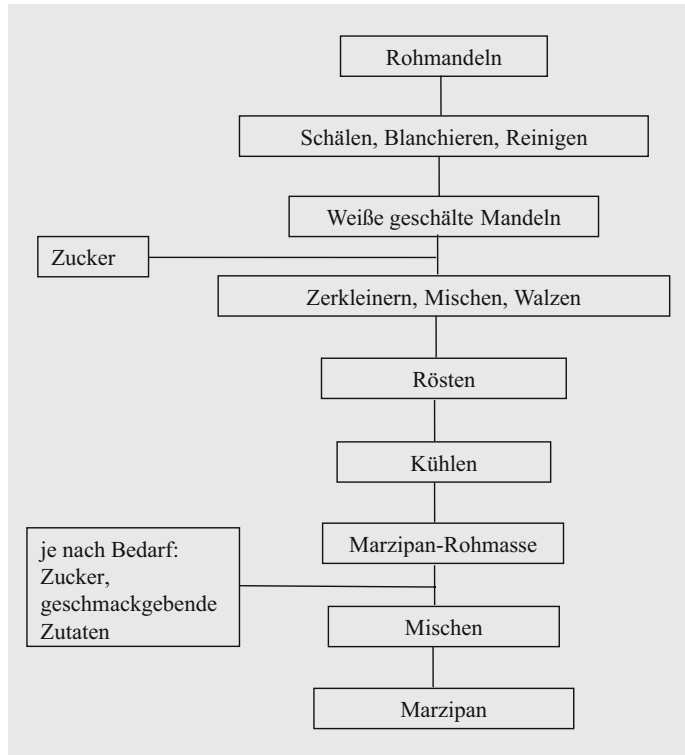
17.3 Zuckeralkohole

Zuckeralkohole gehören zu den **Zuckeraustauschstoffen**. Neben dem nachfolgend behandelten, einfach aufgebauten **Sorbit** und **Xylit** sind vor allem hydrierte Stärkezucker (Lycasin®, Malbit®) sowie Palatinit® zu nennen. Zu diesen Produkten ► Abschn. 10.9.4. Lycasin® und Malbit® werden zunehmend zur Herstellung von Bonbons eingesetzt, da sie nicht kariogen sind.

Sorbit wird durch katalytische Hydrierung von Glucose hergestellt und besitzt etwa die halbe Süßkraft der Saccharose. Er wird als Diabetikerzucker (z. B. Sionon®) sowie aufgrund seiner hygroskopischen Wirkung als Feuchthaltemittel, z. B. in Marzipan, verwendet. In größeren Mengen verzehrt, wirkt er laxierend. Sorbit ist hitzebeständig und verdaulich, wird aber nicht vergoren und unterliegt nicht der Maillard-Reaktion.

Xylit ist etwas süßer als Saccharose. Er wird durch katalytische Hydrierung von **Xylose** gewonnen, die bei der hydrolytischen Zersetzung von Xylanen (z. B. aus Stroh- und Haferschalen) freigesetzt wird.

■ **Abb. 17.2** Schema der Herstellung von Marzipan



17.4 Zuckerwaren

Invertzuckercreme (früher: **Kunsthonig**) ist ein auf 20 % Wassergehalt eingedampfter Invertzucker, der zusätzlich aromatisiert und künstlich gefärbt sein kann.

Bonbons. Produkte dieses Begriffes werden unterteilt in Hart- und Weichkaramellen: **Hartkaramellen** werden hergestellt, indem Wasser, Zucker, Stärkesirup, Farbstoffe und Aromen in Vakuum-Kochkesseln gemischt und das Wasser auf speziellen Verdampfern unter schonenden Bedingungen vertrieben wird. Anschließend wird das Produkt geformt und erkalten gelassen. **Weichkaramellen** enthalten zusätzlich Fett und evtl. Emulgatoren. Hier wird nur bis zu einem Wassergehalt von 6 % eingedampft.

Marzipan wird aus blanchierten, enthäuteten, noch feucht zerkleinerten Mandeln mit weißem Verbrauchszucker unter Zusatz von Invertzucker bzw. Stärkesirup oder Sorbit durch Abrösten hergestellt. Durch das kurze Erhitzen wird aus dem Gemisch eine plastische Masse gebildet (Marzipan-Rohmasse), die je nach Zweckbestimmung weiterverarbeitet wird. Die Herstellung von Marzipan bzw. Marzipanrohmasse ist in ■ **Abb. 17.2** schematisch dargestellt.

■ **Tabelle 17.3** gibt eine Zusammenstellung der Zusammensetzung von Marzipan- und Persipanrohmassen sowie von angewirktem Marzipan und Persipan.

Tab. 17.3 Zusammensetzungen von Marzipan- und Persipanrohmassen und angewirktem Marzipan^a und Persipan^a

		Marzipan- rohmasse	Marzipan 1:1	Persipan- rohmasse	Persipan 1:1,5
Wasser	Ø	14–16	7–8	17–19	7–8
	max.	17,0	8,5	20,0	8,0
Mineralstoffe		1,4–1,6	0,7–0,8	1,4–1,6	0,6
Fett aus Ölsamen	Ø	29–33	14–16	23–30	9–12
	mind.	28,0	14,0	~22	~8
Mandelkerntrockenmasse	Ø	50–55	25–27	–	–
	mind.	48	24	–	–
Aprikosenkerntrockenmasse	Ø	–	–	50–55	20–22
	mind.	–	–	48	19
Zugesetzter Zucker (Saccharose + Invertzuckersirup)	max.	35,0	67,5	35,0	74,0
Zugesetzter Glukosesirup	max.	–	3,5	–	5,0
Zugesetzter Sorbit	max.	–	5,0	–	5,0
Zugesetzter Gesamtzucker (Saccharose + Invertzucker, umgerechnet auf Saccharose + Glucosesirup ^b + Sorbit)	max.	–	67,5	–	74,0
Zugesetzte Kartoffelstärke (Indikator)		–	–	0,5	0,2

– nicht relevant

Ø durchschnittliche Gehalte

^a bezogen auf maximal zulässige Anwirkverhältnisse Ölsamen:Zucker bzw. Rohmasse:Zucker

^b inkl. sirupeigenem Wasseranteil

1:1 Anwirkverhältnis Marzipanrohmasse zu Zucker

1:1,5 Anwirkverhältnis Persipanrohmasse zu Zucker

Die angegebenen Mindestgehalte sowie die maximalen Zuckergehalte beziehen sich jeweils auf ein Erzeugnis mit dem aufgeführten max. Wassergehalt.

Quelle: Matissek et al. (2010)

Anwirkverhältnis

Als **Anwirkverhältnis** wird das Verhältnis von Marzipan- oder Persipanrohmasse zu weiterem, zugefügten Zucker für die Herstellung von Marzipan- oder Persipanerzeugnissen genannt. Je nach Zuckerzusatz ergeben sich unterschiedliche Anwirkverhältnisse. Rohmasse hat ein Anwirkverhältnis von 1:0.

■ **Tab. 17.4** Hinweise auf Lakritzverpackungen bezüglich des Ammoniumchloridgehaltes

Ammoniumchloridgehalt in %	Hinweis auf der Verpackung
< 2	–
2–4,49	Erwachsenenlakritz – kein Kinderlakritz
4,5–7,99	Extra stark, Erwachsenenlakritz – kein Kinderlakritz
– kein Hinweis erforderlich	

Persipan ist ähnlich wie Marzipan zusammengesetzt, enthält aber anstelle der Mandeln Aprikosen- bzw. Pfirsichkerne, bzw. entbitterte bittere Mandeln.

Nugat (Noisette) besteht aus feingemahlenen gerösteten Nüssen und Mandeln bzw. einem Gemisch aus beiden und Zucker im Verhältnis 1:1. Ein Teil des Zuckers kann durch Sahne- oder Milchpulver ersetzt werden („Sahnenugat“, „Milchnugat“). Nugatcreme kann daneben auch entbitterte und geschälte bittere Mandeln sowie Speisefette enthalten.

Krokant wird klassisch aus zerkleinerten Mandeln bzw. Nüssen und karamellisiertem Zucker und durch Erhitzen der Mischung hergestellt.

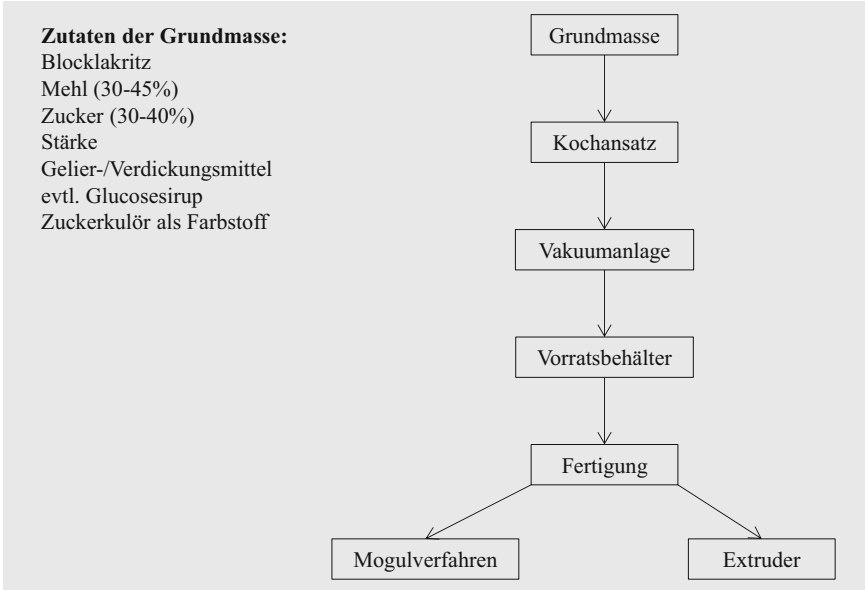
Lakritz wird aus einem Gemisch von Zuckerarten, Gelatine und/oder Stärke und/oder Mehl, geruchs- und geschmackgebenden Stoffen und/oder Gelier- und Verdickungsmitteln, sowie als charakteristische Zutat mindestens 3 % Süßholzsaft (*Succus liquiritiae*; in der handelsüblichen Trockenform) hergestellt.

Ammoniumchlorid, welches umgangssprachlich auch als **Salmiak** bezeichnet wird, ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches anorganisches Salz. Es weist einen bitteren salzigen Geschmack auf und wird häufig als Aromastoff zur Aromatisierung von Lakritzzeugnissen eingesetzt. Ammoniumchlorid darf nach neuem EU-Recht nach dem *quantum satis*-Prinzip eingesetzt werden (s. Anmerkung in ► Abschn. 10.2). In Deutschland werden aber nach wie vor Lakritzwaren nach ihrem Ammoniumchloridgehalt in drei Klassen eingeteilt und entsprechend gekennzeichnet (■ Tab. 17.4).

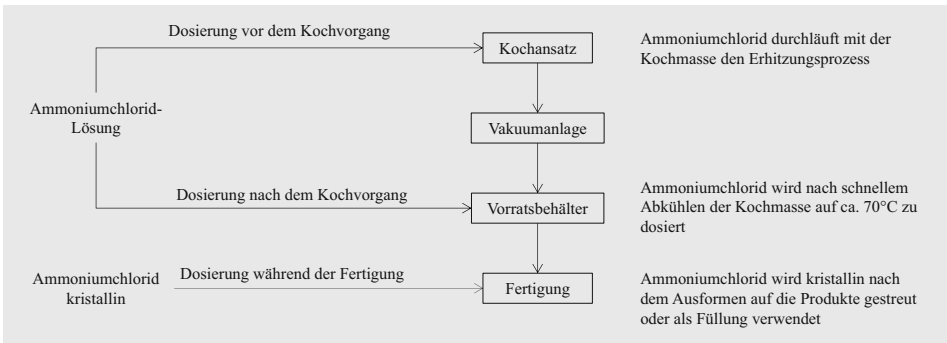
Lakritzzeugnissen werden aus Rohlakritz und weiteren Zutaten hergestellt. Rohlakritz wird aus der Süßholzwurzel gewonnen und seine Herstellung erfolgt im Ursprungsland, von wo aus er in Blockform (Blocklakritz oder als Süßholzsaft in Trockenform bezeichnet) vermarktet wird. Bei der Herstellung wird unter Druck oder im offenen System ein wässriger Extrakt aus der Süßholzwurzel gewonnen, welcher anschließend eingekocht und eingedickt wird. ■ Abbildung 17.3 zeigt ein Schema zur Herstellung von Lakritzzeugnissen. Bei der Herstellung wird eine Grundmasse aus Melasse, Stärke und weiteren Zutaten im Vakuum bei 120 °C für etwas 20–30 s eingekocht, wobei Stärke verkleistert. Das Ammoniumchlorid kann während der Herstellung an verschiedenen Produktionsstufen zugegeben werden (■ Abb. 17.4).

Trüffel (Konfekt-Trüffel) stellen ein Produkt dar, das aus Kakaomasse und Kakaobutter hergestellt wird und evtl. auch Butter enthält und dessen Aussehen an Trüffelpilze (Würzpilze) erinnert. Die Rohmasse wird zur Herstellung von Pralinen verwendet.

Wichtige Merkmale und Bestandteile bei Zuckerwaren sind in ■ Tab. 17.5 gelistet.



■ Abb. 17.3 Schema der Lakritzherstellung



■ Abb. 17.4 Mögliche Wege der Ammoniumchlorid-Dosierung während der Lakritzherstellung

■ **Tab. 17.5** Geschmackgebende und/oder wertbestimmende Bestandteile und Zutaten bei Zuckerwaren (gemäß Richtlinie für Zuckerwaren)

Hinweis in der Bezeichnung ^a auf	Anforderungen		
	Anteil in %		Bestandteile in der Zuckerware
Magermilch/Magermilchjoghurt	mind.	5	Fettfreie Milch- bzw. Joghurttrockenmasse
Milch/Vollmilch/Joghurt	mind.	2,5	Milchfett sowie die diesem Mindestmilchfettanteil entsprechende Menge fettfreier Milch- bzw. Joghurttrockenmasse
Sahne(Rahm)/Sahnejoghurt	mind.	4	Milchfett sowie die diesem Mindestmilchfettanteil entsprechende Menge fettfreier Milchtrockenmasse in Sahne oder Sahnedauerware
Butter	mind.	4	Milchfett aus Butter, Butterreinfett oder Butterfett
Honig	mind.	5	Honig
Malz	mind.	5	Malz oder
	mind.	4	Malzextrakttrockenmasse
Lakritz	mind.	3	Süßholzsatz in der handelsüblichen Trockenform
Mandel, Pistazie, Haselnuss, Walnuss, Erdnuss, etc.	mind.	5	Der namengebenden Sorte
Kokosnuss/Kokos	mind.	5	Kokosraspeln, jedoch
	mind.	25	Kokosraspeln bei Fondantartikeln, wie z. B. Kokosflocken, Kokoswürfeln
Kakao, Schokolade, Schoko, u. ä. ^b	mind.	5	Kakaobestandteile, jedoch
	mind.	4	Fettfreie Kakaotrockenmasse
Cola	mind.	5	Colanuss oder entsprechende Menge Extrakt mit
	mind.	0,15	Coffein, jedoch max. 0,25 %, aus Colanuss oder Auszügen daraus
Guarana	mind.	0,3	Coffein, jedoch max. 0,5 % Coffein aus <i>Semen Paullina cupana</i> oder Auszügen daraus
Traubenzucker (Dextrose, D-Glucose)	mind.	40	D-Glucose bei Traubenzucker-Zuckerwaren,
	mind.	20	Jedoch nur bei Angaben wie: „mit Traubenzucker“ oder „traubenzuckerhaltig“

^a Bei Doppelbezeichnungen (z. B. „Honig-Malz“, „Butter-Karamell“ etc.) ist die Einhaltung der beiden jeweiligen Mindestanforderungen in einem Artikel notwendig.

^b Bei Hinweis auf Schokolade-Überzug oder -Füllung werden ausschließlich Schokoladearten nach der Kakao-Verordnung verwendet

– nicht geregelt

Quelle: Matissek et al. (2010)

Tab. 17.5 (Fortsetzung)

Hinweis in der Bezeichnung ^a auf	Anforderungen	
	Anteil in %	Bestandteile in der Zuckerware
Karamell, Kaffee, Mokka, Brause, Weine, Spirituosen, Früchte		Keine mengenmäßigen Mindestanforderungen, Erforderlich ist „geschmacklich deutlich wahrnehmbare“ Menge der betreffenden Zutat
Vitamine	–	Dosierung erfolgt so, dass die Vitaminmengen in diesen Zuckerwaren in einem physiologisch vertretbaren Verhältnis zu der durchschnittlich verzehreten Tagesmenge liegen

^a Bei Doppelbezeichnungen (z. B. „Honig-Malz“, „Butter-Karamell“ etc.) ist die Einhaltung der beiden jeweiligen Mindestanforderungen in einem Artikel notwendig.

^b Bei Hinweis auf Schokolade-Überzug oder -Füllung werden ausschließlich Schokoladearten nach der Kakao-Verordnung verwendet

– nicht geregelt

Quelle: Matissek et al. (2010)

17.5 Honig

Blütennektar enthält teilweise erhebliche Mengen Saccharose, z. B. der von Buchweizen, Raps und Sonnenblumen bis über 50 %. Zucker befindet sich auch im **Honigtau**, der süßen Ausscheidung mancher Laub- und Nadelgehölze. Diese Säfte werden von Bienen gesammelt und zunächst in der Honigblase gespeichert, wo sie sich mit Enzymen vermischen. Später werden sie in den Wabenzellen des Bienenstocks gelagert, wo sie bei Temperaturen um 33 °C eingedickt werden und reifen. Dabei wird nicht nur Saccharose invertiert, sondern gleichzeitig werden die charakteristischen Aromastoffe des Honigs gebildet.

Honige werden unterschieden:

- nach Pflanzen-Herkunft (verschiedene **Blütenhonige** sowie **Honigtau-Honig**)
- nach Eintragszeit
- nach geographischer Herkunft
- nach Art der Gewinnung (Schleuder-, Press-, Scheibenhonig) und
- nach Verwendungszweck (Speise- bzw. Backhonig)

Honig besteht aus 70–80 % Invertzucker, bis zu 5 % Saccharose, manchmal nicht unbeträchtlichen Mengen an Oligosacchariden („**Honigdextrin**“), verschiedenen Frucht- und Aminosäuren, Mineral- und Aromastoffen. Die wichtigsten in Honig enthaltenen Enzyme sind Saccharase, Honigdiastase sowie Glucoseoxidase. Letztere ist wahrscheinlich für die bakterio-statische Wirkung des Honigs verantwortlich. **Hydroxymethylfurfural (HMF)** kommt in Honig spurenmäßig vor, nach Erhitzen oder zu langer Lagerung können seine Gehalte allerdings erheblich ansteigen. Eine Besonderheit ist **Gelee royal**, der Futtersaft der Bienenkönigin, der wegen seiner biologischen Aktivität manchmal in kosmetischen und geriatrischen Mitteln eingesetzt wird. Er enthält neben **Pantothersäure** auch **10-Hydroxy-2-decensäure** und angeblich gewisse Pheromone.

■ **Tab. 17.6** Zusammensetzung von Honig^a in %

	Mittelwert	Schwankungsbreite
Wasser	17,2	13,4–22,9
Fructose	38,2	27,3–44,3
Glucose	31,3	22,0–40,8
Saccharose	1,3	0,3–7,6
Maltose	5,0	2,7–16,0
Höhere Zucker	1,5	0,1–8,5
Sonstige Zucker	3,1	0–13,2
Stickstoff	0,04	0–0,13
Mineralstoffe	0,17	0,02–1,03
Freie Säure ^b	22	6,8–47,2
Lactone ^b	7,1	0–18,8
Gesamtsäure ^b	29,1	8,7–59,5
pH-Wert	3,9	3,4–6,1
Diastasezahl	20,8	2,1–61,2

^a die Analysenwerte stammen aus Honigen aus den USA

^b mVal/kg

Quelle: Belitz und Grosch (2008)

Honig ist besonders wegen seines Genusswertes beliebt. Dagegen ist eine besondere gesundheitsfördernde Wirkung (außer durch den hohen Anteil an schnell resorbiertem Invertzucker) nicht bewiesen. ■ Tabelle 17.6 enthält eine Zusammenstellung über die Zusammensetzung von Honig. Über toxische Honiginhaltsstoffe ► Abschn. 11.2.12.

Seit 1977 wird in Deutschland das Auftreten von **Varroatose** beobachtet, einer durch die Milbe *Varroa jacobsoni* hervorgerufenen Bienenkrankheit, die bei nicht rechtzeitiger Erkennung zum Zusammenbruch des Bienenvolkes führen kann. Zu ihrer Bekämpfung sind Ameisensäure, Folbex® (Brompropylat) bzw. Perizin® Mittel der Wahl. Die beiden letzteren können über das Wachs in den Honig gelangen. Ameisensäure und Brompropylat werden im Bienenstock verdampft, wobei die Drohnenbrut entfernt werden muss, weil in ihr die Milben nicht erfasst werden. Perizin wirkt dagegen systemisch über die Bienen.

17.6 Getreide (Cerealien)

17.6.1 Wichtigste Getreidesorten

Die mengenmäßig wichtigsten **Getreidesorten** in Deutschland sind Weizen, Roggen und Gerste, während Hafer, Reis und Mais deutlich zurücktreten. Hirse wird häufig in Afrika, Asien und Südamerika angebaut. Weltweit sind Mais, Reis und Weizen die mit Abstand am häufigsten angebauten Getreidearten.

Pseudogetreide		

Von den echten Getreiden werden die getreideähnlichen Pflanzen, die sog. **Pseudogetreide** unterschieden (► Abschn. 17.7). Sie bilden ähnlich wie Getreide stärkehaltige Körner aus. Sie lassen sich jedoch in alleinigem Ansatz nicht zum Brotbacken verwenden, da ihnen für die Teiglockerung das wichtige Klebereiweiß Gluten fehlt.

Weizen (verschiedene Pflanzenarten der Süßgräser (*Poaceae*) der Gattung *Triticum*) ist nach Mais und Reis das weltweit häufigste angebaute Getreide. Nach der Chromosomenzahl lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

- diploider Weizen ($2n = 14$ Chromosomen): „Einkorn-Reihe“
- tetraploider Weizen ($2n = 28$ Chromosomen): „Emmer-Reihe“
- hexaploider Weizen ($2n = 42$ Chromosomen): „Dinkel-Reihe“

Weizen unter der Lupe		

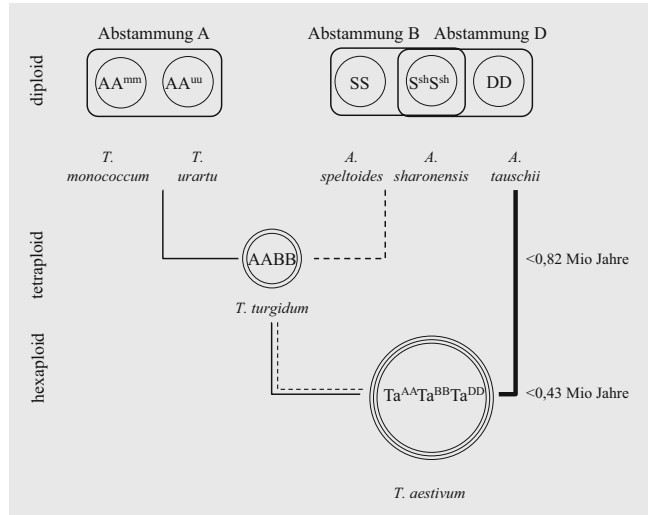
Das **Genom** des Brotweizens (*Triticum aestivum* L.), der etwa 95 % der weltweiten Weizenanbaufläche ausmacht, wurde kürzlich von einem Konsortium aus Wissenschaftlern, Weizenbauern und Züchtern (IWGSC, International Wheat Genome Sequencing Consortium) entschlüsselt. Insgesamt trägt das Genom 17 Milliarden Basenpaare und damit etwa 90.000–100.000 Gene. Das Genom des Weizen ist damit fünf- bis sechsmal so groß wie das des Menschen.

Das Genom besteht aus drei jeweils doppelten Chromosomensätzen (AA, BB und DD), ist also hexaploid. Die Subgenome A, B und D bestehen nach Angaben von Lensmann (2015) aus jeweils sieben Chromosomen. ■ Abbildung 17.5 zeigt die Genomvorläufer und den Stammbaum des Brotweizens.

Den Erkenntnissen zufolge ist die heutige Form des Weizens das Ergebnis zweier Genomverschmelzungen: Vor ca. 500.000 Jahren führte die erste zum tetraploiden Weizen AABB und die zweite vor etwa 100.000 Jahren zum hexaploiden Typus, was vermutlich die Basis für den Aufschwung der westlichen Zivilisation lieferte. Hartweizen für Pasta zählt heute zu den noch existierenden tetraploiden Weizensaaten.

Weizen der **Einkorn-Reihe** ist heute unbedeutend. Wichtig wegen seines hohen **Klebergehaltes** ist dagegen der Weizen aus der **Emmer-Reihe** (Hartweizen, *Triticum dicoccum* L.). Von den Weizensorten aus der **Dinkel-Reihe** wird besonders der Weich- oder Saatweizen (*Triticum aestivum* L.) als Sommer- bzw. Winterweizen angebaut. Er liefert sehr weißes Mehl, weist jedoch geringere Klebergehalte als **Hartweizen** auf (etwa die Hälfte). Die bekanntesten Hartweizensorten kommen aus Kanada und den USA (z. B. Manitoba, Northern Springs). Emmer ist wie Dinkel ein Spelzweizen, was bedeutet, dass das Korn in der Spelze (dünne, harte, trockene Hülse des Getreidekorns) fest eingeschlossen ist und bei der Ernte auch darin verbleibt. Die Kombination aus Korn und Hüllspelze wird **Vese** genannt. Ein vorgekochter, hydrothermisch vorbehandelter, anschließend getrockneter, von der Kleie befreiter und grob bzw. fein gehackter Hartweizen wird in der Türkei und im Vorderen Orient als **Bulgur** oder Bulgurweizen bezeichnet und dient vielfach als Hauptnahrungsmittel.

■ **Abb. 17.5** Genomvorläufer und Stammbaum des Brotweizens (*Triticum aestivum* L.). Erläuterungen siehe Text. Die hochgestellten Buchstaben weisen auf den Namen der zugehörigen Sorte hin. Das Genom BB entstammt den S-Vorläufern. *A. Aegilops*; *T. Triticum*. (Quelle: IWGSC 2014, mod. Lensmann 2015)



Roggen (*Secale cereale*) ist bezüglich Klima und Boden anspruchsloser als Weizen. Er wird bevorzugt in Eurasien, USA und Argentinien angebaut. Auch bei Roggen gibt es eine diploide und eine tetraploide Reihe, die beide durch wichtige Anbausorten repräsentiert sind. Roggenmehl wird meist im Gemisch mit Weizenmehl zum Backen verwendet.

Der Anbau von **Gerste** (*Hordeum vulgare*) steht in der Welt hinter Weizen, Reis und Mais an vierter Stelle. In Deutschland werden die zweizeilige Sommergerste (Braugerste) und die sechszeilige Futtergerste angebaut. Während erstere an jeder Seite einer Spindel ein Korn ausbildet (zweizeilige Gerste), sind bei sechszeiligen Gerstensorten hier jeweils drei Körner angeordnet. Da der Proteingehalt von **Braugersten** unter 12 % liegen soll, werden solche Gerstensorten auf Böden mit geringer Stickstoffdüngung angebaut.

Mais (*Zea mays*) war vor dem 16. Jahrhundert ausschließlich in Südamerika bekannt. Heute sind die USA sein wichtigster Produzent (engl. **corn**). Etwa die Hälfte der Maisernte wird zu Futterzwecken verwendet. Das darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass Mais vielerorts einen beträchtlichen Anteil in der Volksnahrung einnimmt. Bekannte Maisgerichte sind **Polenta** (Italien), **Tortillas** (Mexiko, Südamerika) und **Mammeliga** (Rumänien). Daneben gewinnt Mais Bedeutung als Stärkelieferant und Ausgangsprodukt für die Herstellung von **Isomerase**. Mais bevorzugt warmes und feuchtes Klima.

Reis (*Oryza sativa*) liefert Nahrung für mehr als die Hälfte der Menschheit. Die Reispflanze zählt zu den Gräsern. Unterschieden werden zum einen Kurz-, Mittel- und Langkornsorten, zum anderen je nach Anbaubedingungen Nassreis und Bergreis (Trockenreis). Überwiegend wird Nassreis erzeugt, der bis zur Blüte etwa 10–15 cm tief in Wasser steht. Die bei weitem wichtigsten Erzeugerländer sind die Volksrepublik China und Indien; in Europa wird Reis in Spanien und Italien angebaut.

Polierte Reis ist Reis, dem die sog. Kleie entfernt wurde. Die sehr fettreiche Reiskleie besteht aus Fruchtwand (Pericarp), Samenschale, Aleuron-Schicht (zusammen als „Silberhäutchen“ bezeichnet) und Keimling. Da diese Bestandteile des Reiskorns sehr oxidationsempfindlich sind, werden sie in der Regel entfernt. Reiskeimöl bzw. Reiskleieöl enthält das gesundheitsfördernde **Oryzanol** (► Abschn. 6.3).

Es gibt eine Fülle von verschiedenen Reis-Sorten, u. a.

- **Basmati-Reis** ist langkörniger Duftreis, der aus bestimmten Regionen am Fuße des Himalaya entstammt.
- **Jasmin-Reis** ist langkörniger Duftreis, der ursprünglich aus Nordthailand kommt, heute aber auch in Vietnam, Kambodscha und Italien angebaut wird. Sein Aroma erinnert an Jasminblüten.
- **Patna-Reis** ist ein mild-neutral schmeckender Langkornreis, der ursprünglich aus der nordindischen Stadt Patna stammt, aber heute weltweit kultiviert wird.
- **Naturreis**, auch als Vollkorn- oder Braunreis bezeichnet, ist kaum verarbeitet, d. h. nur die Strohähle (Spelze) wurde entfernt. Die nährstoff- und ballaststoffreichen Außenschichten (Silberhäutchen) und der fetthaltige Keimling bleiben erhalten.
- **Weißer Reis** wurde intensiv gereinigt und verarbeitet. Die Silberhäutchen und die Keimlinge werden abgeschliffen und die Körner poliert.
- **Parboiled Reis** (engl. parboiled: ankochen) wird so hergestellt, dass der Rohreis samt Spelze mit heißem Wasser behandelt wird, so dass sich die Nährstoffe aus der Silberhäutchen lösen und durch starken Druck in das Korn gepresst werden. Anschließend werden die Körner mit Heißdampf versiegelt, dann erst entspelzt und geschliffen.
- **Wild-Reis** ist botanisch betrachtet kein Reis. Die schwarzen Körner werden aus Wassergras gewonnen und gelten heute eher als Delikatesse.

Hafer (*Avena sativa*) wird in Europa und den USA fast ausschließlich als Sommerhafer angebaut. In der Haferproduktion liegt Russland bei weitem an der Spitze; in der Weltgetreideproduktion nimmt Hafer den sechsten Platz ein. Hafer dient meist als Futterpflanze; für die menschliche Ernährung sind Haferflocken und in diätetischer Hinsicht besonders Haferschleim (Ballaststoffe) zu nennen. Die Schleimsubstanz des Hafers ist **Lichenin**.

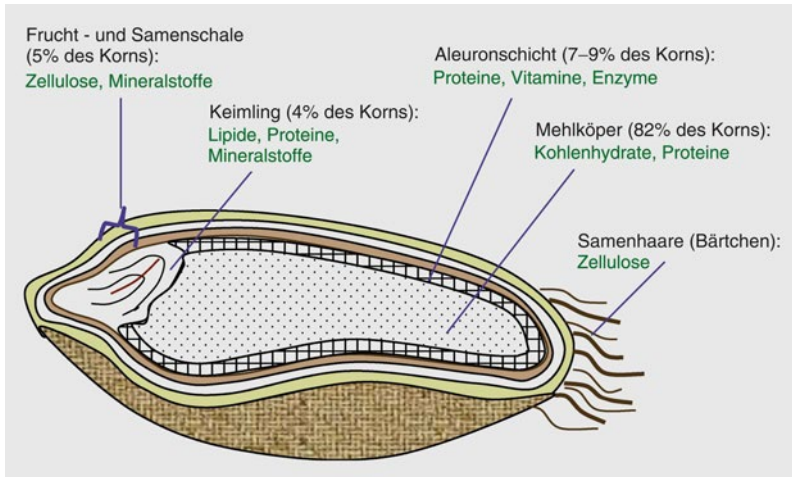
Der im Hafer enthaltene lösliche Ballaststoff **β -Glucon** ist besonders hervorzuheben, da er zur Senkung des Cholesterinspiegels im Blut beitragen kann (EFSA 2010). Das mit rund 7 % reichlich enthaltene Fett ist bei Hafer, im Gegensatz zu anderen Getreidesorten, über das ganze Korn verteilt. Das Fett ist sehr reich an ungesättigten Fettsäuren. Ob Hafer zu den glutenfreien Getreidesorten gerechnet werden sollte, ist zurzeit in der Diskussion, da vermutlich Kontaminationen mit anderen Getreidesorten bei der Ernte oder im Anbau zur Glutenaufnahme führen können. Im deutschen Lebensmittelrecht gilt Hafer als nicht glutenfreies Getreide (Pelzer 2014).

Hirse (*Panicaceae*) wird fast ausschließlich in den Trockengebieten Asiens und Afrikas angebaut und zu Brei oder Fladen verarbeitet. Wichtige Sorten sind Rispen-, Kolben- und Mohrenhirse.

Couscous wird aus angefeuchteten Grießkörnern aus Weizen, Gerste oder Hirse hergestellt. Es ist oft Hauptbestandteil von zahlreichen Gerichten in Nordafrika. Eventuell werden Mehl und Salzwasser zugegeben, so dass sich tropfengroße Klumpen bilden, die zu millimetergroßen Kügelchen geformt und getrocknet werden.

17.6.2 Aufbau und chemische Zusammensetzung

Die Getreidekörner (Längsschnitt durch ein Weizenkorn ■ Abb. 17.6) sind von einer Kornschale umschlossen, die sich aus Fruchtwand und Samenschale (**Pericarp** und **Testa**) zusammensetzt. Es folgt nach innen die meist wabenförmig aufgebaute **Aleuron**-Schicht, die aus Reserveprotein,



■ Abb. 17.6 Längsschnitt durch ein Weizenkorn

Mineralstoffen (hauptsächlich Kalium-, Calcium- und Magnesiumphosphat), Vitaminen (vor allem aus der B-Gruppe), Enzymen und etwas Pflanzenfett besteht. Seitlich am Nährgewebe angeordnet ist der **Keimling**, der reich an Öl, Protein, Mineralstoffen, Vitaminen und Enzymen ist. Der Rest des Getreidekorns (etwa 80 %) besteht aus dem **Mehlkörper**, der dem **Endosperm** zugerechnet wird und der aus Stärkekörnern charakteristischer Form zusammengesetzt ist. Daneben enthält er geringe Mengen an Glucose und Maltose.

Die Stärkekörner sind von einem dünnen Proteinnetz umhüllt (**Haftproteine**), in den Zwischenräumen findet sich das keilförmig geformte **Zwickelprotein**. Haft- und Zwickelprotein des Weizens wirken gemeinsam als **Kleber**, indem sie bei der Teigbereitung leicht Wasser binden und so erst die Herstellung eines viskosen Teiges ermöglichen. Hierbei sind offenbar in ihnen enthaltene Lipoproteine zusätzlich wirksam. Nur das Endosperm-Protein des Weizens entfaltet schon in neutralem Milieu Kleberwirkung, während das entsprechende Roggenprotein erst nach Ansäuern, am besten mit Milchsäure, hydratisierbar ist. Das im Aleuron enthaltene Protein hat keine Klebereigenschaften. Es ist Bestandteil der Kleie.

Die chemische Zusammensetzung der Getreide schwankt nach Art, Sorte, Anbaugebiet und Erntebedingungen. Sie liegt in folgenden Bereichen:

- Wasser ~ 14 %
- Stärke u. Zucker ~ 70 %
- Rohprotein 8–12 %
- Fett 1,5–5 %
- Mineralstoffe ~ 2 %
- Ballaststoffe (Cellulose, Hemicellulosen u. a.) 10–13 %

Bezüglich der Ballaststoffe wird auf ► Abschn. 7.7.13 verwiesen. Hemicellulosen werden in Getreidemehlen durch Arabino-Xylane repräsentiert. Sie bestehen aus β -(1 $\rightarrow$ 4)-verbundenen D-Xylopyranose-Einheiten, von denen die meisten in 2- oder 3-Stellung ein Arabinofuranose-Molekül gebunden enthalten.

Tab. 17.7 Aschegehalte und Ausmahlungsgrad einiger Weizen- und Roggenmehle

Type	Asche mg/100 g Mehl	Ausmahlungsgrad (Ausbeute)
Weizenmehl 405	380–440	Etwa bis 55 %
Weizenmehl 1050	1.000–1.150	Etwa bis 85 %
Roggenmehl 997	950–1.070	Etwa bis 77 %
Roggenmehl 1740	1.640–1.840	Voll ausgemahlen

Gluten

Neben allen Weizenarten (wie Hartweizen, Emmer, Einkorn, Dinkel) enthalten auch Roggen und Gerste **Gluten**.

Getreide mit geringem bzw. keinem Glutengehalt sind Hirse (*Panicum*), Sorghum (*Sorghum bicolor*), Teff (Zwerghirse, *Eragrostis tef*) und Hafer (*Avena sativa*).

Teiglockerung

Gute gelockerte, voluminöse Backwaren (wie Brötchen und Brot) lassen sich aus Brotweizenmehl herstellen. Diese enthalten das Klebereiweiß **Gluten**, welches wiederum aus den kleberbildenden Fraktionen **Gliadin** und **Glutenin** besteht, und die Fähigkeit besitzt, begrenzt quellende, elastisch-plastische Gele zu bilden. Hierdurch wird eine Gashaltung im Teig ermöglicht, die bewirkt, dass die Gebäcke voluminös (locker) werden.

Beim **Roggen** liegt ein anderes Verhältnis der enthaltenden Proteinfractionen vor und es enthält zudem Pentosane, die eine ausgeprägte Wasserbindung aufweisen. Allerdings hemmen die Pentosane die Ausbildung eines Klebernetzwerks. Deswegen werden zur Stabilisierung von Teigen für Brot und Kleingebäck mit hohem Roggenanteil im Allgemeinen Sauerteig-Führungen eingesetzt.

Gerste wird i. d. R. gar nicht zum Backen eingesetzt, sondern als Braugerste verwendet oder zu Malz, Malzmehl oder zum Gerstennährmittel (wie Graupen, Grütze) verarbeitet.

17.6.3 Müllerei

Getreide wird im Zustand der „Totreife“ bei Wassergehalten im Korn von 20–24 % geschnitten und anschließend auf etwa 14–16 % Wassergehalt konditioniert. Bei diesem Wassergehalt ist Getreide zwei bis drei Jahre lagerfähig, der Atmungsverlust an Stärke beträgt dann pro Jahr nur 0,25–2 %. Zur Vermahlung von **Brotgetreide** wird zunächst gereinigt. Der Vorgang der „**Schwarzreinigung**“ umfasst die Entfernung von Schmutz. Fremdsamen (Wildkraut, Fremdgetreide) werden mit dem **Trieur** abgeschieden, leichtere Teile und Staub können mit dem **Aspirateur** entfernt werden. Es schließt sich eine Konditionierung auf 15,5 % Wassergehalt an, bei dem der Mehlkörper optimal mürbe ist, während die Schale zäh bleibt. In der Stufe der „**Weißreinigung**“ werden Barthaare des Korns sowie der Keimling auf rotierenden Schmirgelscheiben abgeschliffen.

Weizenkorn-Fractionen

Ein Weizenkorn gliedert sich in folgende Einzelschichten, die beim Vermahlen zu speziellen Fraktionen vereinigt werden:

Frucht- und Samenschale:	~ 5 %	} Kleie: 16–18 %
Keimling:	4 %	
Aleuron-Schicht:	7–9 %	
Endosperm (Mehlkörper)		Mehl: 82 %

Die Ausbeute-Differenz zu 100 % wird bezeichnet als **Mahlverlust**, **Schälverlust** oder **Fußmehl**.

Zum Vermahlen werden sog. Walzenstühle eingesetzt, in denen sich Walzen (u. U. verschiedenen schnell) gegeneinander drehen. Sie besitzen teils glatte, teils geriffelte Oberflächen. Je nach ihrem Abstand unterscheiden sich

- **Flachmüllerei:** Enger Walzenstand, wird vorwiegend zum Vermahlen von Roggen verwendet. Innerhalb von 4–5 Vermahlungen entsteht ein dunkles Mehl.
- **Hochmüllerei (Grießmüllerei):** Weit auseinanderstehende Walzen brechen das Korn nur unter Entstehung von Grieß und Dunst (körniges Mehl).
- **Halbhochmüllerei:** Hier stehen die Walzen in einem mittleren Abstand zueinander. Sie wird angewandt, um z. B. Weichweizen in 8–9 Schrotungen zu Mehl zu vermahlen.

Während bei der Flachmüllerei in wenigen Mahlvorgängen ein wenig differenziertes Mehl entsteht, wird zur Herstellung von Weizenmehlen eine Kombination aus Hoch- und Halbhochmüllerei genutzt. Mit Sieben und Windsichtern werden die Mahlprodukte nach jedem Mahlvorgang separiert und einer erneuten Vermahlung zugeführt. Je nach der Ausbeute wird von **Ausmahlungsgraden** gesprochen. Ein sehr weißes Weizenmehl „niedrigen Ausmahlungsgrades“ besteht nur aus den Bestandteilen des Mehlkörpers, während „höher“ ausgemahlene Mehle zusätzliche Anteile aus den Randzonen des Getreidekornes enthalten. Da hier u. a. Vitamine, Enzyme, Rohfaser und nicht zuletzt Mineralstoffe gespeichert sind, steigt ihr Anteil in solchen Mehlen. Zur **Mehltypisierung** wird der Mineralstoffgehalt (mg Asche in 100 g wasserfreiem Mehl) herangezogen, der analytisch leicht erfasst werden kann (■ Tab. 17.7).

Spezielle Mehlsorten sind z. B. Steinmetz- und Schlütermehl. Während beim erstgenannten Verfahren das Getreide durch Nassschälen enthüllt und anschließend gemahlen wird, stellt Schlütermehl ein Vollkornmehl dar, dessen Kleianteile vor Zugabe hydrothermal aufgeschlossen und gemahlen wurden.

Mehle sind generell pulverförmig zerkleinerte Lebensmittel, die nach Getreidesorte näher bezeichnet werden (z. B. Weizenmehl). **Grieß** (engl. semolina; ital. semola) ist ein reines Weizenprodukt mit einer Größe von 0,3–1 mm, dessen Name in erster Linie den physikalischen Zustand beschreibt (griech. mittelhochdeutsche Bedeutung: Sandkorn). Im Handel gibt es **Weichweizengrieß**, der vornehmlich zur Bereitung von Brei, Suppen und Süßspeisen verwendet wird, in denen die Grießkörner weitgehend zerkocht sind, und **Hartweizengrieß**, der seine körnige Struktur weitgehend behält. Der noch etwas gelblich gefärbte Hartweizengrieß wird zur Herstellung von Grießklößen, Nudeln und anderen Nahrungsmitteln verwendet. Grießflammeripulver ist aus Weichweizengrieß und Stärke zusammengesetzt und eignet sich zur Herstellung von sturzfähigen Süßspeisen.

Die **Spelzgetreide** Hafer, Gerste, Hirse und Reis werden durch **Schäl­müllerei** verarbeitet, deren Schwerpunkte in der Abtrennung der Spelzen von den Körnern liegen. Dies wird erreicht durch Befeuchten der Körner mit heißem Wasser und anschließendem Trocknen, bevor die Trennung beider Bestandteile in der Schälmaschine erfolgt und das Korn zerkleinert wird. Eine Besonderheit ist die Herstellung von **Haferflocken**. Hafer enthält abweichend von anderen Gramineen größere Mengen ungesättigter Fette im gesamten Korn. Hieraus können sich durch enzymatische Sauerstoff-Übertragung Bitterstoffe bilden. Zur Verhinderung dieser Reaktion wird daher längere Zeit bei 80–90 °C gedarrt. Anschließend wird geschält und gewalzt. Schmelzflocken werden aus rekonstituiertem Hafermehl hergestellt.

Wie bei allen Getreidearten und Gräsern sind auch beim **Reis** Fruchtwand und Samenschale miteinander verwachsen. Mit dem Aleuron bilden sie hier zusammen das Silberhäutchen. Nach dem Schälen wird mehrere Male geschliffen und mit Talkum bzw. Glucosesirup poliert. **Schnellkochender Reis** (► Abschn. 17.6.1) wird durch Hitzebehandlung unter erhöhtem Druck und anschließendem Trocknen aus geschältem Reis hergestellt. Der ausschließliche Genuss von geschältem Reis führte in Ostasien zu Massenerkrankungen an Beriberi, die letztlich nichts anderes als eine Vitamin B₁-Avitaminose ist. Vitamin B₁ ist in den abgeschälten Randzonen von Reis enthalten.

Mais. Zur Abtrennung des Maiskeimlings wird ebenfalls mit Heißdampf behandelt oder vorgequollen. Der Keim wird nach gezielter Schrotung zur Isolierung des Maiskeimöls separiert, das Schrot wie oben gemahlen. Zur Herstellung von Maisstärke ► Abschn. 17.12.

17.6.4 Mehlbehandlung

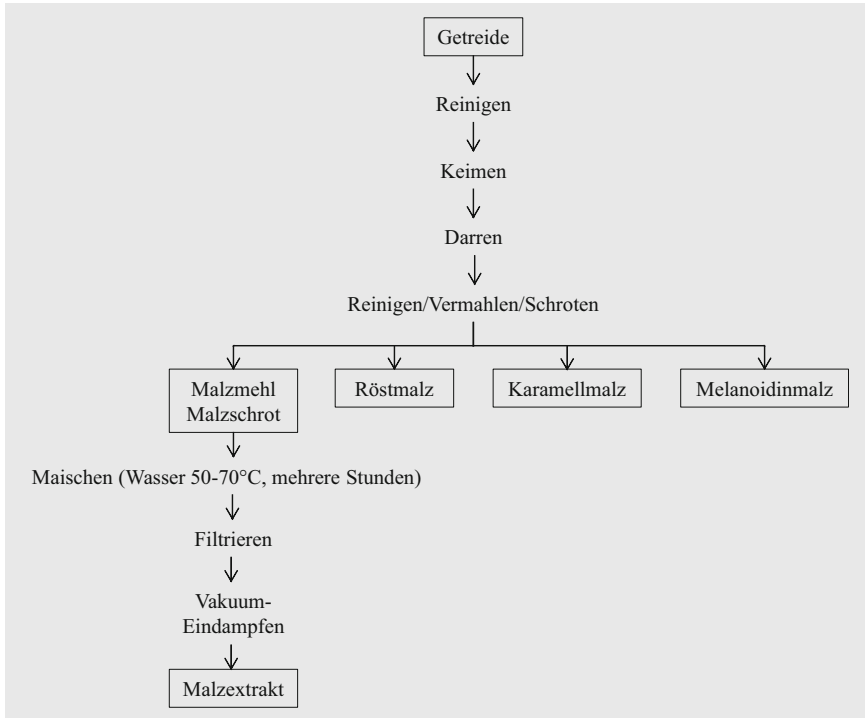
Außer von der Art der Verarbeitung ist das Backverhalten eines Mehls bestimmt von Art und Menge seiner Inhaltsstoffe, den enzymatischen Umwandlungen, seinen rheologischen Eigenschaften, der Korngrößenverteilung und nicht zuletzt vom Wasserbindungsvermögen. Ein Teil dieser Eigenschaften kann mit dem **Farinographen** (Bestimmung des Wasserbindungsvermögens, der Kneteigenschaften) sowie dem **Amylographen** (Bestimmung des Kleisterungsverlaufs) gemessen werden.

Rheologie

Die **Rheologie** ist die Lehre von der Fließfähigkeit der Stoffe (z. B. von Teigen).

Eine **Bleichung** des Mehls wurde früher zuweilen u. a. durch Zugabe von NCl₃, Chlor, Chlordioxid oder Ozon erreicht. Diese Verfahren sind ebenso verboten wie die Zugabe von Oxidationsmitteln (Perborat, Bromat, Persulfat), die einem möglichen Kleberabbau durch mehleigene Proteasen entgegenwirken sollen. Ähnliche Wirkungen werden durch Zusatz von **Ascorbinsäure** erreicht, die offenbar in ihrer Dehydro-Form wirksam ist.

Häufig werden Mehle für Großverbraucher bereits von der Mühle entsprechend ihrem Verwendungszweck eingestellt. Hier werden z. B. kleberarme Partien mit kleberreichen Mehlen gemischt oder Mehle geringer Amylase-Aktivität mit enzymreichen Partien verschnitten.



■ Abb. 17.7 Herstellung von Malz – schematisch. Erläuterungen siehe Text

17.6.5 Malz und Malzextrakt

Malz stellt unter kontrollierten Bedingungen gekeimtes Getreide dar. Die Herstellung erfolgt nach dem in ■ Abb. 17.7 wiedergegebenen Schema. Zunächst wird das Getreide wie Gerste, Weizen, Roggen oder Dinkel in Wasser bei 12–17°C eingeweicht (der Wassergehalt steigt dabei von ca. 14 % auf 40 %).

Zum Beginn der Keimung bilden sich verstärkt hydrolytische Enzyme wie Amylasen, Proteinasen, Cellulasen und Pentosanasen, die dann im Endosperm des Getreidekorns die wasserunlöslichen Reservestoffe in wasserlösliche Verbindungen umwandeln. Nach ca. 6 Tagen wird der Keimprozess der sog. **Grünmalz** durch Darren bei < 80°C gestoppt. Der Wassergehalt sinkt dabei auf 5–7 %. Anschließend werden die Wurzelkeime entfernt. Je nach Bedingungen beim Keimen (Temperatur/Zeit) und beim Darren (Temperatur) werden Malze mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, Farben und Aromen erhalten. Es gibt enzymaktive oder enzyminaktive **Malzmehle**, die auf Teig und Gebäck dementsprechende Wirkungen haben. Dunkle Malzmehle werden als Aroma-, Karamell- bzw. Röstmalz bezeichnet und insbesondere zur Krumenfärbung und Ausbildung eines würzigen Geschmacks in Teigen und Gebäcken verwendet.

Die typische Zusammensetzung eines Weizenmalzmehls:

- Wasser 6–11 %
- reduzierende Zucker 5–8 %
- Stärke 47–64 %
- Protein 10–16 %

■ **Tab. 17.8** Vergleich der Nährstoffgehalte einiger Getreide- und Pseudogetreidesorten in g/100 g essbarer Portion; Brennwert in kcal/100 g essbarer Portion

	Brennwert	Protein (N × 6,25)	Fett	Kohlenhydrat
Amaranth	365	15,8	8,8 (6,6–10,3)	56,8
Buchweizen	336	9,8	1,7 (1,4–2,0)	71,0
Quinoa	334	14,8	5,0 (5,0–5,9)	58,5
Weizen	297	11,4	1,8 (1,6–2,1)	59,6
Mais	323	8,7	3,8 (3,2–4,3)	64,2
Reis (poliert)	345	7,8	2,2 (1,7–2,9)	74,1
Hafer	326	10,7	7,1 (6,8–7,4)	55,7
Sorghum	349	11,1	3,2 (0,1–5,8)	69,7
Hirse	350	10,6	3,9 (2,0–5,0)	68,8

hervorgehoben: überdurchschnittliche Gehalte
Quelle: Pelzer (2014), Daten basieren auf Souci et al. (2008)

- Mineralstoffe 1–2 %
- Fette/Fettbegleitstoffe 1–2 %

Malzextrakte sind dickflüssig und haben einen würzigen, charakteristischen Geschmack. Dunkle Malzextrakte können Alternativen zu Zuckerkulören sein.

Malz und Malzextrakte werden zum Bierbrauen und beim Backen (Brot, Kleingebäck, Feine Backwaren, Dauerbackwaren, Backmittel) bzw. bei Zuckerwaren (z. B. Bayrisch Malz) eingesetzt.

17.7 Pseudogetreide (Pseudocerealien)

Pseudocerealien sind Pflanzen, die zwar Körnerfrüchte tragen, die zum Verzehr geeignet sind, jedoch nicht in die Familie der Süßgräser (Gramineen, z. B. Weizen, Mais, Reis, ► Abschn. 17.6). einzuordnen sind. Pseudocerealien sind im Anbau oft robust und genügsam und weisen hervorragende ernährungsphysiologische Merkmale auf (■ Tab. 17.8).

Wichtige Pseudogetreide sind:

Amaranth (*Amaranthus spec.*) gehört zur Familie der Fuchsschwanzgewächse und produziert Samenkörner, die kaum größer als Senfkörner sind. Zur Entfernung bzw. Inaktivierung der hauptsächlich in den Randschichten enthaltenen Tannine, die die Aufnahme von Nährstoffen beeinflussen können, wird empfohlen, bei der Verarbeitung von Amaranth die

Randschichten/Schale zu entfernen bzw. einen Erhitzungsschritt vorzunehmen. Amaranth ist frei von Gluten.

Buchweizen (*Fagopyrum spec.*) ist kein Gramineen-Gewächs, also kein echtes Getreide, sondern wird der Klasse der Knöterichgewächse zugeordnet. Für den menschlichen Verzehr werden zwei Arten verwendet: **Echter Buchweizen** (*Fagopyrum esculentum* Moench) und der weniger bekannte **Tatarische Buchweizen** (*Fagopyrum tataricum*). Das Protein des Buchweizens weist einen hohen Gehalt an essenziellen Aminosäuren auf (insbesondere Lysin); das Fett enthält zum Großteil ungesättigte Fettsäuren (79 %, besonders Ölsäure und Linolsäure). Buchweizen ist eine sehr gute Quelle für Polyphenole (z. B. Quercetin). Die in Form kleiner Nüsschen auftretenden Früchte haben eine typisch nussige, leicht bittere Note und ein intensives Aroma und werden als ganzes Korn, Grütze, Flocken oder Mehl verzehrt. Buchweizen kann als Ersatz für glutenhaltige Getreide eingesetzt werden.

Quinoa (*Chenopodium quinoa*), auch Inkareis genannt, gehört ebenfalls zu den Fuchschwanzgewächsen. Die Samen sind relativ klein und von runder Gestalt. Quinoasamen enthalten höhere Mengen an Protein, Fett und Ballaststoffen als die gängigen Getreidesorten. Vor dem Konsum werden die im zweischichtigen Pericarp der Körner enthaltenen bitterschmeckenden, die Aufnahme von Mineralstoffen bindenden Saponine entfernt (z. B. durch Waschen, Einweichen, Kochen). Quinoa kann als Beilage wie Reis oder Mehl zur Herstellung für Nudel- oder Brotteige eingesetzt werden. Quinoa ist frei von Gluten.

17.8 Brot und Backwaren

Die Bezeichnung **Backwaren** dient als Oberbegriff für die beiden Lebensmittelgruppen **Brot**, einschließlich Kleingebäck (Brötchen), sowie **Feine Backwaren**, einschließlich Dauerbackwaren. Rechtsverbindliche Begriffsbestimmungen gibt es für Backwaren nicht, jedoch Leitsätze der Deutschen Lebensmittelbuch-Kommission (Leitsätze für Brot und Kleingebäck, sowie Leitsätze für Feine Backwaren). Sie haben den Charakter von Sachverständigengutachten und regeln die Verkehrsbezeichnungen und die Zusammensetzung von Backwaren.

Am weitesten verbreitet sind Brote aus Weizen, nur in Mittel-, Nord- und Osteuropa gibt es auch Roggenbrote. Brote können eingeteilt werden in:

- Weizenbrote: mind. 90 % Weizen, z. B. Weißbrot, Baguette
- Weizenmischbrote: 50–85 % Weizen, z. B. Schwarzwälder Brot
- Roggenmischbrote: 50–85 % Roggen, z. B. Roggen-Weizen-Schrotbrot
- Roggenbrote: mind. 90 % Roggen, z. B. Berliner Landbrot, Pumpernickel
- Spezialbrote:
 - aus besonderen Getreidearten, z. B. Mehrkornbrot
 - mit besonderen Zutaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Weizenkeimbrot, Möhrenbrot
 - mit besonderen Zutaten tierischen Ursprungs, z. B. Buttermilchbrot
 - mit besonderen Teigführungen, z. B. Simonsbrot aus gequollenem Getreide
 - mit besonderen Backverfahren, z. B. Holzofenbrot, Krustenbrot
 - nährwertverändertes Brot, z. B. Ballaststoff angereichertes Brot, Omega-3-Fettsäuren angereichertes Brot
 - Brote für besondere Ernährungsformen, z. B. glutenfreies Brot

Die Ingredienzien eines Weizenbrotes sind Mehl, Milch (Wasser), Salz und Triebmittel (Sauer-
teig, Hefe, Backpulver). Bei Vermischen von Weizenmehl mit Wasser quillt **Kleberprotein**, des-

sen Quelleigenschaften durch Salzzugabe zusätzlich angehoben werden. Kneten bewirkt nicht nur eine innige Vermischung der Teigbestandteile, sondern sorgt auch für intensive Belüftung. Kleberreiche Mehle erfordern längere Knetzeiten als kleberarme. Als Triebmittel werden zur Herstellung von Weizenbrot **Presshefen** (obergärige Bierhefen) verwendet, die entweder in größeren Mengen dem Teig direkt zugesetzt werden oder die sich auch nach Zusatz kleinerer Mengen im Teig selbst vermehren (indirekte Hefeführung). Das letztgenannte Verfahren benötigt zwar einen erhöhten Zeitaufwand und bringt durch Gärverluste niedrigere Brotausbeuten, andererseits entwickeln sich hier mehr Aromastoffe.

Teigführung

Unter **Teigführung** wird die Gesamtheit der Bedingungen verstanden, der ein Teig zwischen dem Zusammenmischen der Zutaten und dem Backprozess unterworfen wird. Hierzu gehören Zeit, Temperatur, Feuchtigkeit, mechanische Einwirkung z. B. durch Kneten sowie Ruhephasen. Im zeitlichen Kontext wird zwischen langer und kurzer Teigführung unterschieden.

Zur Herstellung eines **Roggenteiges** wird **Sauerteig** benötigt. Hierzu wird eine Probe eines in voller Gärung befindlichen Teiges (Vollsauer) mit Mehl und Wasser „angefrischt“, wodurch auch dieser Teig gesäuert wird. Verantwortlich für die Sauerteigbildung sind Milchsäurebakterien, z. B. *Lactobacillus plantarum*, *L. brevis* oder *L. fermentum*. Erst in gesäuertem Zustand vermag das Endosperm-Protein des Roggens Wasser zu binden. Auch die Pentosane erfahren bei dem nun vorherrschenden pH von 4,0–5,5 eine Lockerung und tragen sowohl zur Plastizität des Teiges als auch zur Gerüstbildung im Brot bei. In neuerer Zeit kommen zunehmend **Trockensauerpräparate**, die aus **Quellmehlen** und aus **Reinkulturen** entwickelter Milch- und Essigsäure bestehen, zum Einsatz. Die Lockerung erfolgt dann wie bei Weizenbrot mit Hefe. Außerdem werden heute zunehmend Mischmehle verwendet. So enthält ein Roggenmischmehl 20–30 % Weizenmehl.

Sauerteig

Sauerteig ist ein durch Milchsäure bildende Bakterien gesäuertem Mehlteig aus Roggenmehlerzeugnissen und Wasser. Innerhalb weniger Tage setzt durch mehleigene Mikroorganismen eine spontane Hefegärung und Säuerung ein (**Natursauer**). In Backbetrieben werden jedoch häufig kommerziell erhältliche Reinzuchtsauer eingesetzt, die ein definiertes Gemisch aus Milchsäurebakterien und Hefen enthalten.

Ein Teil eines reifen Sauerteigs wird als **Anstellsauer** verwendet.

Der traditionell hergestellte **Vollsauer** ist ein Sauerteig, der neben Milchsäurebakterien auch die zur späteren Lockerung des Teiges benötigten Hefen enthält. Vollsauer wird in einem dreistufigen Verfahren gewonnen, bei dem die unterschiedlichen Anforderungen von Hefen und Bakterien hinsichtlich Temperatur und Feuchtigkeit berücksichtigt werden. Bei der Gärung entstehen Milchsäure und Essigsäure in einem bestimmten Verhältnis, das entsprechend für das Brotaroma ist. Protein wird enzymatisch zu Aminosäuren abgebaut, die Aromavorstufen darstellen und im nachfolgenden Backvorgang durch Maillard-Reaktion wesentliche Aromastoffe bilden.

Sauerteig (Fortsetzung)

Statt dieser aufwändigen dreistufigen Sauerteigführung stellen viele Bäcker sogenannten **Kurzsauer** in einem einstufigen Prozess her. Dieser säuert den Teig zwar, für die Lockerung muss aber zusätzliche Backhefe eingesetzt werden. Reduzierte Führungen ergeben eine ausreichende Bildung von organischen Säuren, aber eine geringere Aromenbildung. Auch der Einsatz von Teigsäuerungsmitteln in Kombination mit Hefe ist möglich. Dabei entstehen ebenfalls weniger Aromen mit einem entsprechend veränderten Geschmack.
(Quelle: Weiß 2010)

Während **Hefe** bei der Sprossung im Teig Kohlendioxid freisetzt, entwickeln die Milchsäurebakterien des Sauerteiges zusätzlich Methan und auch etwas Wasserstoff. Grundlage für das Wachstum der Mikroorganismen ist allerdings ein genügender Gehalt an Glucose bzw. Maltose im Teig, welche durch Amylasen des Mehls nachgeliefert werden. Nach dem **Trieb** des Teiges und einer Teigruhe von etwa 30–60 min werden die Teigstücke portioniert, nochmals gründlich durchgeknetet, um die Gasblasen gleichmäßig zu verteilen, und ausgeformt.

Beim nachfolgenden **Backprozess** gibt das Endosperm-Protein das gebundene Wasser an die Stärke ab, die dadurch quillt. Gleichzeitig denaturiert das Protein und erstarrt. Durch die Wärmeausdehnung der Gasblasen entsteht die Porung des Brotes. Um die entwickelten Gase nicht entweichen zu lassen, wird vor allem bei Roggenbrot in der ersten Phase des Backprozesses Heißdampf angewendet (**Schwaden**), der die Stärke an den äußeren Gebäckschichten zum Quellen bringt und gleichzeitig für bessere Wärmeübertragung sorgt. In den Poren des Gebäcks sorgen natürliche Glycolipide (z. B. Monogalactosyldiglyceride) für eine Gasretention. Synthetische Emulgatoren können hier unterstützend wirken und steigern das Brotvolumen. Während an der Außenschicht die nicht-enzymatische Bräunung abläuft und die Kruste entstehen lässt, bilden sich durch die gleiche Reaktion im Inneren des Brotes bei niedrigeren Temperaturen die charakteristischen Aromastoffe. An der Außenschicht des Brotes kommt die volle Backtemperatur zur Wirkung, dagegen werden im Inneren des Brotes Temperaturen über 100 °C nicht erreicht.

Backzeiten und -temperaturen müssen nach der Art des Gebäcks unterschieden werden. Während helles **Weizenbrot** etwa 40–50 Minuten bei 230 °C gebacken wird, werden zur Herstellung dunkler **Roggenbrote** niedrigere Temperaturen und längere Backzeiten benötigt. Westfälischer **Pumpernickel** wird nach alten, klassischen Rezepten bis 36 Stunden zwischen 100–180 °C gebacken.

Einen Sonderfall stellt **Knäckebrot** dar. Zu seiner Bereitung werden weiche Roggen- und Weizenschrotteige, denen Eis zur Viskositätserhöhung zugesetzt wurde, zu Platten ausgestrichen und innerhalb von wenigen Minuten bei Temperaturen bis 350 °C ausgebacken. Hier wirkt Wasserdampf als Triebmittel.

Paniermehl (Semmelbrösel) wird aus getrocknetem Weißbrot oder aus Brötchen (Semmeln) durch Mahlen oder Reiben hergestellt. **Panko** ist ein in der japanischen Küche verwendetes sehr helles Paniermehl, welches aus der Brotkrume (Weißbrot ohne Kruste) hergestellt wird. Paniermehl dient zum Panieren von Speisen, wodurch diese nach dem Braten oder Frittieren eine knusprige Hülle bekommen.

17.9 Backmittel

Backmittel (früher **Backhilfsmittel**) sind Substanzen/Mischungen unterschiedlicher Konsistenz und werden dem Teig von Brot oder Backwaren zugesetzt, mit dem Ziel die Verarbeitung des Teiges oder der Masse zu erleichtern und für eine gleichbleibende hohe Qualität der Produkte zu sorgen. So können z. B. enzymarme („hartbackende“) Mehle durch Verschneiden mit Malzpräparaten oder gereinigter Amylase positiv beeinflusst werden: Verbesserung der Teig-Gärung, der **Krumenbeschaffenheit** sowie von Farbe und Aroma der Backware.

Backmittel für die Herstellung von Weizengebäcken (**Brötchen**) weisen typische Bestandteile auf:

- Quellmehle, Quellstärken, Hydrokolloide, **Weizenkleber (Gluten)**
- **Glucose**, die nicht nur ein schnelleres Anwachsen der Hefe gewährleistet, sondern auch die Bräunung der Kruste verstärkt (Maillard-Reaktion)
- **Emulgatoren** vom Typ der Mono/Diglyceride, der Diacetylweinsäuremono/diglyceride oder des Lecithins haben die Aufgabe eine schnellere Fett/Wasserverteilung im Teig zu gewährleisten, mechanische Belastungen aufzufangen, denen die empfindlichen Teigstücke in der automatischen Brötchenstraße ausgesetzt sind. Gleichzeitig erhöhen sie die Gasretention und ermöglichen so größere Backvolumina
- **Phosphate**
- **Enzyme**
- **Ascorbinsäure (Säuerungsmittel)** löst zunächst die Disulfidvernetzungen, die dabei entstehende Dehydro-Ascorbinsäure trägt im fertigen Teigstück wieder zu einer Verfestigung des Klebers bei
- **Milchpulver, Molkenpulver**
- **Cystein** spaltet Disulfidvernetzungen im Kleber und trägt so zu einer gelockerten Kleberstruktur bei, wodurch besser formbare Teige bei verkürzter Knet- und Teigruhezeit entstehen. **Cystin** stabilisiert den Kleber

Einige dieser Wirkungen werden durch natürliche Zutaten zu gewissen Feinbackwaren (Kuchen, Kekse, Torten) erreicht. So fördert Zucker die Hefe-Gärung und die Aromastoffbildung durch Maillard-Reaktion. Eier haben aufgrund des im Dotter enthaltenen **Lecithins** und **Cholesterins** eine emulgierende und mürbemachende Wirkung. Fett macht schließlich das Gebäck mürbe und verfeinert die Krume, gleichzeitig macht es die Kruste weich und geschmeidig.

Eine Übersicht über wesentliche in Brot und Kleingebäck eingesetzte Zusatzstoffe und ihre Wirkungen zeigt ■ Tab. 17.9.

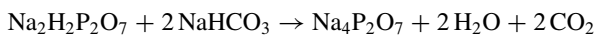
17.10 Backpulver

Gerade in Feinen Backwaren werden als zusätzliche **Triebmittel** Backpulver eingesetzt, die nicht nur wegen der guten Dosierbarkeit die Kuchenbereitung erleichtern, sondern außerdem Nährstoffverluste, die durch Entwicklung einer Mikrobiota entstehen können, vermeiden. Als Nachteil muss allerdings in Kauf genommen werden, dass in mit Backpulver zubereiteten Gebäcken die mikrobiellen Aromastoffe fehlen. **Backpulver** sind aus **Bicarbonat**, einem Säure abspaltenden, festen Agens (Weinstein, Weinsäure, Adipinsäure, saures Natriumpyrophosphat oder Aluminiumsulfat) und einem **Trennmittel** (Stärke) zusammengesetzt. Die Freisetzung von Kohlendioxid geschieht z. B. entsprechend der Gleichung:

■ **Tab. 17.9** Wichtige Backmittel/Zusatzstoffe in Brot und Kleingebäck und ihre Wirkungen

Klassenname	Stoffe	Wirkungen
Mehlbehandlungs- mittel	L-Cystein	Entspannt das Kleberprotein und macht den Teig weicher und elastischer
	L-Ascorbinsäure	Verbessert die Kleberstabilität, der Teig wird fester und das Gebäckvolumen steigt
Emulgatoren	z. B. Lecithin, Mono- und Diglyceride von Speisefettsäuren	Lassen Backzutaten besser miteinander vermischen, es entstehen Brote und Brötchen mit feinerer Porung und größerem Volumen, die länger frisch bleiben
Enzyme	Amylasen	Bauen Stärke zu vergärbaren Zuckern um, die den Hefen als Nahrung dienen, steigern das Volumen von Brot und Brötchen
	Proteinasen	Für Weizenmehle mit festem, wenig dehnbarem Kleber, machen den Teig weicher und elastischer
Verdickungs- mittel, Stabili- satoren	z. B. Guarkernmehl, Hydroxypropylcellulose	Erhöhen die Wasseraufnahme des Teiges und machen die Krume feuchter, verbessern die Frischhaltung
Konservie- rungsstoffe	Sorbinsäure, Propionsäure	Dürfen Erzeugnissen mit erhöhter Schimmelfähigkeit zugesetzt werden: verpacktes Schnittbrot, vorgebackene und verpackte Backwaren, brennwertvermindertes Brot (erhöhter Wassergehalt)
Säuerungs- mittel	z. B. Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure	Verbessern die Backfähigkeit von Roggen- und Mischbrotteigen; erhöhen die Haltbarkeit von Brot
Säureregula- toren	z. B. Calciumcarbonat, Natriumacetat, Diphosphate	Regeln den Säureungsgrad, Natronlauge (E524) dient zur Herstellung von Laugengebäck

Quelle: Weiß (2010)

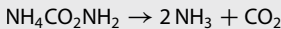
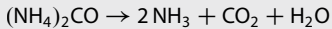


Bezüglich der Kohlendioxid-Freisetzung wird differenziert zwischen dem Trieb (in der Kälte freigesetzter Anteil) und dem Nachtrieb, der der im Ofen freigesetzten Gasmenge proportional ist. Das Verhältnis aus beiden kann durch Art und Kombination geeigneter Säureträger eingestellt werden.

Teiglockerungsmittel

Weitere Teiglockerungsmittel neben Backpulver (Bicarbonat) sind:

Hirschhornsalz, ein Gemisch aus Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbammat:



Ammoniumbicarbonat (ABC-Trieb):



Für sehr schwere Teige (Lebkuchen, Honigkuchen) wird manchmal auch **Pottasche** (K_2CO_3) verwendet.

17.11 Teigwaren

Teigwaren (Nudeln, Pasta) sind kochfertige Erzeugnisse (z. B. Makkaroni, Spaghetti), die aus Weizengrieß mit oder ohne Verwendung von Eiern hergestellt werden. Aus Gründen von Technologie und natürlich auch Qualität werden zu ihrer Herstellung **Hartweizen-Grieße** verschiedener Körnungen verwendet. Da die dafür benötigten Durum-Weizensorten in Deutschland nicht wachsen, wurde hierzulande schon früh dazu übergegangen, **Weichweizen-Grieße** zu verwenden, obwohl sie Nudeln in geringerer Ausbeute liefern und schwieriger herzustellen sind. Werden Teigwaren unter Verwendung von Eiern hergestellt, so wird die Anzahl verwendeter Eier oder Dotter pro Kilogramm der Teigware angegeben. Eizusätze machen den Teig geschmeidiger und beeinflussen das Aroma der Teigwaren positiv. Anhand der Cholesterinkonzentrationen in der Teigware kann der Ei Gehalt analytisch bestimmt werden.

Zur Teigwarenbereitung werden Chargen von Grieß oder Dunst oder Mischungen aus beiden mit 26–32 % Wasser, evtl. Salz und Eiern zu festen, homogenen Teigen geknetet, die mittels hydraulischer Pressen geformt werden. In kontinuierlichen Verfahren, die unter Verwendung von Schneckenpressen ablaufen, wird das Gemisch in körniger Konsistenz zum Pressenkopf transportiert, wo es bei etwa 150 bar in einen plastischen, festen Teig verwandelt und nun geformt wird. Anschließend werden die Produkte in speziellen Trocknungskammern von innen nach außen getrocknet. Man erreicht dies durch relativ hohe Luftfeuchten bei 40–60 °C zu Beginn des Trocknungsprozesses. Auch im weiteren Verlauf der Trocknung können „Schwitzzonen“ durchlaufen werden, um dem Gut Gelegenheit zum Feuchtigkeitsausgleich in der Nudelmasse zu geben. Dies kann auch durch anschließendes Lagern bei definierten Luftfeuchten erreicht werden. Danach wird die Ware mit Wassergehalten von etwa 10 % verpackt, wo sie relativ wenig bruchgefährdet ist.

Die chinesischen **Reisnudeln** werden aus **verkleisterter Reisstärke** unter Beimischung von **Mungobohnenmehl** hergestellt. Auch **Süßkartoffel-** bzw. **Sorghumstärke** kann hierfür verwendet werden.

Fregula Sarda (auch Fregola Sarda) ist eine originelle Nudelart aus Sardinien und ähnelt dem Couscous. Es handelt sich um Nudeln in Kugelform mit 2–3 mm Durchmesser, die aus Weizengrieß hergestellt werden. Durch einen anschließenden Röstprozess bekommen sie ihre typisches, würziges Aroma und ihre Farbe.

17.12 Stärke

Kartoffelstärke fällt beim Reiben/Zerkleinern von Kartoffeln an und kann nach intensivem Waschen mit kaltem Wasser abgetrennt werden. Dem erhaltenen Kartoffelreibsel wird schweflige Säure (SO_2) zur Verhinderung der enzymatischen Bräunung zugesetzt, die auch die Stärke nachteilig beeinflussen würde. 100 kg Kartoffeln geben in der Norm 10–12 kg Kartoffelstärke. Sie wird meist weiter modifiziert (z. B. dünnkochende Stärke), kann aber auch selbst zum Andicken von Soßen aller Art verwendet werden.

Maisstärke. Da die Stärke mit dem Zellplasma recht fest verkittet ist, gestaltet sich ihre Gewinnung schwierig. Zunächst werden die Maiskörner bei 50 °C 1–3 Tage lang vorgequollen, wobei ein Zusatz von etwa 0,1–0,2 % schwefliger Säure den Vorgang begünstigt. Die Körner werden sodann gebrochen, um die Keimlinge freizulegen, die dann im Keimseparator aufgrund ihres hohen Ölgehaltes aufschwimmen und so abgetrennt werden. Aus ihnen wird durch Auspressen und übliche Aufarbeitung das wertvolle Maiskeimöl gewonnen. Die Körner werden anschließend soweit vermahlen, dass die Faser noch abgetrennt werden kann, andererseits werden Stärke und Protein freigelegt. Das gequollene Protein (**Maiskleber**) und die Stärke werden dann in speziellen Separatoren voneinander getrennt.

In  Abb. 17.8 ist die Maisstärke-Fabrikation schematisch dargestellt. Aus dem Kleber kann durch Hydrolyse **Suppenwürze** hergestellt, die eingedampften Maisquellwässer können in der Penicillin- und Hefeindustrie verwendet werden. Der Rest wird zu Futtermitteln verarbeitet.

Maisstärke ist Ausgangsprodukt für Puddingpulver und Cremespeisen, für Kinder- und Krankenernährung.

Weizenstärke wird aus Weizenmehl hergestellt, indem das Kleberprotein nach Quellung abgeschieden wird. Sie dient zur Herstellung sowohl von Puddingpulver als auch von Feinen Backwaren.

Reisstärke wird aus Bruchreis gewonnen. Wegen ihrer weißen Farbe und ihres Glanzes wird sie hauptsächlich in der Textilindustrie eingesetzt.

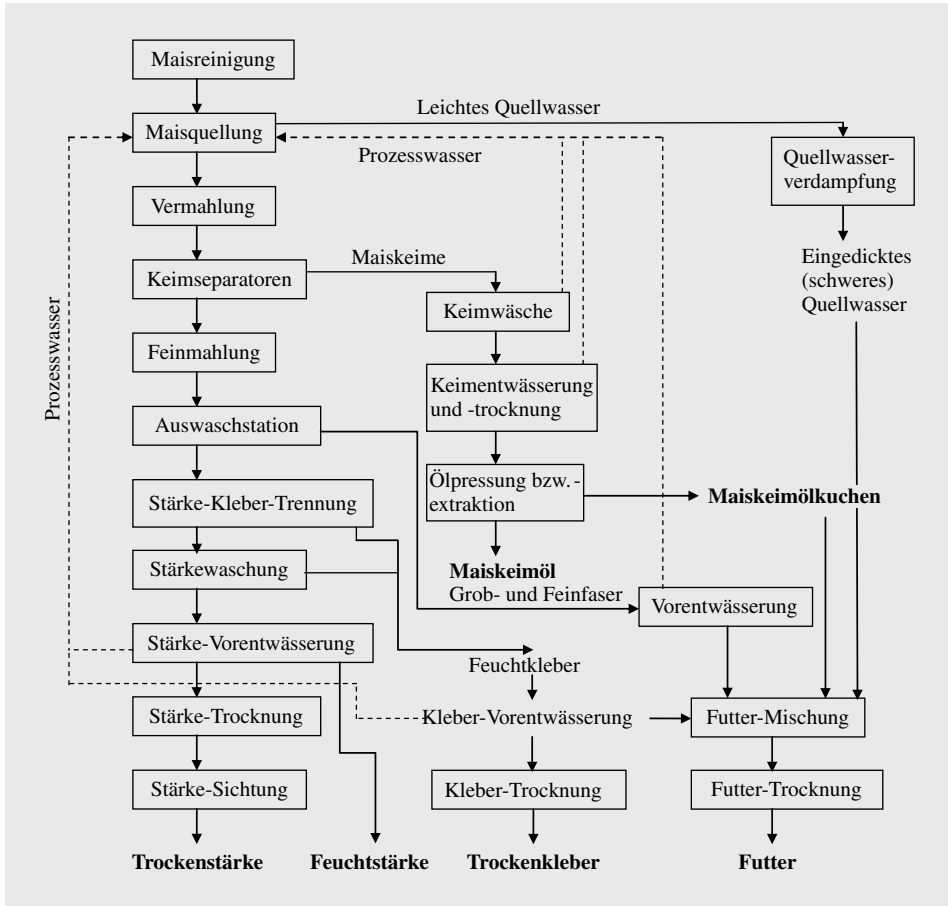
Tapiokastärke (Maniok- bzw. Cassavastärke) wird aus den Wurzelknollen des in tropischen Ländern heimischen Cassavastrauches (*Manihot utilissima* Pohl) gewonnen. Da der Saft der Wurzelknollen ein cyanhaltiges Glycosid enthält, werden die Knollen zunächst abgepresst, sodann getrocknet und gemahlen. Anschließend wird die Stärke mit Wasser herausgewaschen (**Cassavamehl**) oder warm durch Siebe gepresst (**Tapioka**) und heiß getrocknet. Daher ist Tapiokastärke teilweise verkleistert, Sie enthält im Mittel etwa 17 % Amylose und entspricht damit in etwa der Kartoffelstärke.

Sagostärke wird aus dem Mark ostindischer **Sagopalmen** (*Sagus rumphie*, *S. farinifera*, *S. laevus*) oder aus Cycasarten („falscher Sago“, *Cycas circinalis* und *C. revoluta*) gewonnen. Im Alter von 7–8 Jahren enthalten sie etwa 100 kg Stärke in ihren Stämmen, aus denen diese mit Wasser ausgewaschen wird. Zur Herstellung von **Perlsago** wird sie durch Siebe gepresst, in Tücher gerollt und in Pfannen erhitzt, wobei die Oberfläche verkleistert.

Auf die gleiche Weise lässt sich unechter Sago (Kartoffel- und Tapioka-Sago) herstellen.

17.13 Verwendung von nativen und modifizierten Stärken

Stärken werden nur selten als Nährstoffe, viel häufiger dagegen wegen ihrer Quellfähigkeit und der damit verbundenen Eigenschaften (Fließverhalten, Umhüllung bzw. Suspendierung von



■ **Abb. 17.8** Vereinfachtes Schema der Maisstärke-Fabrikation

■ **Tab. 17.10** Quellvermögen einiger Stärken

Stärke	Verkleisterungsbereich (°C)	Quellvermögen
Kartoffel	56–66	> 1.000-fach
Tapioka	58–70	71-fach
Mais	62–72	24-fach
Weizen	52–63	21-fach
Reis	61–78	19-fach
Wachsmais	63–73	64-fach
Amylomais	–	6-fach
– keine Angabe		

Lebensmitteln) eingesetzt. Das Quellvermögen verschiedener Stärken ist in ■ Tab. 17.10 dargestellt. Demnach ist **Kartoffelstärke** in ihrem Quellvermögen unübertroffen. Hier lösen sich die Molekülverbände offenbar leicht auf, während sie bei gequollenen Getreidestärken auch noch in Lösung mehr oder weniger erhalten bleiben. **Wachsmais** ist das Produkt einer Maishybride, die Stärke mit nur geringen Anteilen an Amylose erzeugt, während die Stärke von Amylomais nur sehr wenig Amylopektin enthält.

Die Verteilung der **Amylose** und **Amylopektin**-Gehalte in den Stärken ist für ihre technologischen Eigenschaften wichtig. So bilden amylosereiche Stärken nach Erhitzen klare **Gele**, während Amylopektin in der Hauptsache verkleistert. Dafür **retrogradiert** Amylose relativ leicht, d. h. sie neigt unter Herabsetzung ihres **Wasserbindungsvermögens** zur Rekristallisation. Dabei ordnen sich die Amylose-Helices zu nebeneinander liegenden Molekülen an, aus denen sie unter Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken Hydratationswasser freisetzen. Dies kann bis zur **Synärese** gehen. Amylopektin zeigt hingegen dieses Verhalten nicht. Es liegt auf der Hand, dass sich dieses Verhalten von Amylose, das wir z. B. beim **Altbackenwerden** von Brot beobachten, ungünstig auf die geforderte Kälte-Taustabilität in tiefgefrorenen Lebensmitteln auswirkt. Dagegen ist die Retrogradation in Kartoffelpüree-Pulvern erwünscht, weil damit die Rekonstitutionseigenschaften der Kartoffel verbessert werden.

Synärese

Synärese leitet sich von griech. „Zusammenziehung“ bzw. „Annäherung“ ab und bedeutet das Austreten von Flüssigkeit aus einem Gel, ohne dass die Gelstruktur zusammenbricht. Dies geschieht beim Altern von Gelen aufgrund der hohen Grenzflächenspannung zwischen den Phasen (Gelbildner und Fluid).

Nach Abkühlen verfestigen sich die Kleister der Getreidestärken. Dieser „Puddingeffekt“ wird zur Herstellung von Süßspeisen und Tortenfüllungen ausgenutzt. Dabei werden Mais- und Tapiokastärken wegen der Klarheit ihrer Pasten und Gele bevorzugt. Dagegen eignen sich wachsiges Reis-, Mais- und Sorghumstärken für tiefgefrorene Convenience-Erzeugnisse.

In der Süßwarenindustrie werden **unverkleisterte Stärken** zum Ausformen verschiedener Massen verwendet. Hier soll die sog. **Mogulstärke** (Stärkepulver, das eine entsprechende Form bildet) den Süßwaren (z. B. bei Gummibärchen) schnell und zuverlässig die Feuchtigkeit entziehen.

Verkleisterte Kartoffelstärke bleibt beim Abkühlen meistens unter Fadenziehen flüssig. Allerdings hängt ihr Verhalten, das auf die in ihr gebundenen Phosphatreste zurückgeführt wird, vom Elektrolytgehalt der Lösung ab. Die Anforderungen an die Lebensmittelindustrie sind hingegen gestiegen. So muss z. B. die Viskosität einer Suppe beim Eindosen groß genug sein, um das Absinken fester Partikel wie z. B. Fleischstücke zu verhindern. Andererseits soll sie beim Wiedererhitzen flüssig sein. Hier werden nun modifizierte Stärken eingesetzt, die sich durch größere Stabilität in der Hitze, bei tiefen pH-Werten und gegenüber Scherbeanspruchungen auszeichnen.

Besondere Bedeutung besitzen hier **phosphatmodifizierte Stärken**, die deshalb als Dichtungsmittel für Fertiggerichte, aber auch für Instantprodukte sowie kalt anzurührende Pudding- und Cremespeisen eingesetzt werden. Für Fertiggerichte, Cremes, Desserts, Füllungen, Soßen, Suppen, Geleeartikel, Gummibonbons und Knabbererzeugnisse können (neben zahl-

reichen Verdickungsmitteln): Acetyliertes Distärkephosphat, acetyliertes Distärkeadipat und Stärkeacetat, eingesetzt werden.

Weitere Modifizierungen wie **Mono- und Distärkephosphat, Hydroxypropylenstärke, Hydroxypropyldistärkephosphat, säure- und alkalimodifizierte Stärke** und **oxidierte Stärke** mit einem Gehalt an „zugefügten“ Carboxylgruppen von maximal 0,1 % sind bekannt.

Literatur

- EFSA (2010) EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) Scientific Opinion on the substantiation of a health claim related to oat beta glucan and lowering blood cholesterol and reduced risk of (coronary) heart disease pursuant to Article 14 of Regulation (EC) No 1924/2006. EFSA Journal 8 (12): 1885
- Lensmann E (2015) Weizen unter der Lupe. Nachrichten aus der Chemie 63: 136–137
- Matissek R, Dingel A (2014) unveröffentlicht
- Matissek R, Burkhardt HG, Janßen K (2010) Süßwaren und Honig in: Frede W (Hrsg.) Handbuch für Lebensmittelchemiker, 3. Aufl., Springer Verlag
- Pelzer B (2014) Pseudocerealien und glutenfreie Getreidesorten. Ernährungs-Umschau 61: 31–36
- Reinefeld E et al. (1984) Die Technologie des Zuckers. Chemie in unserer Zeit 18: 181–190
- Reineke D (2014) Natur pur – Malz oder Malzextrakt sind reine Naturprodukte und somit auch ideal für Artisan-Bäcker, denn ihr Zusatz hat auf viele Teige und Gebäcke eine positive Wirkung. Artisan 4: 26–29
- The IWGSC (2014) A chromosome-based draft sequence of the hexaploid bread wheat (*Triticum aestivum*) genome. Science 354: 1251788
- Weiß C (2010) Brot und Backwaren. Ernährungs-Umschau 57: B33–B36

Alkoholhaltige Lebensmittel

Reinhard Matissek

18.1 Alkoholische Gärung

Hefen haben die Fähigkeit, unter anaeroben Bedingungen ihren Stoffwechsel umzustellen. Während sie **aerob** Glucose zu Kohlendioxid und Wasser veratmen, scheiden sie **anaerob** Ethanol und Kohlendioxid ab. Die Formelschemata zeigen dies wie folgt:

- aerob: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- anaerob: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Beim anaeroben Abbau wird nur etwa 1/20 der Energie der aeroben **Dissimilation** von Glucose frei. Dementsprechend wächst Hefe unter anaeroben Bedingungen viel langsamer als in Gegenwart von Luftsauerstoff, da sie wesentlich mehr Glucose umsetzen muss, um ihren eigenen Energiebedarf zu decken.

Folgende Zucker können vergoren werden:

- **Monosaccharide:** Glucose, Fructose, Mannose, in geringem Umfang Galactose
- **Di- und Trisaccharide:** Saccharose, Maltose, in geringem Umfang Raffinose

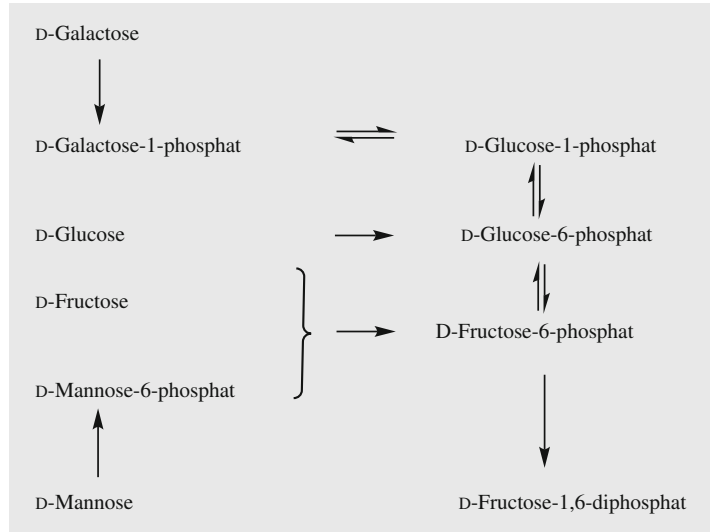
Dabei sind die Stoffwechselwege der aeroben und anaeroben Dissimilation weitgehend identisch. Sie verlaufen zunächst über eine Phosphorylierung von Glucose mittels Hexokinase zu Glucose-6-phosphat (**Robison-Ester**), das durch das Enzym Phosphoglucose-Isomerase in Fructose-6-phosphat (**Neuberg-Ester**) umgewandelt wird. Dieser Ester wird mittels Fructokinase in Fructose-1,6-diphosphat (**Harden-Young-Ester**) verwandelt. Als Phosphat-Reserve dient ATP, die Reaktion läuft in Gegenwart von Magnesium-Ionen ab. Auch Mannose und Galactose werden durch Kinase phosphoryliert (■ Abb. 18.1), wobei Galactose-1-phosphat und Mannose-6-phosphat entstehen. Während letzteres unmittelbar zu Fructose-6-phosphat isomerisiert wird, muss Galactose-1-phosphat mittels einer Waldenase zunächst in Glucose-1-phosphat umgewandelt werden.

Da Hefen über die Enzyme Invertase und Maltase verfügen, können auch **Rohrzucker** und **Maltose** in den Gärprozess eingesetzt werden. Das in Rübenzuckermelasse enthaltene Trisaccharid **Raffinose** kann dagegen nur von bestimmten Heferassen (z. B. untergärige Bierhefen) restlos vergoren werden, da nur sie über das Enzym Galactosidase verfügen und das durch Invertase-Spaltung entstehende Disaccharid **Melibiose** in seine Bestandteile zerlegen können (■ Abb. 18.2).

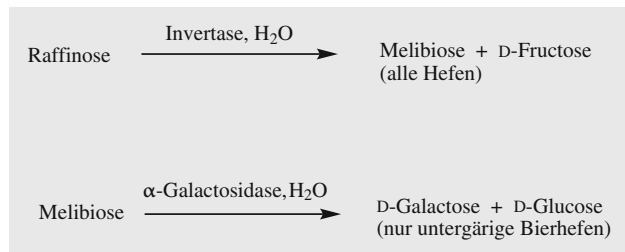
In ■ Abb. 18.3 ist eine Übersicht über den Gärungs-Mechanismus nach dem sog. **Embden-Meyerhof-Weg** dargestellt (und wesentlich detaillierter in ■ Abb. 18.4): Durch das Enzym Aldolase wird Fructose-1,6-diphosphat in Gegenwart von Zn^{2+} - oder Fe^{2+} -Ionen in **Glycerinaldehydphosphat** und **Dihydroxyacetonphosphat** gespalten.

Ersteres wird nun in Gegenwart eines SH-Enzyms und durch NAD^+ intermediär über einen energiereichen Thioester zu β -Diphosphoglycerinsäure oxidiert, wobei anorganisches Phosphat durch Phosphorolyse nach Abspaltung des SH-Enzyms in Form eines energiereichen, gemischten Säureanhydrids gebunden wird. Dieses Phosphat wird anschließend an ADP unter ATP-Bildung abgegeben und stellt den eigentlichen Energiegewinn aus der anaeroben Dissimilation von Glucose dar. Da der Abbau über Dihydroxyacetonphosphat sehr viel langsamer abläuft, wird dieses bevorzugt durch Isomerisierung über den Glycerinaldehydphosphat-Weg dissimiliert, so dass in der Bilanz ein Energiegewinn von zwei ATP resultiert. Die durch Phosphat-Abspaltung entstandene 3-Phosphoglycerinsäure verliert nun ein Mol Wasser, und die so gebildete Phosphoenolbrenztraubensäure gibt Phosphat an ADP ab. Auch hier werden infolge der oben beschriebenen Umwandlung von Dihydroxyacetonphosphat

■ **Abb. 18.1** Verstoffwechselung von Galactose



■ **Abb. 18.2** Verstoffwechselung von Raffinose

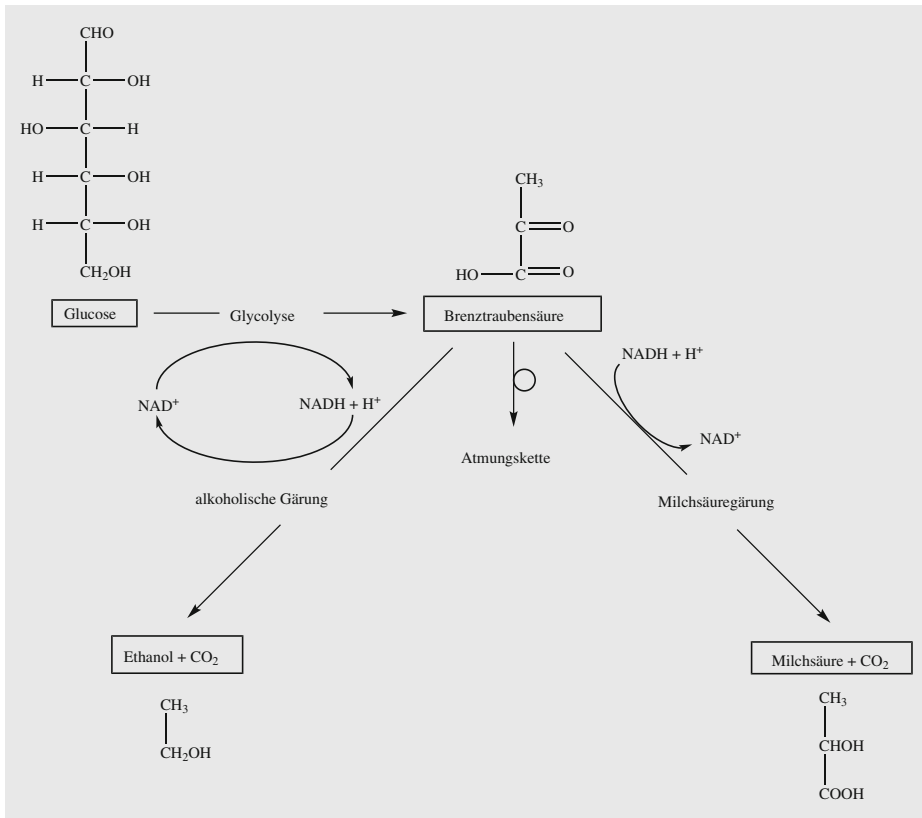


zu Glycerinaldehydphosphat beide Phosphat-Reste des Fructose-1,6-diphosphats wieder auf ADP zurückgeführt.

Die entstandene **Brenztraubensäure** würde unter aeroben Bedingungen über den Citronensäure-Cyclus zu CO_2 und H_2O abgebaut, eventuell auch durch NADH/H^+ zu Milchsäure reduziert werden. Auf dem Wege der alkoholischen Gärung wird sie dagegen decarboxyliert und der entstehende **Acetaldehyd** mittels NADH/H^+ in Ethanol verwandelt. Die aus der Reduktion von Dihydroxyacetonphosphat resultierende Glycerin-Menge beträgt etwa 3%. Sie kann durch Sulfit-Zugabe erheblich gesteigert werden, da dieses den Acetaldehyd abfängt, so dass nun die Umwandlung des Dihydroxyacetonphosphats bevorzugt ablaufen kann. Hefen vergären normalerweise bis zu Alkoholgehalten von 14 Vol.-%, in Ausnahmefällen können bis 18 Vol.-% Alkohol erreicht werden.

18.2 Nebenprodukte der alkoholischen Gärung

Hefen wandeln über ihren Stoffwechsel nicht nur Zucker um, sondern auch andere Inhaltsstoffe der zur Gärung bestimmten Maischen. So stellen die **Fuselöle**, die die wichtigsten unter den **Gärungsnebenprodukten** sind, Überschussprodukte des Aminosäure-Stoffwechsels dar. Sie entstehen (nach einem Vorschlag P. Ehrlichs) durch Decarboxylierung der durch Transaminie-



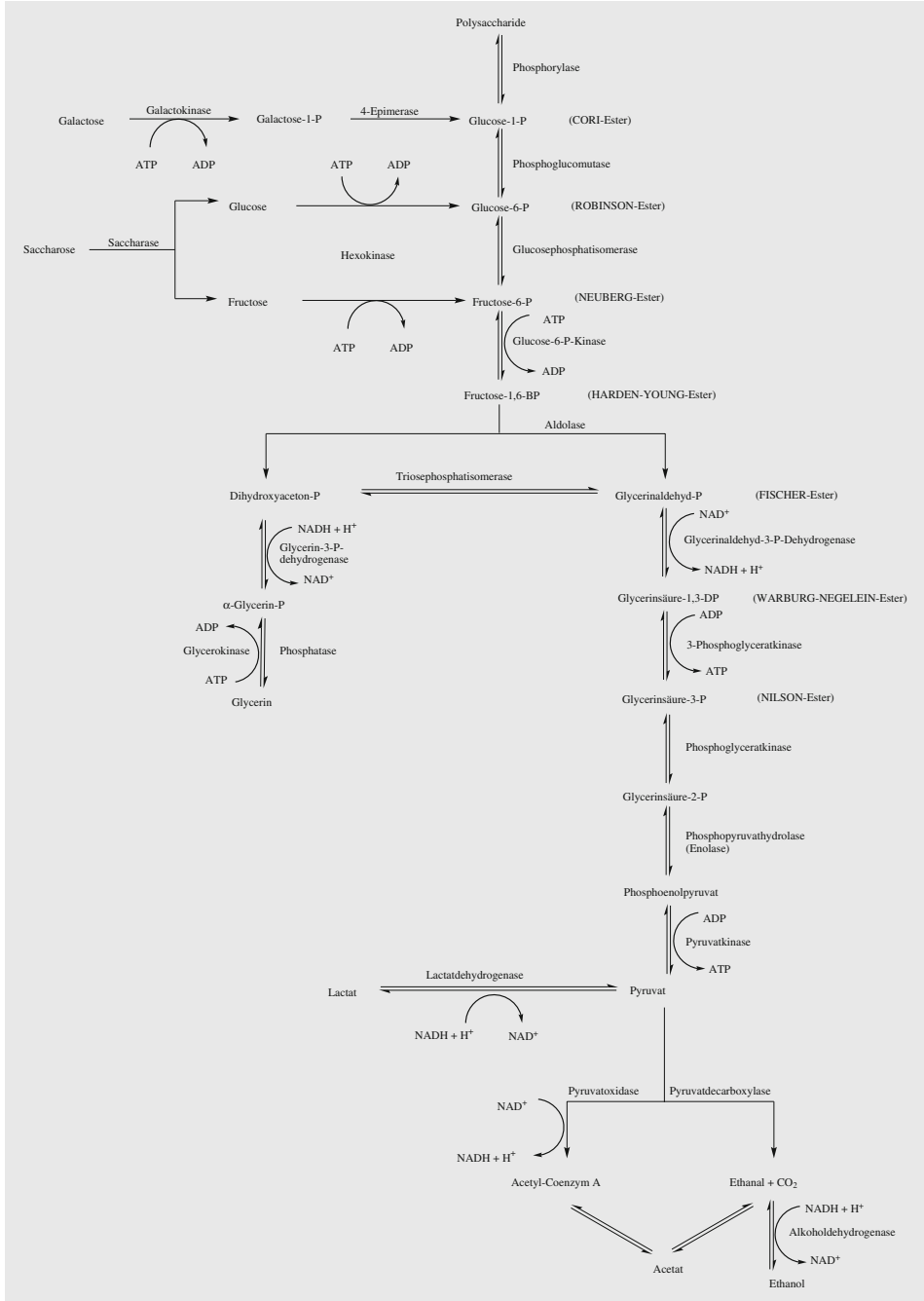
■ Abb. 18.3 Übersicht zur alkoholischen Gärung

rung entstandenen Ketocarbonsäuren, die nachfolgend durch NADH/H^+ in die entsprechenden Alkohole verwandelt werden (■ Abb. 18.5 und ■ Tab. 18.1). So besteht **Gärungsamylalkohol** aus **2- und 3-Methylbutanol-1** und ist auf diesem Wege aus Isoleucin und Leucin entstanden. Allerdings können diese Alkohole auch aus Intermediärprodukten des dissimilatorischen Kohlenhydrat-Stoffwechsels, z. B. durch Umsetzung mit aktiver Essigsäure, entstehen. So sind die in den **Weinfuselölen** enthaltenen Fettsäuren und Fettsäureethylester auf dem „Coenzym-A“-Weg gebildet worden.

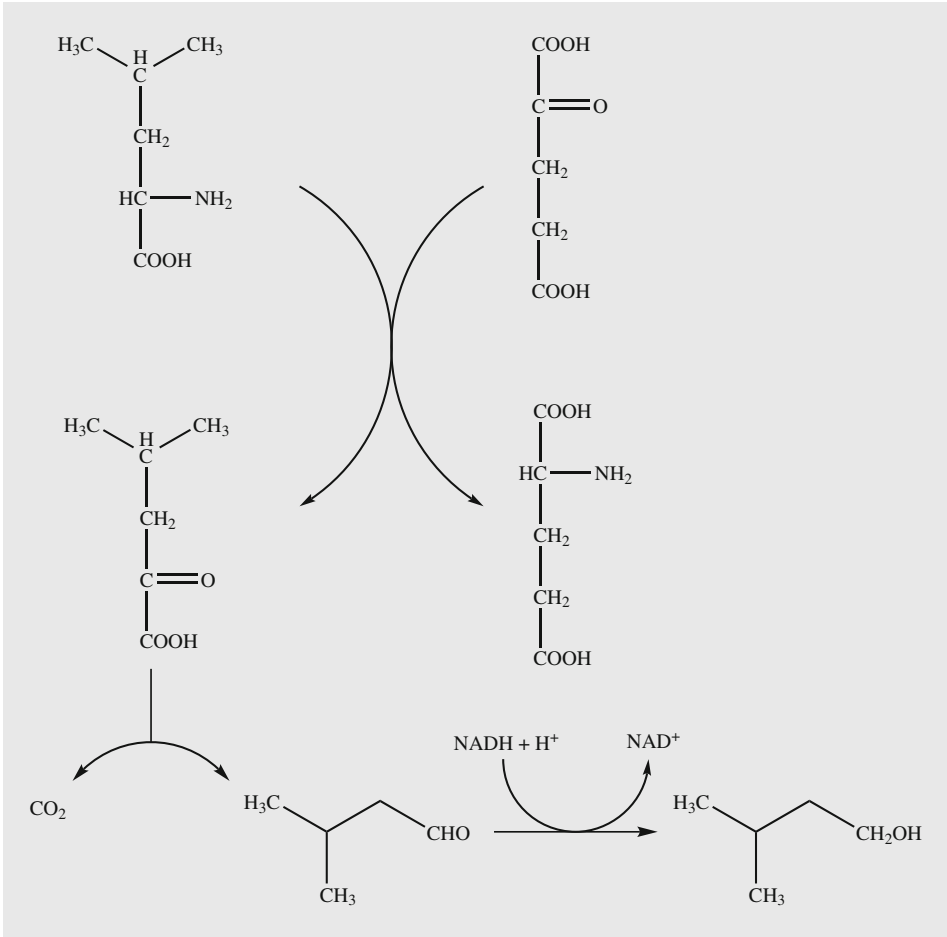
Fuselöle prägen **Bukett** und **Aroma** von Wein und Bier. In destillierten Spiriten (**Spirituosen**) reichern sie sich besonders an und sind hier in größeren Mengen enthalten, wenn sie nicht durch sorgfältige Destillation abgeschieden wurden. Andere Nebenprodukte sind **Methanol**, der durch Abspaltung von Methylester-Gruppen aus Pektinen gebildet wird und besonders in **Tresterweinen** und **-branntweinen** auftritt, bzw. verschiedene Terpenalkohole, die durch Umwandlung natürlicher Verbindungen ähnlicher Struktur entstehen.

Ethanol ist ein schweres Nervengift. Akute Vergiftungen können zu einer Lähmung des Atemzentrums führen und dadurch den Tod auslösen. Die Fuselöle sind generell noch toxischer. Das hängt möglicherweise damit zusammen, dass ihre Lipidlöslichkeit wegen ihrer größeren Kettenlängen größer ist.

Primäre Alkohole sind gute Substrate für Alkoholdehydrogenasen, durch die sie zu Aldehyden dehydriert werden, womit ihre Oxidation zu den entsprechenden Säuren ermöglicht



■ Abb. 18.4 Embden-Meyerhoff-Parnas-Schema der alkoholischen Gärung und Glycolyse



■ Abb. 18.5 Umwandlung von Leucin in 3-Methylbutanol-1

■ Tab. 18.1 Einige Fuselalkohole und ihre Vorläufer

Alkohol	← Carbonyl-Verb.	← Ketocarbonsäure	← Aminosäure
n-Propanol	Propionaldehyd	α-Ketobuttersäure	α-Aminobuttersäure
Isobutanol	Isobutyraldehyd	α-Ketovaleriansäure	Valin
3-Methylbutanol	Isovaleraldehyd	α-Ketoisocapronsäure	Leucin
2-Methylbutanol	Opt. akt. Valeraldehyd	α-Keto-β-methylvaleri- ansäure	Isoleucin
2-Phenylethanol	Phenylacetaldehyd	Phenylbrenztrauben- säure	Phenylalanin

■ **Tab. 18.2** Narkotisierende Wirkung von Alkoholen, bezogen auf Ethanol

Formel	Name	Relative Wirkung
C_2H_5OH	Ethanol	1
$CH_3CH_2CH_2OH$	n-Propanol	3,9
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	n-Butanol	14,3
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	Isobutanol	11,7
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	Isoamylalkohol	52

wird. **Sekundäre Alkohole** werden auf diesem Wege zu Ketonen dehydriert und über den Glucuronat-Weg ausgeschieden.

Der in Trester- und Obstweinen (und den entsprechenden Branntweinen wie z. B. Calvados) vorkommende Methanol wird so zu Formaldehyd dehydriert, allerdings viel langsamer als Ethanol. Dadurch verbleiben er und auch seine Metaboliten viel länger im Körper, was die Toxizität mit erklärt. Methanolgaben von 10–90 mL führen zur Erblindung, 100–200 mL sind für den Menschen tödlich! ■ **Tabelle 18.2** gibt eine Übersicht über die narkotisierende Wirkung verschiedener Alkohole.

Vor allem in Ostasien gibt es häufiger Menschen mit einem Defizit an **Alkoholdehydrogenasen**. Sie können Ethanol sehr schlecht abbauen und leiden daher sehr unter den Nachwirkungen von Alkoholgenuss.

Nachfolgend werden einige alkoholische Genussmittel beschrieben.

Überhöhter Alkoholkonsum

In diesem Zusammenhang seien Folgen ständigen und überhöhten Alkoholkonsums nicht verschwiegen: Bluthochdruck, Schädigungen des Nerven- und Immunsystems, der Leber und Bauchspeicheldrüse, Verdauungsorgane und des Herzmuskels. Die LD_{50} liegt für Ethanol bei etwa 3–4‰ für ungeübte Trinker. Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) hat Ethanol in alkoholischen Getränken als cancerogen für den Menschen eingestuft (IARC-Gruppe 1, 2007). Der Pro-Kopf-Verbrauch an Alkohol betrug in Deutschland im Jahre 2007 immerhin 9,9 L.
(Quelle: Deutsche Hauptstelle für Suchtfragen [2009](#))

18.3 Wein

18.3.1 Einführung

Wein ist laut Definition des heute nicht mehr gültigen Weingesetzes von 1930 „das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der frischen Weintraube hergestellte Getränk“. Diese Definition trifft noch zu, auch wenn die Rechtsregelungen heute durch EU-Vorschriften erfolgen, die für die gesamte Europäische Union gelten.

Die Weinrebe wurde wahrscheinlich von den Römern nach Deutschland gebracht. Ihre Vermehrung geschieht durch Stecklinge bzw. durch Aufpfropfen veredelter Reben. Bodenpflege,

Bodenbeschaffenheit und nicht zuletzt die Witterung sind für den Weinbau von entscheidender Bedeutung. Wir kennen heute weltweit etwa 8.000 Rebsorten, die jede für sich charakteristische Weine liefern. Die zur Weinbereitung vorgesehene Weintrauben dürfen nur auf entsprechend genehmigten Flächen erzeugt werden.

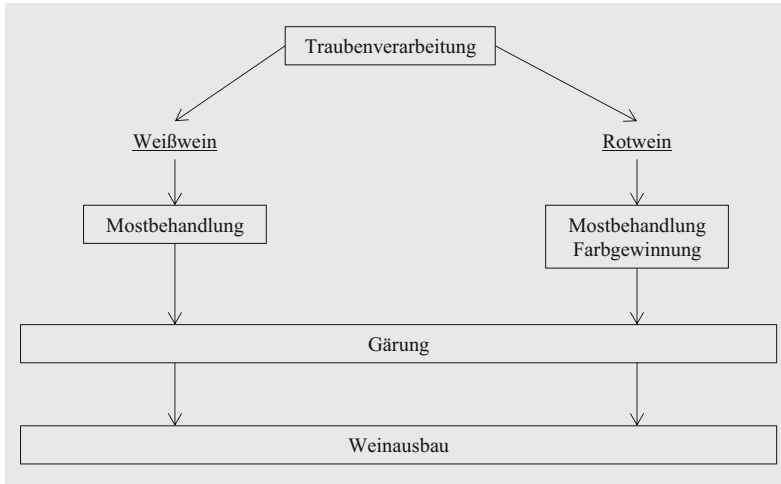
Zu den feinen **Weißweinen** gehören z. B. die Rieslingtraube, der Traminer und der zur Pinot-Familie gehörende Weiße Burgunder. Zu den mittleren Weißweinen zählen der Silvaner, der Chardonnay, der Ruländer (Grauer Burgunder), der Veltliner und der Gutedel.

Zu den feinen **Rotweinen** gehören der Blaue Spätburgunder (Pinot noir fin) sowie die Cabernet-Sorten. Rotweine mittlerer Qualität werden aus der Trollingertraube, dem Merlot, dem Gamay, der Müllerrebe (Pinot meunier, Schwarzriesling), dem Portugieser und dem Lemberger bereitet.

Grundsätzlich hängt die Qualität eines Weins aber vom Anbauort und dem Sonneneinfall im Anbaujahr, nicht zuletzt aber auch von der Weinpflege im Keller ab. Die Rieslingtraube gedeiht vor allem im Rheingau, der Weiße Burgunder in der Champagne. Der Blaue Spätburgunder wird z. B. an der Cote d'Or und im Beaujolais angebaut. Die Bordeaux-Sorten werden häufig aus einem gemischten Satz aus Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc und Merlot erzeugt. In Deutschland werden etwa 60 Rebsorten angebaut, von denen die meisten Kreuzungen sind. Sie sind durch Auslesezüchtung und Kreuzungszüchtung mit Hinblick auf Ertragssteigerungen und frühe Vollreife erzeugt worden. Nachfolgend seien einige Rebenkreuzungen beispielhaft genannt:

- Weißweine
 - Müller-Thurgau: Riesling × Riesling
 - Nobling: Silvaner × Gutedel
 - Scheurebe: Riesling × Silvaner
 - Siegerrebe: Gewürztraminer × Madelaine angevine
 - Huxelrebe: Gutedel × Courtillier musque
 - Rieslaner: Silvaner × Riesling
 - Kerner: Trollinger × Riesling
 - Morio Muskat: Silvaner × Weißer Burgunder
 - Ehrenfelser: Riesling × Silvaner
 - Freisamer: Silvaner × Ruländer
 - Faberrebe: Weißer Burgunder × Müller-Thurgau
 - Perle: Gewürztraminer × Müller-Thurgau
 - Bacchus: Silvaner × Riesling × Müller-Thurgau
 - Ortega: Müller-Thurgau × Siegerrebe
- Rotweine
 - Heroldrebe: Portugieser × Blauer Lemberger
 - Helfensteiner: Blauer Frühburgunder × Trollinger
 - Dornfelder: Helfensteiner × Heroldrebe

Gegenüber weißen Traubensäften zeichnen sich die **Moste** der Rotweintrauben durch sehr viel höhere Gehalte an **Polyphenolen (Gerbstoffe)** aus, die prägend für die Reifung mit zunehmendem Alter sind (0,2 % gegen 2 %). Auf die damit zurückgehende Eigenschaft als Radikalfänger und Oxidationshemmer dürfte vor allem die dem Rotwein nachgesagte, gesundheitliche Wirkung zurückgehen. Über Aufbau der Polyphenole ► Abschn. 20.3. Kreuzungen mit reblausfesten, amerikanischen Wildformen (Amerikanerreben, *Vitis labrusca*) sind wegen des ihnen anhaftenden Fuchsgeschmacks („foxy“) und der Erdbeernote verboten. Rückkreuzungen



■ Abb. 18.6 Vier Schritte zur Weinherstellung

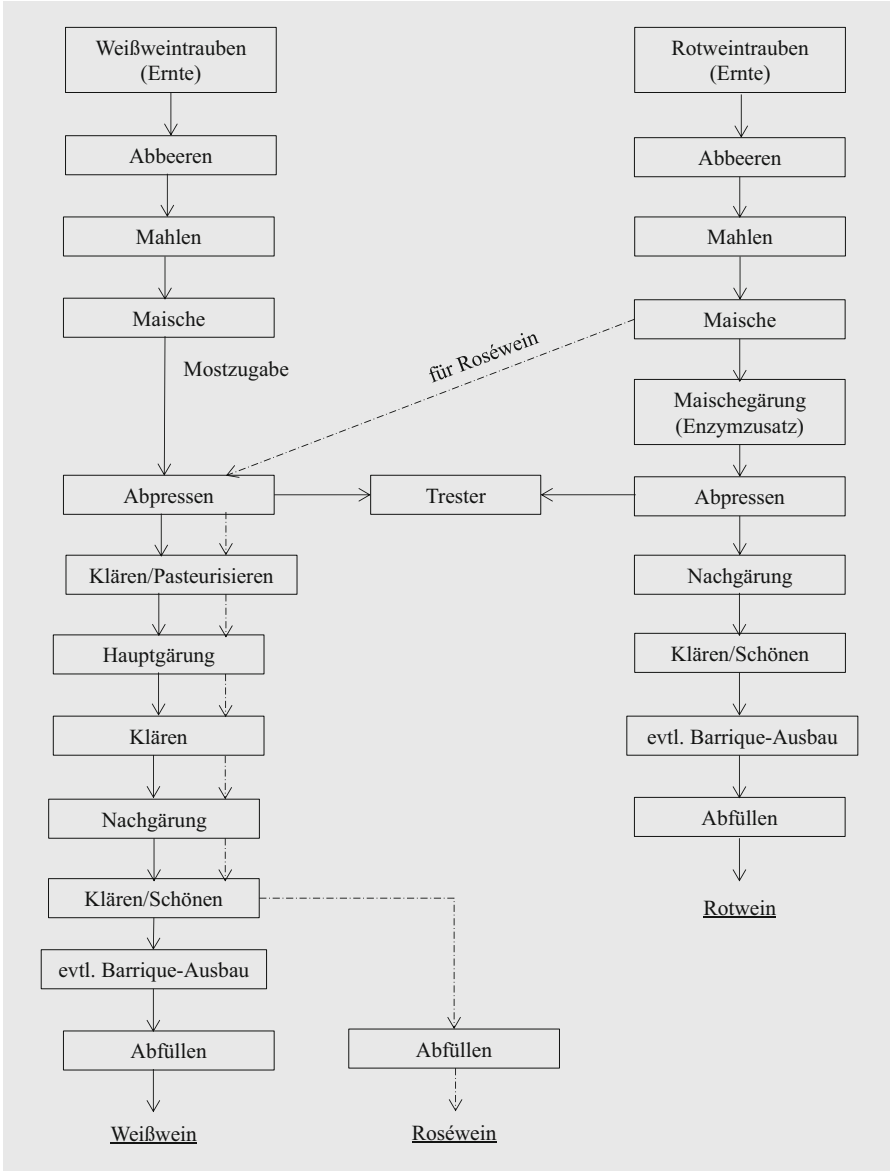
mit europäischen Sorten haben allerdings Weine ergeben, die bei erhaltener Resistenz dieses Fremdaroma nicht besaßen.

18.3.2 Weinbereitung

Die vier Schritte bis zur Weinherstellung sind in ■ Abb. 18.6 prägnant zusammengefasst. Eine Übersicht zur Weißwein-, Roséwein- und Rotweinherstellung zeigt ■ Abb. 18.7.

Im Zeitpunkt der Vollreife werden die Beeren entsaftet (gekeltert). Heute werden anstelle der herkömmlichen Kelter Membran-Tankpressen verwendet. Um den roten Farbstoff des Rotweins, das glycosidisch gebundene **Önidin (Malvidin)**, aus den Beeren zu extrahieren, werden diese vor dem endgültigen Abpressen eingemaischt und einige Tage lang einer Vorgärung überlassen oder auch nur erhitzt bzw. mit pflanzlichen Enzymen (z. B. Vinibon) behandelt. Durch unmittelbares Keltern von Rotweinträumen entstehen dagegen als Endprodukte **Roséweine (Weißherbst)**, während **Schillerweine (Rotling)** aus gemeinsamer Kelterung von Rot- und Weißweinträumen hergestellt werden. Rotwein enthält etwa 2 g Polyphenole im Liter, hauptsächlich Anthocyane. Auch das Önidin gehört hierher, es leitet sich vom Anthocyan **Delphinidin** ab. Polyphenole (► Abschn. 20.3) besitzen eine beachtliche antioxidative Wirkung und sollen vor Herz/Kreislaufkrankungen ebenso schützen wie vor Krebs. So wurde in Frankreich herausgefunden, dass mäßiger Rotweingenuss eine gewisse Schutzwirkung vor Herzinfarkt bewirkt.

Gute Traubenmoste enthalten 12–25 % Zucker (Glucose + Fructose), in überreifen Beeren überwiegt die **Fructose**. **Sorbit** tritt in Beerenmosten kaum auf, dafür reichlich in Apfel- und Birnenmosten. Ihre Verwendung in Traubenmosten kann durch Sorbitnachweis bewiesen werden. Wichtig für die Beurteilung eines Mostes ist seine relative Dichte (diese entspricht in etwa dem „spezifischen Gewicht“), das meist in **Oechsle-Graden** (mittlere Jahrgänge weisen in Deutschland Werte zwischen 70 und 80°Oe auf) ausgedrückt wird. Hieraus kann der Zuckergehalt abgeschätzt werden (■ Abb. 18.8).



■ Abb. 18.7 Übersicht zur Weißwein-, Rosewein- und Rotweinherstellung

bis 75° Oechsle: $\frac{^{\circ}\text{Oechsle}}{4} - 3 = \% \text{ Zucker}$

über 75° Oechsle: $\frac{^{\circ}\text{Oechsle}}{4} - 2 = \% \text{ Zucker}$

■ Abb. 18.8 Abschätzung des Zuckergehaltes

Oechsle-Grad

Der Oechsle-Grad (Grad Oechsle, °Oechsle oder °Oe) ist eine nach F. Oechsle (1774–1852) benannte, eher im deutschsprachigen Raum verwendete Maßeinheit für das sog. Mostgewicht und damit indirekt für den Zuckergehalt des Traubenmostes. Er wird mit einem sog. Aräometer (Oechslewaage) gemessen oder im Labor über die relative Dichte ($d_{20/20}$). Im letzteren Fall wird der Betrag des Mostgewichtes in °Oechsle nach der Formel $^{\circ}\text{Oe} = (d_{20/20} - 1) \times 1.000$ erhalten, d. h. letztendlich ergeben die Zahlenwerte nach dem Komma die °Oechsle. Beispiel: $d_{20/20} = 1,075$ [dimensionslos] = 75°Oe.

Moste werden zum Teil leicht geschwefelt, um Wildhefen abzutöten und sie vor dem Braunwerden (enzymatische Bräunung von Anthocyanen und Polyphenolen) zu schützen. Eventuell werden sie auch mit Aktivkohle behandelt oder einer Kurzzeiterhitzung unterworfen. Für den **Gärprozess** werden meistens Zuchthefen eingesetzt (z. B. *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*), die weitgehend resistent sowohl gegen SO_2 als auch gegen die in roten Mosten enthaltenen Gerbsäuren sind. Die erste Gärung verläuft stürmisch und ergibt nach wenigen Tagen den sog. **Federweißen**. Nach Abtrennen des Trubs (Pektine, Proteine, Gerbstoffe) wird Wein einige Monate lang einer Nachgärung unterworfen. Weine sollten mindestens mehrere Monate gelagert (ausgebaut) werden. Bei der Kaltgärung werden die Moste während des Gärprozesses auf etwa 12 °C gekühlt. Dabei entstehen besonders fruchtig betonte Weine. Beim **Barrique-Ausbau** werden Rotweine nach der ersten Gärung einige Wochen bis Monate in frischen Eichenholzfässern aufbewahrt und anschließend einige Monate in alten Fässern gelagert, bis sich das charakteristische Lagerbukett eingestellt hat. Aromarelevante Verbindungen nach Barrique-Ausbau sind in ■ Abb. 18.9 zusammengestellt.

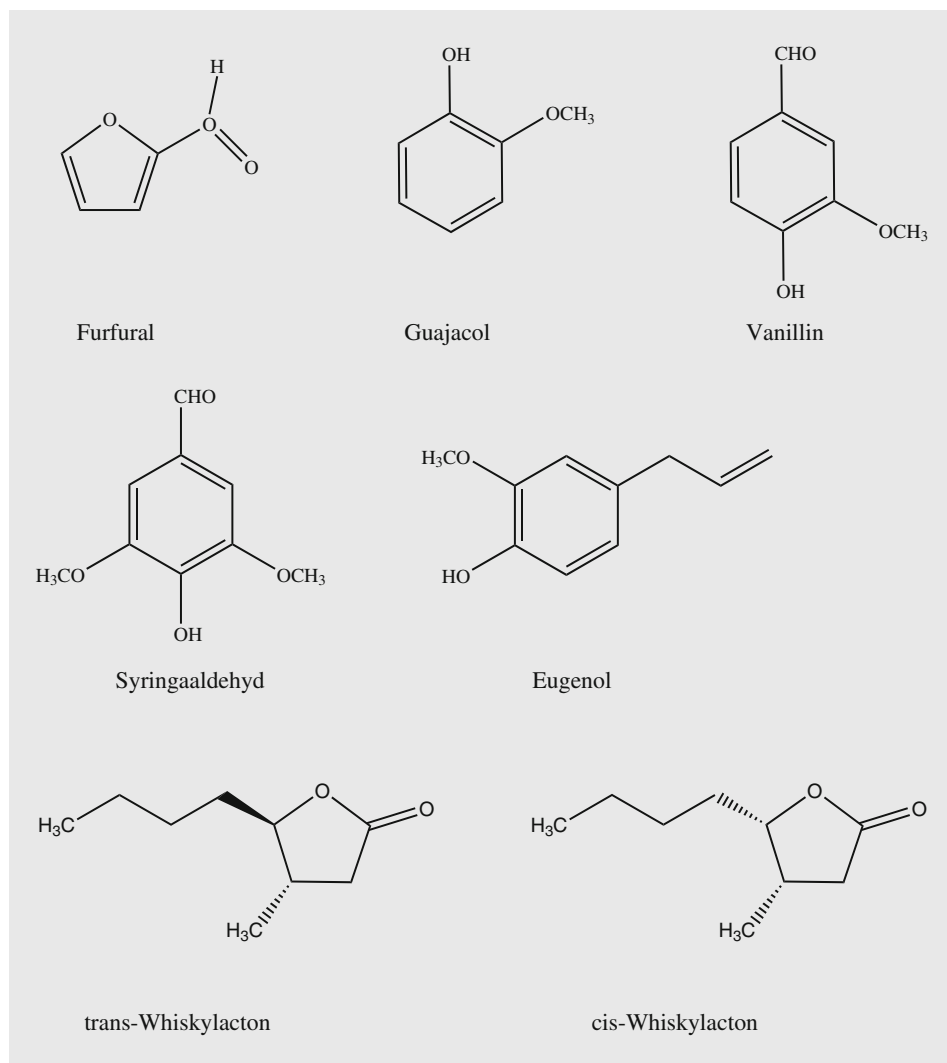
Es gibt verschiedene Verfahren zur **Weinbehandlung**. Hierzu gehören unter anderem:

- **Entkeimungsfiltration** (mittels „EK-Filter“)
- **Blauschönung** zur Ausfällung von Eisen-, Kupfer- bzw. Zink-Ionen mittels $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (sonst durch Bindung an Gelatine, Protein, Tannin u. a.)
- **Entsäuerung** mit CaCO_3 oder Ionenaustauschern

Weinbehandlungsmittel und deren Verwendungszwecke sind in ■ Tab. 18.3 zusammengestellt.

Sehr zuckerarme Moste können einer Trockenzuckerung („Chaptalisieren“) oder Nasszuckerung (mit etwa 30%iger Zuckerlösung) unterworfen werden. Um den Alkoholgehalt eines vergorenen Weines um 1 g pro Liter anzuheben, müssen 240 g Zucker pro 100 Liter Wein zugegeben werden, wovon 25 % für den Hefeaufbau verbraucht werden. Dabei wird Fructose schneller als Glucose vergoren. Eine Zuckerung zu armer Moste wird neuerdings mit rektifiziertem Traubenmost-Konzentrat (RTK) vorgenommen. Hierbei handelt es sich um Produkte, die wohl vorwiegend aus südeuropäischen Mostüberschüssen hergestellt werden. Zu ihrer Herstellung werden geeignete Moste „stumm geschwefelt“ (1–2,5 g SO_2 /L Most) und anschließend ähnlich wie bei der Rübenzuckergewinnung behandelt:

- Mostklärung durch Filtration
- Behandlung mit Kationen- und Anionenaustauschern zur Entfernung der Nichtzucker-Bestandteile
- Konzentrierung auf 70–74 °Brix



■ Abb. 18.9 Aromarelevante Verbindungen nach Barrique-Ausbau. (Quelle: Otteneder 2011)

■ **Tab. 18.3** Weinbehandlungsmittel und deren Verwendungszweck

Gärungshilfsstoffe	z. B. Diammoniumphosphat, Thiamin-HCl
Stabilisierungsmittel	SO ₂ zum Farberhalt, Enzyminaktivierung, bakterizid, Oxidationsschutz Metaweinsäure, Carboxymethylcellulose, Gummi Arabicum zur Verhinderung der Kristallisationsausscheidung
Schönungsmittel	Gelatine, Tannin, Aktivkohle, PVPP zur Verringerung der Gerbstoffe Betonit, Kieselgur, Hausenblase, Casein zur Proteinfällung
Verbesserung der Filtrierbarkeit und Aroma-Freisetzung	Pektoytische Enzyme
Quelle: Otteneder (2011)	

Brix

Brix ist eine aus der Zuckertechnologie stammende nach A.W. Brix (1758–1870) benannte, eher im englischsprachigen Raum verwendete Maßeinheit für den Saccharosegehalt wässriger Lösungen.

Er wird mit einem speziellen Aräometer oder mittels Refraktometer über den Brechungsindex gemessen und bei der Weinherstellung zur Bestimmung des Mostgewichtes verwendet. Neben Brix wird auch noch die Bezeichnung Brix, Grad Brix oder %Brix benutzt und ist letztendlich eine Maßeinheit für die relative Dichte von Flüssigkeiten. Da in Traubenmosten oder Fruchtsäften überwiegend Glucose, Saccharose und Fructose in wässriger Lösung vorliegen, kann über die relative Dichte der ungefähre Zuckergehalt abgeschätzt werden. Eine wässrige Saccharoselösung dient wie folgt zum Vergleich (**Kalibrierung**): Eine Lösung von 1°Brix weist die gleiche relative Dichte auf wie eine 1%ige wässrige Saccharoselösung (Umrechnung: 1°Brix = 4°Oe). (vgl. auch Anmerkung in ► Abschn. 17.2)

Rektifiziertes Traubenmostkonzentrat enthält etwa gleiche Teile Glucose und Fructose sowie in Spuren meso-Inosit und mit zunehmender Lagerdauer steigende Mengen an Hydroxymethylfurfural.

Die wichtigsten Säuren des Mostes sind L(+)-Weinsäure und L(-)-Äpfelsäure etwa im Verhältnis 6:4. Bei der Weinanalyse werden diese als „**nicht flüchtige Säure**“ bezeichnet, ihr Gesamtgehalt beträgt normalerweise 6–12 g/L Wein, in schlechten Jahren auch mehr. Manchmal scheidet sich aus Wein der Weinstein (Kaliumhydrogentartrat) ab, er gilt als Qualitätsmerkmal. Äpfelsäure wird bei langer Lagerung des Weins oder auch durch gezielte Nachgärung (biologischer Säureabbau, malolaktische Gärung) zum Teil durch Decarboxylierung in die schwächer dissoziierte Milchsäure abgebaut. Besonders Rotweine werden dadurch verfeinert. Die „**flüchtige Säure**“ bei der Weinanalytik ist Essigsäure. Weißweine mit mehr als 0,8 g Essigsäure im Liter (Rotweine > 1,2 g/L) sind nicht mehr verkehrsfähig (Essigstich!).

Traubenmoste enthalten je nach Rebsorte und Reifegrad zwischen 120 und 250 g Zucker im Liter, die sich etwa zu gleichen Teilen in Glucose und Fructose aufteilen. In überreifen und edelfaulen Trauben, die von dem Pilz *Botrytis cinerea* befallen waren, überwiegt Fructose. Dieser Pilz hat die in der Beere vorhandenen Säuren zum Teil abgebaut, dagegen den Zucker weitge-

hend erhalten. Durch Abbau der Zellwände konnte außerdem Wasser zum Teil verdampfen, so dass die Mostgewichte ansteigen. Charakteristisch sind auch höhere Glyceringehalte. Moste sehr hoher Zuckergehalte (etwa ab 110°Oechsle) vergären nicht vollständig, sondern es verbleibt eine sogenannte Restsüße. Diese wird häufig erwartet, so dass normalerweise in Weinen von folgenden Zuckergehalten ausgegangen werden kann:

- Qualitätswein ca. 25 g/L
- Spätlese ca. 40 g/L
- Kabinettwein ca. 30 g/L
- Auslese ca. 60 g/L

Um die Restsüße eines Weines einzustellen, können aus technologischer Sicht folgende Verfahren angewendet werden:

- Abstoppen der Gärung durch:
 - Zugabe von mehr als 150 mg/L schwefliger Säure (SO_2)
 - Zugabe von reinem Alkohol („**Spritzen**“)
 - Abkühlen
 - Druckerhöhung mit Kohlendioxid auf über 8 bar
- Zugabe unvergorenen oder angegorenen Traubenmostes (**Süßreserve**) zum vergorenen Wein

In Deutschland wird vor allem das letztgenannte Verfahren angewandt.

Als **trocken** (hier Gegenteil von süß) kann ein Wein bezeichnet werden, wenn sein Zuckergehalt niedriger als 9 g/L ist, wobei er nicht mehr als 2 g/L über dem Säuregehalt (in g/L) liegen darf. Ein Wein mit 7 g Gesamtsäure und 9 g Zucker im Liter ist also noch „trocken“. **Halbtrocken** sind Weine, deren Zuckergehalte nicht höher als 18 g/L betragen, wobei sie höchstens um 10 g/L über den Säuregehalten liegen dürfen.

Sowohl **QbA-Weine** (Qualitätsweine bestimmter Anbaugebiete) als auch **Prädikatsweine** unterliegen einer amtlichen Beurteilung. Prädikatsweine werden zusätzlich als **Kabinett**, **Spätlese**, **Auslese**, **Beerenauslese** oder **Trockenbeerenauslese** bezeichnet, wobei die Qualitätssteigerung mit Ausnahme des Kabinettweins auf spätere Lese, das heißt Anreicherung von Zucker, sowie auf die **Edelfäule** durch *Botrytis cinerea* zurückzuführen ist. Unabhängig davon müssen diese Weine gewisse sensorische Merkmale (Farbe, Klarheit, Geruch und Geschmack) aufweisen, um derartige Bezeichnungen tragen zu dürfen.

Traubenweine enthalten normalerweise 50–100 g Ethanol/L, bei Auslesen liegen die Alkoholgehalte bei 110–130 g Ethanol/L. Die Alkoholgehalte werden in Volumenprozent angegeben. Dabei gilt: 7,95 g Ethanol/Liter = 1 Volumen-%. Da die Hefen rasseabhängig ab bestimmten Ethanolgehalten absterben, kann sicher davon ausgegangen werden, dass Weine mit mehr als 144 g Ethanol/L (= 18,2 Vol-%) gespritzt sind.

Diethylenglycol

In den 1980er Jahren wurden in einigen österreichischen Weinen Zusätze von **Diethylenglycol** ($\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) nachgewiesen, einer Chemikalie, die üblicherweise als Weichmacher für Zellglasfolien und Feuchthaltemittel aber auch als Frostschutzmittel in technischen Bereichen verwendet wird (sog. „Weinskandal“). Diese süß schmeckende Verbindung mit bitterem Nachgeschmack besitzt die Eigenschaft, schon in kleinen Mengen billigen Weinen geschmacklich den Charakter von Auslese-Weinen zu vermitteln, gleichzeitig steigt in der Analyse der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt.

Diethylenglycol wird im Körper über Glycolsäure und Glyoxysäure zu Oxalsäure abgebaut. Es ist stark toxisch und reichert sich durch Rückresorption in der Niere an, wo es zu Nephrosen und Veränderungen der Nierentubuli führt. Erste Vergiftungen beim Menschen beginnen bei Zufuhren von etwa 50–100 mg/kg Körpergewicht.

18.3.3 Schädlinge im Weinbau

Wein wird in Monokulturen gewonnen. Daher wirkt sich ein Befall durch Schädlinge besonders kritisch aus, so dass ganze Regionen vernichtet wurden. Daher ist es wichtig, derartige Schädlinge fern zu halten. Klassisch ist der **Mehltau** (*Oidium*), der mit amerikanischen Reben ursprünglich nach Frankreich eingeschleppt wurde. Verursacher ist der Pilz *Uncinula necator*, der die Beeren aufplatzen lässt. Gegenmittel ist das Bestäuben mit Schwefelpulver.

Die **Blattfallkrankheit** (*Peronospora*) wird von dem Pilz *Plasmopara viticola* verursacht, dessen weißer Pilzrasen Stiele, Blätter und Triebe überzieht und die Blätter abfallen lässt. Gegenmittel sind kupferhaltige Spritzmittel und (kupferfreie) Fungizide.

Die **Reblaus** (*Viteus vitifolii*) befällt sowohl Blätter als auch Wurzeln der Rebstöcke. Sie wurde im vergangenen Jahrhundert in den USA an Wildreben entdeckt und danach auch nach Europa eingeschleppt. Da die Reblaus ihre Eier am Rebstock ablegt, war das Verbrennen befallener Rebstöcke das einzige Gegenmittel. Heute wird der befallene Boden u. a. mit Schwefelkohlenstoff entseucht. Eine andere Möglichkeit ist die Züchtung reblausfester Pflöpfreben.

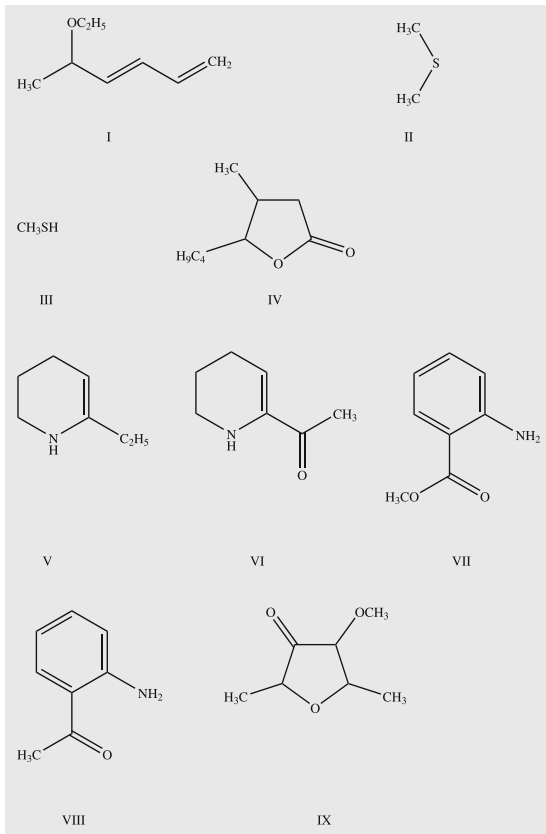
Der **Heu-** oder **Sauerwurm** greift die jungen Beeren in seinem Motten-Stadium an, die er frisst. Gegenmittel sind Insektizide.

18.3.4 Weinfehler

Während der Herstellung und Lagerung des Weins können zahlreiche Reaktionen zu Fehlparomen und Veränderungen der Inhaltsstoffe führen. So kann in einem Wein, der nicht rechtzeitig abgefüllt oder geschwefelt wurde, ein charakteristischer **Sherryton** entstehen. Dieser Sherryton entsteht auch bei extrem alten Weinen. Vorstufen davon sind das Verschwinden der Bukettstoffe und schließlich ein Firngeschmack.

Wenn Eisen-, Kupfer und Aluminium-Ionen in das Weingetränk gelangen, kann dies durch Blauschönung wieder beseitigt werden.

Ein **Rappengeschmack** wird einem Wein dann anhaften, wenn die Weißweitrauben längere Zeit in der Maische gelegen haben, bevor sie abgepresst wurden.



■ Abb. 18.10 Verursacher von Weinfehlern

Ein **Geranienton** wurde bei solchen Weinen gefunden, die mit Sorbinsäure als Konservierungsstoff behandelt waren. Auslöser ist **5-Ethoxy-1,3-hexadien** (I), das durch enzymatischen Abbau aus Sorbinsäure gebildet wurde (■ Abb. 18.10).

Der sogenannte **Böckser** kann dann auftreten, wenn der Traubenmost zu wenig Stickstoff enthält. Die Hefen greifen dann die Proteine an, die unter Freisetzung von **Dimethylsulfid** (II) und **Methylmercaptan** (III) zersetzt werden. Auch gewisse Insektizide können einen Böckser bewirken (■ Abb. 18.10).

Ein **Holzton** im Wein geht auf **3-Methyl-γ-octanolid** (IV) zurück (■ Abb. 18.10). Der sog. **Mäuselton** wird durch **2-Ethyl-** und **2-Acetyltetrahydropyridin** (V bzw. VI) bewirkt (■ Abb. 18.10). Schließlich geht der bereits besprochene **Fuchsgeschmack** auf **Anthranilsäuremethylester** (VII) und **2-Aminoacetophenon** (VIII) zurück.

Der gleichzeitig in solchen Weinen auftretende **Erdbeerton** wird durch geringe Mengen 2,5-Dimethyl-4-methoxy-2,3-dihydro-3-furanon (IX) bewirkt (■ Abb. 18.10).

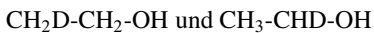
Der **Korkgeschmack** wurde schon in ► Abschn. 14.4 beschrieben.

18.3.5 Methoden zum Verfälschungsnachweis von Weinen

Wein ist ein Produkt, dem besonders häufig Verfälschungen nachgesagt werden. Mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) ist es neuerdings möglich, solche Fälschun-

gen zu erkennen. Eingesetzt wird vor allem die ^{13}C -NMR-Spektrometrie, mit der das ^{13}C -Isotop in den Inhaltsstoffen des Weins gemessen werden kann. Da die entstehenden Spektren relativ einfach sind, kann aus den Linien des Spektrums auf die organischen Inhaltsstoffe und ihre Konzentrationen im Wein geschlossen werden.

Auch das **Wasserstoffisotop** ^2H (Deuterium, D) kann zur Grundlage von NMR-Messungen gemacht werden, auch wenn es nur in geringen Mengen vorkommt (neben 99,985 Mol% H_2 finden sich im Mittel 0,0156 Mol% $^2\text{H}_2$). Zudem besitzt es einen Quadrupolkern ($I = 1$), was zu Linienverbreiterungen im Spektrum führt. Mit Hilfe der **SNIF-NMR** (SNIF = Site specific Natural Isotope Fractionation), die sich sog. Hochfeld-NMR-Spektrometer bis 15 Tesla entsprechend 600 MHz bedient, können indes die ^2H -Linien abgebildet und quantifiziert werden. In der modernen Weinanalytik werden vornehmlich die Linien des Ethanols gemessen:



Das Isotopomere $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OD}$ ist ungeeignet, da hier Deuterium gegen Wasserstoff aus dem umgebenden Wasser ausgetauscht wird. Mit Hilfe der SNIF-NMR kann nicht nur zwischen natürlichem Weinalkohol und Synthesesprit unterschieden, sondern auch Alkohol aus zuge-setztem Zucker (z. B. aus Rübenzucker gewonnen) erkannt werden, weil der Photosynthese-Cyclus der Zucker erzeugenden Pflanze (**Hatch-Slack-Cyclus**: C_4 -Pflanzen neben **Calvin-Cyclus**: C_3 -Pflanzen) wesentlichen Einfluss auf die Menge an eingelagertem ^2H -Isotop hat. Schließlich muss darauf hingewiesen werden, dass das Deuterium-Isotop im Regenwasser von den Polen der Erdkugel zum Äquator hin auf fast das Doppelte zunimmt, weil die Zentrifugalkraft der Erdrotation die im Vergleich zum H_2 -Molekül erheblich schwereren HD-Moleküle nach außen treibt.

Vergleiche mit unvergorenem Beerenmost aus dem Anbaugebiet lassen daher auf die ^2H -Menge und ihre Verteilung im Wein schließen. Natürlich findet diese Methode jetzt auch Anwendung bei der Überprüfung anderer alkoholischer Getränke. Da auch die Stellung des ^2H -Isotops erkannt werden kann, ist diese Methode aussagekräftiger als die ^{14}C -Methode, bei der das zu untersuchende Produkt verbrannt und die Menge an $^{14}\text{CO}_2$ im Gesamt- CO_2 auf den Photosynthese-Cyclus zurückgeführt wird.

18.3.6 Dessertwein

Weine dieser Art zeichnen sich durch besonders hohen Zucker- und Alkoholgehalt aus, der häufig durch Eindicken des Mostes erreicht wird. Häufig werden derartige Weine mit reinem Alkohol verschnitten, so dass Alkoholgehalte über 20 Vol.% (z. B. **Sherry-Wein**) erreicht werden.

18.3.7 Wermutwein

Wermutwein ist kein eigentlicher Wein im Sinne des Weingesetzes, sondern ein weinhaltiges Getränk. Er wird aus verschiedenen Weinen, evtl. unter Zusatz von Alkohol, und Auszügen aus **Wermut** (*Artemisia absinthium*), Anis, Fenchel und weiteren Kräutern hergestellt. **Thujon**, ein bicyclisches Monoterpenketon (s. ► Abschn. 11.2.13, ► Abb 11.13), ist ein starkes Nervengift und kann bei hoher Dosierung schwere Nervenschäden hervorrufen.

la Feé Verte

Bei vielen **Absinthmarken** ist das Produkt von grüner Farbe. Absinth wurde daher auch als „**die grüne Fee**“ (franz. *la Feé Verte*) bezeichnet. Im 19. und frühem 20. Jahrhundert fand Absinth große Popularität und stand im Ruf aufgrund seines Thujon-Gehaltes abhängig zu machen. In neueren Studien konnte der Verdacht der Schädigung durch den Thujon-Gehalt nicht erklärt werden; vielmehr wird heute angenommen, dass die schlechte Qualität der verwendeten Alkohole und die konsumierte Menge zu den damaligen Gesundheitsschädigungen führten.

18.4 Schaumwein

Als Erfinder des **Champagners** gilt der Mönch Dom Perignon. Schaumweine werden aus einem Gemisch von jungem und altem Wein hergestellt, das auf 23–26 g Zucker/L eingestellt wird. Nach Hefezusatz entsteht hieraus ein End-Alkoholgehalt von 10,5 bis 12 % und ein CO₂-Druck von 4 bis 5 bar. Nach entsprechendem Ausbau des Getränks wird der Hefepfropf aus der Flasche ausgeschleudert und das freigewordene Volumen mit Likör bzw. mit Kandiszuckerlösung aufgefüllt. Nach dem CO₂-Druck wird in Frankreich unterschieden zwischen:

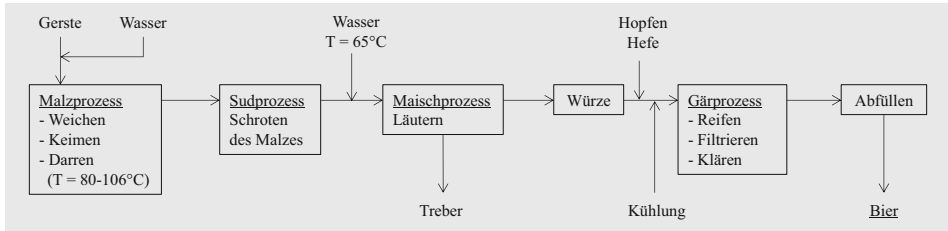
- grand mousseux 4,5–5 bar
- mousseux 4–4,5 bar
- cremant 4 bar

Entsprechend des Zuckergehaltes werden **Schaumweine** deklariert als „trocken“ bei 5 g/L und weniger Zucker, als süß bei etwa 100 g/L. Neuerdings sind Schaumweine mit der Bezeichnung „**ultra brut**“ auf dem Markt. Sie enthalten praktisch nur noch Spuren an Zucker. Nachdem geeignete Werkstoffe zur Verfügung stehen und es auch Maschinen gibt, die Getränke unter CO₂-Druck abfüllen können, ist die früher ausschließlich angewandte **Flaschengärung** größtenteils auf **Tankgärung** umgestellt worden.

18.5 Bier

Bier wird aus Hopfen, gemälztem Getreide, Hefe und Wasser hergestellt. Bezüglich der angewandten Hefesorte wird unterschieden zwischen untergärigen und obergärigen Biersorten. Nach dem 1516 zuerst in Bayern erlassenen „**Reinheitsgebot**“, das von der deutschen Lebensmittelgesetzgebung mit übernommen wurde, dürfen untergärige Biere nur **Gerstenmalz** als Ausgangsmaterial für Alkohol enthalten. Außerhalb Deutschlands werden häufig auch Mais und Reis sowie Saccharose, Glucose und Invertzucker als „**Rohfrucht**“ verwendet.

Nach einem Urteil des Europäischen Gerichtshofes ist in Deutschland auch Bier, das nicht nach dem Reinheitsgebot gebraut ist, verkehrsfähig. Solche Biere können eine Reihe von Zusatzstoffen enthalten, die in anderen Mitgliedsstaaten der EU zugelassen sind, so z. B. Gibberillinsäure als Wuchsstoff bei der Malzbereitung, verschiedene Proteasen zur Trubstabilisierung, Ascorbin- und Citronensäure als Antioxidantien, Propylenglycolalginat, Carrageen, Methylcellulose, *Gummi arabicum* zur Schaumstabilisierung sowie schweflige Säure zur Konservierung.



■ Abb. 18.11 Übersicht zur Bier-Herstellung

Zur **Malzherstellung** wird das gereifte Getreide zum Keimen gebracht, wodurch die Amylase-Gehalte sehr stark erhöht werden. Fertiges, frisches Malz, das nach grünen Gurken riecht, kann neben der Stärke des Korns etwa 5 % Saccharose und 3 % Glucose und Fructose enthalten. Beim nachfolgenden **Darren** bei etwa 80 °C (helles Malz) bzw. 106 °C (dunkles Malz) werden die charakteristischen Aroma- und Farbstoffe infolge der im Korn ablaufenden **Maillard-Reaktion** gebildet. Die in ihrer Form unveränderten Gerstenkörner sind gut lagerfähig. ■ Abbildung 18.11 fasst schematisch die Bierherstellung zusammen.

Zur Herstellung der **Würze** wird das Malz geschrotet und in Wasser auf etwa 65 °C erhitzt, wo der enzymatische Stärkeabbau optimal abläuft. Dadurch wird der Anteil an wasserlöslicher Substanz des Malzes von etwa 20 % bis auf 80 % gesteigert. **α-Amylasen** bewirken dabei eine Stärkeverflüssigung und Dextrinierung, die über die Iod-Stärke-Reaktion kontrolliert wird. α-Amylasen liefern **Maltose** und Dextrine. Anschließend wird die flüssige Würze vom unlöslichen Treber getrennt („**Abläutern**“). Um nun die Enzyme abzutöten und die erwünschten Dextrine zu erhalten, wird die Würze anschließend 2 h mit Hopfen gekocht, dessen Inhaltsstoffe zusätzlich das Bier konservieren. Hierbei werden je nach gewünschtem **Bittergeschmack** 130–500 g Hopfen pro 100 L Würze eingesetzt.

Während des Siedens gehen Inhaltsstoffe des Hopfens wie Bitterstoffe, Terpene und Phenole in den Sud über. Dabei verändern sich primäre Bitterstoffe wie das Humulon in der Sekundärprodukte Isohumulon (■ Abb. 18.12).

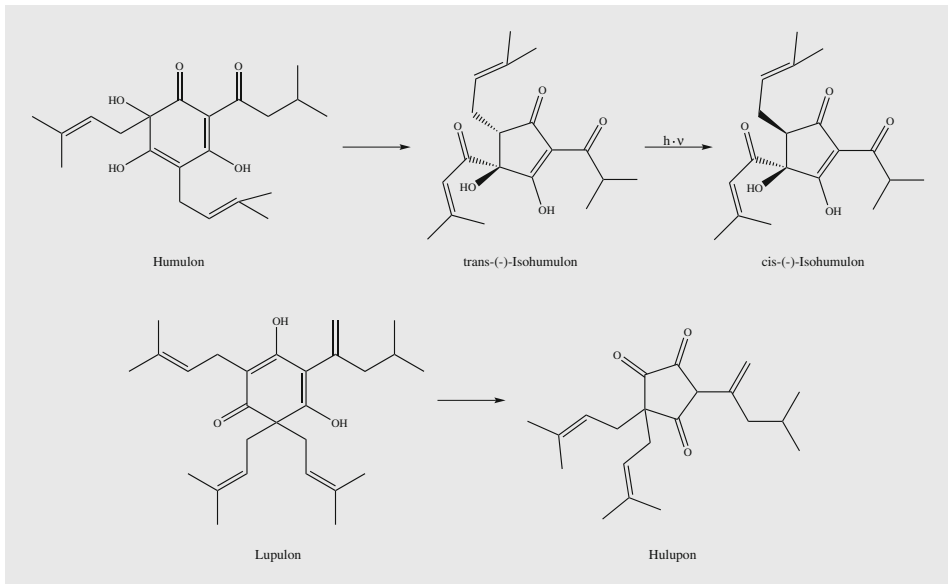
Nach Abkühlen und Belüften wird die Würze mit Zuchthefen versetzt. Bei 5–9 °C dauert die **Gärung** 8–10 Tage. Sie wird in großen Wannen durchgeführt, wobei die abgeschiedene Kohlensäure für anaerobe Bedingungen sorgt.

Anschließend wird die am Boden liegende Hefe (bei „**untergärigen**“ **Bieren**) abgeschieden und das Bier 1–4 Monate in Tanks bei 0–2 °C einer Nachgärung unterworfen. Beispiele für untergärige Biere sind Pils, Märzen, Helles, Lager, Export und Schwarzbier.

„**Obergärige**“ **Biere** (die hier verwendeten Heferassen bilden Sprossverbände und schwimmen an der Oberfläche) werden bei höheren Temperaturen vergoren, auch unterbleibt hier häufig eine Nachgärung. Beispiele für solche Biere sind Weizenbier (in Bayern auch als Weißbier bezeichnet), Kölsch, Alt, Stout und „Berliner Weiße“.

In Deutschland richten sich die Bezeichnungen der Biere nach ihren **Stammwürzegehalten** (gelöste Stoffe vor der Gärung). Sie betragen für:

- Einfachbiere 2–5,5 %
- Vollbiere 11–14 %
- Schankbiere 7–8 %
- Starkbiere 16 % und höher



■ **Abb. 18.12** Bitterstoffe des Hopfens und deren Umwandlung beim Sieden (nach Ebermann 2008))

Biersorten

Pils, Pilsbiere, Pilsener

Es handelt sich um hellfarbige, untergärige Vollbiere, bei denen der Hopfencharakter besonders stark betont ist.

Kölsch

Ist ein aus Gerstenmalz hergestelltes, hoch vergorenes, obergäriges Bier mit einem Stammwürzegehalt von mindestens 11,0 %.

Lager

Ein aus Gerstenmalz hergestelltes, untergäriges Bier mit einem Stammwürzegehalt von mindestens 11,0 %.

Weizenbier, Weißbier

Obergäriges, aus mindestens 50 % Weizenmalz hergestelltes, meist Vollbier. Mit enthaltenem Hefetrüb werden sie als naturtrüb bezeichnet oder blank filtriert als Kristallweizen. Weizenbiere sind wegen des hohen Vergärungsgrades sehr spritzig, meist nur schwach gehopft und manchmal leicht säuerlich im Geschmack (Milchsäure).

Entsprechend schwankt auch der Extraktgehalt von 2–3 % bei **Einfachbieren** bis 8–10 % bei **Starkbieren**. Aus dem Extrakt- und Alkoholgehalt kann die ursprünglich zugrunde gelegte Konzentration an Stammwürze berechnet werden.

Die Alkoholgehalte in Bier liegen für Vollbiere bei 3,5–4,5 Gew.% (Δ 4,5–5,5 Vol-%) und für Starkbiere bei 5–5,5 Gew.% (Δ 6–6,5 Vol-%). Alkoholfreie Biere werden hergestellt, indem normalen, ausgegorenen Bieren der Alkohol durch Umkehrosmose oder Vakuumdestillation bei etwa 30 °C entzogen wird. Beide Verfahren können auch kombiniert werden. Das veraltete sog. „Kälte-Kontakt-Verfahren“ nutzt die starke Hemmung der Alkoholproduktion von Hefe

bei 0 °C aus. Durch die langsame Alkoholbildung kann die Gärung bei einem Alkoholgehalt von 0,5 Vol.-% relativ gut unterbrochen werden. Andere Verfahren belassen die Hefe ohnehin nur kurz in der Würze. Seit 2006 gibt es wirklich „alkoholfreie“ Biere mit nahezu 0,0 Vol.-%.

18.6 Branntwein

Branntwein

Branntwein ist ein Oberbegriff für alle durch Brennen (d. h. Destillieren) hergestellte zum menschlichen Verzehr geeigneten alkoholischen Flüssigkeiten mit mehr als 15 Vol.-% Alkohol.

Zur Branntwein-Herstellung wird geeignetes gärfähiges Material, z. B. Zuckerrohr- oder Zuckerrüben-Melasse, Palmensaft oder Obst, oder nach Aufschließen (mit Wasser verkleistern und einmaischen mit Enzympräparaten) Stärke und Inulin enthaltende Früchte bzw. Getreide, Kartoffeln usw., vergoren. Nach etwa drei Tagen kann „abgebrannt“ (destilliert) werden:

- **Vorlauf**, der u. a. Acetaldehyd, Methanol und niedrig siedende Ester enthält
- **Hauptlauf**, der aus 96 Vol.-%igem Ethanol besteht
- **Nachlauf**, in dem Fuselöle, höhere Alkohole usw. enthalten sind

Der Hauptlauf ist demnach besonders rein und wird als „**Primasprit**“ bezeichnet. Vorlauf und Nachlauf werden zu „**Sekundaspirt**“ vereinigt. Die Alkoholausbeute aus 100 kg eingemaischter Stärke beträgt etwa 60 bis 62 L. Nicht für Trinkzwecke bestimmter Alkohol wird mit Benzin, Benzol, Campher, Pyridin usw. „vergällt“ (sog. **Brennspritus**).

Zur Herstellung von **Trinkbranntweinen** wird Primasprit mit Wasser, evtl. Zucker und Essenzen vermischt. „Branntweinschärfe“ wie z. B. Pfefferauszüge, die im Getränk höhere Alkoholgehalte vortäuschen, sind verboten.

Bei **Edelbranntweinen** stammen die Aromastoffe aus dem Gärgut selbst. Hierzu werden verschiedene Obstarten (Kirschen, Himbeeren, Birnen, Heidelbeeren usw.) mit Hefe versetzt, vergoren und die anschließende Destillation so geführt, dass die spezifischen Aromastoffe („Lut-ter“) mit übergehen. Allerdings sind hier mehrere Destillationen notwendig. Zu den **Obstbranntweinen** zählt auch der **Calvados**. Er wird aus mindestens 12 Tage vergorenem Apfelwein (in Frankreich Cidre) durch Destillation gewonnen und anschließend, ähnlich wie **Cognac**, in Eichenholzfässern gelagert, wo er das weinbrandähnliche Aussehen erhält. Entsprechend seiner Herkunft enthält Calvados geringe Mengen Methanol.

Zur Bereitung von **Wacholderbranntwein** wird eine Wacholdermaische (üblicherweise bestehend aus Gersten- oder Roggenmalz vermischt mit Wacholder) destilliert und der erhaltene Extrakt mit Wasser und Alkohol vermischt. Bekannte Wacholderbranntweine sind **Genever** aus Belgien oder den Niederlanden mit mind. 35 Vol.-% Alkohol und **Gin** mit mind. 37,5 Vol.-% Alkohol. Letzterer enthält zusätzlich Gewürzauszüge wie Kümmel, Anis und Koriander. Zur Entstehung von **Ethylcarbam** in Obstbränden siehe ► Abschn. 11.5.11.

Rum wird aus Zuckerrohr-Melasse, seltener aus frischem Zuckerrohrsaft gewonnen. Er wird häufig mit Alkoholgehalten von über 80 Vol.-% importiert und hier auf Trinkstärke eingestellt. Rum-Verschnitt muss mind. 5 % Rum enthalten.

Cachaça wird aus frisch geerntetem Zuckerrohrsaft hergestellt. Der oder die Cachaça ist in Brasilien eine geschützte Herkunftsbezeichnung. Der Alkoholgehalt liegt zwischen 38 und 48 Vol.-%.

Während **Kornbrände** mindestens 32 Vol.-% Alkohol enthalten müssen, werden Doppelkornbrände auf mindestens 38 Vol.-% eingestellt. Rum und Obstbranntweine enthalten höhere Alkoholgehalte.

Weinbrand wird aus speziellen „Brennweinen“ gewonnen. Das sind normalerweise Weine minderer Qualität, denen zur Erzielung der Haltbarkeit etwa 18–24 Vol.-% Alkohol zugefügt wurde (eine Schwefelung würde dagegen die zur Destillation benutzten Kupferblasen schädigen). Allerdings müssen Brennweine ein bestimmtes Maß an Weinigkeit aufweisen, damit die Spritung zollfrei ist. Reicht die Weinigkeit nicht aus, werden solche Brennweine zu Weinessig verarbeitet.

Nach Destillation wird der Weinbrand in Fässern aus **Limousinholz** gelagert, wobei dem Holz eine Reihe von Inhaltsstoffen entzogen werden (Flavonole, Gerbsäuren, Vanillin und andere). Schließlich wird mit **Typagestoffen** versetzt.

Typage		
Bezeichnung für speziell abgemischte konzentrierte Zusätze zu Weindestillaten zur Erzielung der charakteristischen Weinbrand-Typen. Typagen bringen neben der gewünschten bräunlichen Farbe wichtige sensorische Eigenschaften in das Produkt. Typagen, auch als Bonfikateur bezeichnet, sind Extrakte aus Pflanzen (z. B. Pflaumen), grünen Walnüssen, Mandelschalen (geröstet) und Eichenholz (Chips).		

Cognac ist eine Schutzbezeichnung für Weinbrände aus der Charente, er enthält 40 Vol.-% Alkohol.

Armagnac wird aus Wein der Gascogne nach einem speziellen Verfahren hergestellt, das dem Cognac ähnlich ist. Für beide Getränke bedeutet die Angabe „VSOP“ very soft superior old pale und entspricht einer Lagerung im Fass von mindestens 4 Jahren.

Arrak wird durch Vergären aufgeschlossener Reisstärke und zuckerhaltiger Palmsäfte gewonnen. Das in Indonesien beheimatete Getränk wird mit 38 Vol.-% Alkohol gehandelt (Batavia-Arrak).

Whisky ist ein Branntwein, der aus Gerstenmalz, das über Torffeuern oder Kohlenrauch getrocknet wurde, hergestellt wurde. Seine Lagerzeit beträgt meistens 8–12 Jahre. Neben dem reinen Malzwhisky (oftmals sog. Single-Malts) sind Grain-Whisky und Blended-Whiskey, der verschnitten wurde, bekannt. Neben dem schottischen Whisky gibt es Irischen Whiskey, der weniger rauchig schmeckt und amerikanischen Whiskey, der aus einem Getreidegemisch mit mindestens 51 % Mais hergestellt wird (**Bourbon**).

Wodka ist ein Branntwein aus Getreide- oder Kartoffelstärke, dem cumarinhaltige Gräser (**Cumariningehalt** höchstens 10 mg/L) zur Aromatisierung zugegeben werden.

Tresterbranntwein (z. B. Grappa) wird aus Traubentretern gewonnen, die zunächst vergoren werden und aus denen dann der Alkohol herausdestilliert wird. Er enthält auch etwas Methanol.

Bitterspirituosen. Getränke wie z. B. **Magenbitter**, **Boonekamp®** oder **Underberg®** enthalten neben Alkohol verschiedene Gewürz- und Kräuterauszüge (Anis, Fenchel, Koriander, Zitterwurz, Enzian, Nelken). Ähnlich ist **Campari®** zusammengesetzt, er enthält neben dem

Lebensmittelfarbstoff E122 (Azorubin) auch Wermut- und Calmusauszüge. **Absinth** ist aus Trinkbranntwein und verschiedenen Kräuterauszügen zusammengesetzt, unter ihnen auch Wermut (*Artemisia absinthium* L., das **Thujon** enthält (► Abschn. 11.2.13). Thujon ist ein starkes Nervengift, das Halluzinationen und epileptische Anfälle bewirkt. Vor allem überdeckt es den Alkoholrausch, so dass chronischer Missbrauch auch Nervenschäden durch Alkohol bewirkt.

Als **Verschnitt** bezeichnete Branntweine enthalten in der Regel nur 10 % des originären Branntweins, der Rest sind Alkohol und Wasser.

Wasser/Brand

Wässer oder **Brände** werden aus den vergorenen Maischen der jeweiligen Frucht hergestellt. Der Alkohol bei der Gärung entstammt also aus den vorhandenen Kohlenhydraten. Dieses Verfahren des Vergärens ist wirtschaftlich sinnvoll bei allen Rohstoffen, die ausreichend Zucker enthalten (Steinobst wie Zwetschgen, Kirschen, Pfirsichen, Mirabellen, Pflaumen, Aprikosen u. a.).

Geist

Beim **Geist** werden durch auf die Fruchtmaische zugegebenen neutral schmeckenden Fremdkohlalcohol die Aromen aus den zerkleinerten, aber nicht vergorenen Früchten ausgelaut (mazeriert). Dieses Verfahren wird bei Früchten, vornehmlich bei Beeren, angewandt, die auf der einen Seite viele, interessante Aromastoffe enthalten, aber auf der anderen Seite arm im Zuckergehalt sind, um damit nach der Destillation genügend Alkoholgehalt zu enthalten (z. B. Himbeergeist).

18.7 Liköre

Likör

Unter dem Begriff **Likör** werden aromatische/aromatisierte alkoholische Getränke mit relevanten Zuckergehalten (mind. 100 g/L) verstanden. Der Alkoholgehalt liegt häufiger zwischen 15 bis 40 Vol.-%; es gibt aber viele Ausnahmen.

Liköre werden durch Einlegen von Kräutern oder Pflanzenteilen in Alkohol oder Alkohol/Wasser-Gemische (sog. Mazeration) und anschließende Destillation hergestellt. Es können aber auch Kräuterauszüge dazugegeben werden. Die Süße wird durch Zugabe von Invertzucker oder anderen Zuckern erreicht. Heute können Liköre auch durch Mischen von Fruchtsirupen und/oder Aroma mit Zucker, Alkohol und Wasser hergestellt werden.

Eierlikör wird aus Alkohol, Eigelb (Eidotter) und Zucker bzw. Honig hergestellt und stellt eine Emulsion dar. Der Alkoholgehalt beträgt mind. 14 Vol.-%, typischerweise um 20 Vol.-%. Eierliköre mit vorschriftsmäßigem Alkoholgehalt sind mikrobiologisch stabil, d. h. evtl. vorhandene Salmonellen sterben ab.

18.8 Natürlicher Alkohol in Lebensmitteln

Ist in Verbindung mit Lebensmitteln umgangssprachlich von „Alkohol“ die Rede, ist immer Ethylalkohol, bzw. Ethanol gemeint. Chemisch betrachtet ist „Alkohol“ hingegen die Bezeichnung für Verbindungen, die eine OH-Gruppe (Hydroxyl-Gruppe) im Molekül tragen; Ethanol ist eine davon. Ethanol ist eine flüchtige Verbindung.

Alkohol gelangt gezielt oder durch Nebenreaktionen in Lebensmittel:

- Natürliche alkoholische Gärung
 - Die alkoholische Gärung (► Abschn. 18.1) wird gezielt zur Herstellung alkoholischer Getränke wie Wein (► Abschn. 18.3), Fruchtw Wein, Bier (► Abschn. 18.5) eingesetzt, aus denen durch Destillation dann Branntweine (► Abschn. 18.6), Fruchtbrände gewonnen werden.
 - Auch beim Obstverderb laufen Gärungsprozesse ab, wobei sie hier aber unerwünscht sind.
 - Wird Hefe zur Teiglockerung bei der Herstellung von Brot und Hefegebäck eingesetzt, steht die Bildung des Treibgases Kohlendioxid im Vordergrund. Gleichzeitig läuft aber auch hier die alkoholische Gärung ab, so dass geringe Mengen Alkohol entstehen (■ Tab. 18.4).
- Nebenreaktion bei der natürlichen Milchsäuregärung
 - Bei dieser Art der Gärung bilden spezielle Milchsäurebakterien (Lactobacillen) aus Milchzucker Milchsäure, wobei in einer Nebenreaktion auch geringe Mengen Alkohol entstehen (■ Tab. 18.4). Produkte, bei denen dies der Fall ist, sind z. B. Sauerteigbrot, Sauerkraut, Kefir und Rohwurst.
- Zusatz in reiner Form oder von alkoholhaltigen Getränken
 - Bei einigen leichter verderblichen Produkten (mit höherem a_w -Wert), wie z. B. weichem, feuchtem Biskuitteig und Marzipan, wird Alkohol in geringen Mengen als mikrobiologischer Stabilisator zugesetzt, um die Haltbarkeit zu verbessern. Der Alkoholgehalt des Endproduktes liegt bei niedrigen 0,2–0,5 g Alkohol/100 g Lebensmittel.
 - Bei einigen Aromen dient Alkohol als Träger- und Lösungsmittel, um das Aroma besser dosieren zu können und seine Verteilung im Lebensmittel zu erleichtern. Die Alkoholmengen, die über Aromen in ein Lebensmittel gelangen, liegen zwischen 0,01–0,2 g Alkohol/100 g Lebensmittel.
 - Bei einigen Süßwaren, wie z. B. mit Likör oder Weinbrand gefüllten Pralinen, bei Feinen Backwaren wie z. B. Schwarzwälder Kirschtorte, bei Cocktailsoßen oder Speisen mit Rum-Rosinen werden alkoholhaltige Getränke zur Geschmacksabrundung eingesetzt. Der Alkoholgehalt liegt hier bei 2–3 g Alkohol/100 g Lebensmittel.

Reines Ethanol, sog. absoluter Alkohol mit 96 Vol-%, ist geschmacklos. Erst in größerer Menge bewirkt er ein brennendes Gefühl im Mund (Fincke 1959). Die Geruchsschwelle, also die Konzentration, die gerade noch zur Erkennung seines Geruchs ausreicht, liegt bei Alkohol bei 0,1 g/L Wasser mit einer Temperatur von 20 °C (Belitz et al. 2008). Die Wahrnehmungsschwelle, d. h. die Konzentration, bei der Alkohol schon wahrzunehmen ist, wird in der Literatur bei Schwarzwälder Kirschtorte mit 0,2–0,5 g Ethanol/100 g Lebensmittel angegeben (Preuß und Zipfel 1985). Allerdings liegen der zitierten Arbeit keine systematischen Untersuchungen zugrunde und die Werte beziehen sich auf eine kleine Versuchreihe.

Es ist bekannt, dass die Schwellenwerte eines Stoffes, bei denen zwischen Geruchs- und Geschmacksschwellenwerten unterschieden wird, stark von der Zusammensetzung und dem Aufbau des Lebensmittels abhängen. Im Allgemeinen steigen mit zunehmender Komplexi-

■ **Tab. 18.4** Alkoholgehalte in ausgewählten Lebensmitteln

Lebensmittel	Alkoholgehalt in g/100 g*	
	Natürlich	Zugesetzt
Kefir	0,5	–
Obstsalat (Apfel, Orange, Birne, Banane, Weintrauben)		
Frisch	0,03	
Nach 6 h	0,04	
Bananen		
Frisch	0,04	
Nach 7 d	0,2	
Obst/Gemüsesäfte und -nektare	< 0,6	–
Erfrischungsgetränke	< 0,4	–
Weinsauerkraut	0,4	
Toastbrot (ungetoastet)**	0,2	< 1,1
Weißbrot	0,2	
Sauerteigbrot	< 0,4	–
Semmel/Brötchen	0,02	–
Kleinkuchen, süße Snacks	–	< 0,8
Hot Dog Rolls	–	< 2,6
Hamburger Buns	–	1,2
Rum-Trüffel	–	0,6
Marzipan	–	0–0,2
„Alkohol“-Pralinen	–	2–3
<i>Zum Vergleich</i>		
Weißwein	~ 10	
Bier (Pils)	~ 3,8	
Alkoholfreies Bier	< 0,5	

* mittlere Gehalte, wenn nicht anders angegeben

** durch den Toastvorgang nimmt der Alkoholgehalt um 95 % ab

– nicht relevant

Quelle: Matissek 1996–1998; Souci et al. 2008; Dillhage 1998

tät eines Lebensmittels auch die Schwellenwerte, d. h. die Konzentrationen, ab derer ein Stoff erkannt wird (Schieberle 1998; Takeoka et al. 1989; Schnabel et al. 1988; Rychlik et al. 1998).

Literatur

- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg
- Deutsche Hauptstelle für Suchtfragen (Hrsg.) (2009) Jahrbuch Sucht 09
- Dillhage N (1998) Fundstellenliste Lebensmittelrecht, S. B38, Stand: 12/1998
- Ebermann R, Elmadfa I (2008) Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung. Springer Verlag
- Fincke H (1959) Zur Physiologie, Sinnesphysiologie und Psychologie des Alkoholgenusses in Form von Süßwaren. Süßwaren 3: 319–321
- Kuhn B, Schachner D, Pilsbacher L, Kapeller R (2012) Alkohol in Lebensmitteln – irrelevant oder Gefahr für Kinder? Fakten zum Thema. Ernährung/Nutrition 36: 202–208
- Matissek R (1996–1998) unveröffentlichte Ergebnisse des Lebensmittelchemischen Instituts (LCI), Köln
- Otteneider H (2011) Wein zwischen Tradition und moderner Technik. Chem. Unserer Zeit 45: 86–95
- Preuß A, Zipfel K (1985) Lebensmittelchemie. Gerichtl. Chemie 39: 97–99
- Rychlik M, Schieberle P, Grosch W (1998) Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München: 17
- Schieberle P (1998) persönliche Mitteilung
- Schnabel KO, Belitz HD, von Ranson C (1988) Untersuchungen zur Strukturaktivitäts-Beziehung bei Geruchsstoffen. 1. Mitteilung: Wahrnehmungsschwellenwerte und Geruchsqualitäten von gesättigten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen mit Sauerstoff-Funktion. Z Lebensm Unters Forsch 187: 215–223
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwert-Tabellen. 7. Aufl., Wiss. Verlagsgesellschaft Stuttgart
- Takeoka G, Buttery RG, Flath RA et al. (1989) Volatile constituents of pineapple. In: Teranishi R, Buttery RG, Shahidi F (eds.) Flavor Chemistry – Trends and developments. ACS Symposium 388, Washington DC: 221–2379

Alkaloidhaltige Lebensmittel

Reinhard Matissek

19.1 Einführung

Alkaloide sind nach einer allgemeinen Definition „klassische Pflanzenstoffe mit vorwiegend heterocyclisch eingebautem, basischem Aminstickstoff, die eine starke, meist spezifische Wirkung auf verschiedene Bezirke des Nervensystems besitzen“. Eine einheitliche Einteilung gibt es nicht, stattdessen werden die Alkaloide entweder nach ihrem Vorkommen, z. B. **Senecio-Alkaloide**, **Solanin-Alkaloide** oder nach ihrer chemischen Struktur (**Isochinolin-Alkaloide**, **Pyrrolizidin-Alkaloide**) geordnet (► Abschn. 11.2.7). Alkaloide mit nicht heterocyclischem System sind Hordenin, Mescaline und die biogenen Amine. Alkaloide sind meist in Wasser, Ethanol und Chloroform löslich, noch besser wasserlöslich sind ihre Salze mit organischen und anorganischen Säuren.

Der Begriff Alkaloide basiert also nicht auf einer chemischen Klassifizierung, sondern wird zusammenfassend für die verschiedensten Verbindungen – denen allen allerdings eine pharmakologische Wirkung gemeinsam ist – verwendet. Die hier im Fokus stehenden Methylxanthine stellen eine chemisch definierte Stoffgruppe dar. Grundkörper ist zunächst Purin und davon abgeleitet Xanthin, weshalb oftmals auch von Alkaloidpurinen oder Xanthinderivaten gesprochen wird, obwohl die eng umrissene Untergruppe der Methylxanthine mit den Einzelverbindungen Coffein, Theobromin und Theophyllin gemeint ist. Das Schema in ■ Abb. 19.1 dient zur besseren Übersichtlichkeit dieser Zusammenhänge.

In diesem Kapitel (► Abschn. 19.2–19.4) sollen zunächst solche Lebensmittel behandelt werden, die ein oder mehrere Methylxanthine wie Coffein, Theophyllin, Theobromin enthalten. Strukturell weisen diese drei Substanzen das gleiche Xanthin-Grundgerüst auf. Sie unterscheiden sich nur in der Anzahl und Positionen der Methylgruppen (■ Abb. 19.2). Bei den Methylxanthinen handelt es sich um farb- und geruchlose Substanzen, die leicht bitter schmecken. Sie sind in Wasser löslich und werden durch Hitzeeinwirkung nicht verändert. Aufgrund der im Grundgerüst vorkommenden freien Elektronenpaare sind die Substanzen UV-aktiv, d. h. sie sind in der Lage, UV-Strahlung zu absorbieren. Dies kann in der Analytik dieser Substanzen genutzt werden.

Methylxanthine und Gicht?

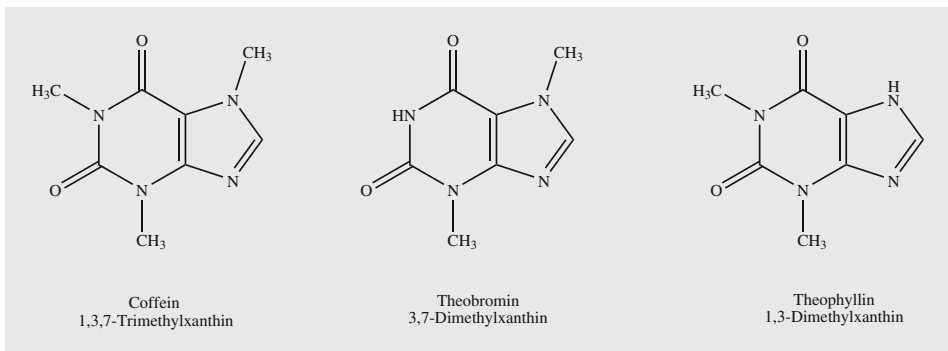
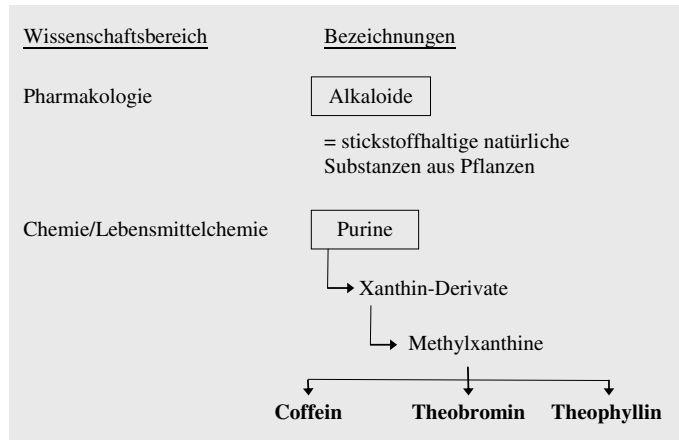
Theobromin wird vom Menschen zu ca. 50 % unverändert ausgeschieden. **Coffein** und auch Theobromin werden durch Oxidation am C-8-Atom und Demethylierung biotransformiert. Die entstehenden Metaboliten sind keine Harnsäuren, so dass nicht zu einem erhöhten Gichtisiko (Harnsäureablagerungen) beigetragen wird. Oftmals werden aber Kakaoerzeugnisse sowie Kaffee als besonders „purinreich“ bezeichnet.

Von den in Lebensmitteln vorkommenden sog. Purinbasen können allerdings nur Adenin, Guanin, Hypoxanthin und Xanthin im menschlichen Organismus zur Harnsäure oxidiert werden. Dies gilt zwar auch für die Purinbasen des Kakaos, jedoch dürfen die Purinalkaloide nicht mit den vorgenannten verwechselt werden. Aus diesem Grund empfiehlt es sich nicht, für **Methylxanthine** den Ausdruck **Purine** zu verwenden.

(Quelle: Matissek 1998b)

Coffein (■ Abb. 19.2) kommt vor allem in **Kaffee** (1–2,6 %) und **Tee** (3–3,5 %) vor, in geringeren Mengen findet es sich auch in **Kakao** (etwa 0,2 %), **Mate** (0,3–1,5 %) und der **Kolanuss** (ca. 1,5 %). Es regt das Zentralnervensystem, die Herzstätigkeit, den Stoffwechsel und die Atmung an und steigert den Blutdruck. Während sich die Blutgefäße in den Eingeweiden verengen,

■ **Abb. 19.1** Zur Systematik von Alkaloiden bzw. Purinen. (Quelle: Matissek 1998a)

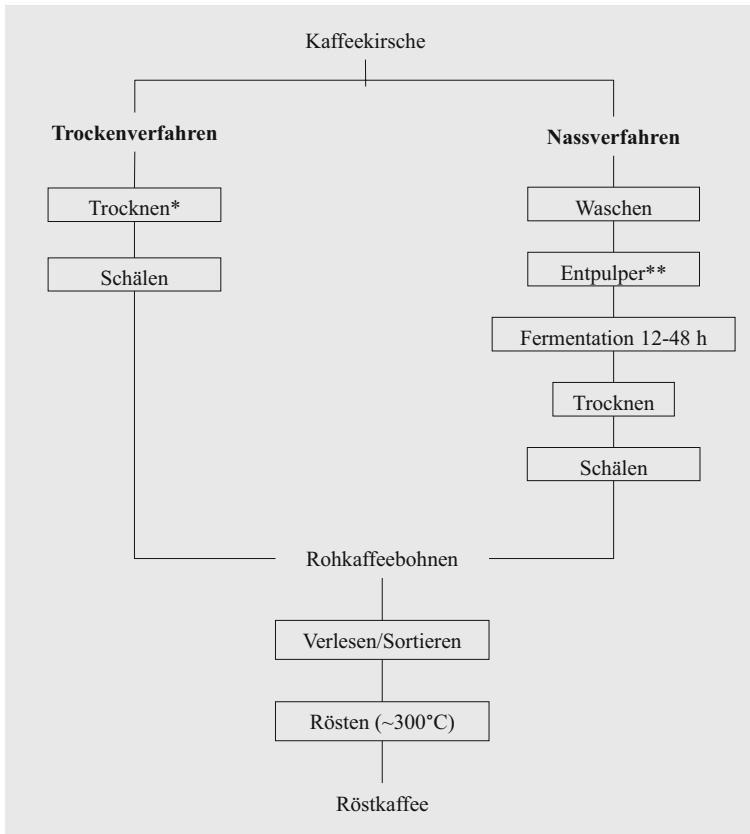


■ **Abb. 19.2** Die wichtigsten Methylxanthine

erweitern sie sich im Gehirn, was eine bessere Durchblutung vor allem des Großhirns und das Verscheuchen von Müdigkeit zur Folge hat. Coffein ist ein Diureticum. Seine letale Dosis liegt bei 10 g pro Person. Vor allem Hypertoniker und Personen mit Herzgefäßerkrankungen sollten Kaffee meiden und eventuell durch entcaffeinerten Kaffee ersetzen. Eine Tasse Kaffee aus 4 g Kaffeebohnen enthält zwischen 40 mg und 120 mg Coffein, eine Tasse Tee aus 1 g Teeblättern etwa 20–40 mg Coffein. Da das Coffein, das im Rohkaffee in einem Kalium-Chlorogensäurekomplex gebunden ist, erst beim Rösten und schließlich durch die Magensäure freigesetzt wird, erzielt es nach Kaffeegenuss seine Wirkungen recht schnell. Dagegen ist es im Tee an Polyphenole gebunden und wird erst bei der Fermentation und nach Teeegenuss schließlich im Darm freigesetzt. Daher entfaltet es seine Wirkung langsamer, sie hält indes auch länger an. Das hat dazu geführt, dass im Tee vorkommendes Coffein früher zuweilen als Thein bezeichnet wurde. Im Körper wird Coffein zu Methylharnsäuren abgebaut.

Theobromin (■ Abb. 19.2) ist das wichtigste Alkaloid des **Kakaos** (1,5–3,1 %). Es trägt zusammen mit **Piperazindionen** (Diketopiperazine, ► Abschn. 8.8) zum bitteren Geschmack des Kakaos bei. In seinen Wirkungen ähnelt es dem Coffein, seine physiologischen Effekte sind indes deutlich schwächer.

Theophyllin (■ Abb. 19.2) kommt in den Blättern des Teestrauchs sowie in Mate in Mengen von etwa 0,1 % vor. In seinen Wirkungen zur Stimulierung des Zentralnervensystems entspricht es dem Coffein, in der Herzwirkung und Diurese übersteigt es das Coffein.



■ Abb. 19.3 Kaffee-Herstellung. *natürliche Trocknung; **grobe Entfernung des Fruchtfleisches

19.2 Kaffee

Alten Schriften zufolge gelangte die Kenntnis vom Kaffee um 1450 durch mohammedanische Pilger aus Äthiopien nach Mekka. Durch die Türkenkriege kam er dann nach Europa. Heute ist Kaffee eines der wichtigsten Getränke auch in den westlichen Ländern. Der durchschnittliche Pro-Kopf-Konsum in Deutschland betrug im Jahr 2007 für Kaffee-Getränke 146 L, während dagegen „nur“ 116 L Bier getrunken wurden.

Grüner Kaffee ist der von Frucht- und Samenschale befreite Samen der **KaffEEKirsche**. Die bekanntesten Arten sind *Coffea arabica*, *C. canephora* (früher *C. robusta*) und *C. liberica*. Durch Kreuzungsversuche ist in Westafrika der „Arabusta“-Kaffee hinzugekommen, der qualitativ zwischen seinen Eltern *C. arabica* und *C. canephora* eingeordnet werden kann. Die wertvollste Kaffeeart ist **C. arabica**, der häufig in Höhen über 1.000 m angebaut wird, während **C. canephora** aus dem Flachland Westafrikas stammt und vorwiegend zur Herstellung von Pulverkaffee verwendet wird. Neben der Sorte ist allerdings vor allem die Lage des Anbaugbietes wertbestimmend. Die wichtigsten Anbaugbiete sind Brasilien, Mittelamerika, Westindien, Angola und Elfenbeinküste sowie Äthiopien, Kenia und Indonesien.

Zur Ernte werden die rot gefärbten KaffEEKirschen von den auf einige Meter Höhe gestutzten Kaffeebäumen gepflückt. Sie enthalten im Endokarp zwei von einer Silberhaut umschlossene

■ **Tab. 19.1** Chemische Zusammensetzung von Kaffee in % bezogen auf Trockenmasse

	<i>Coffea arabica</i> L. (Arabica)		<i>Coffea canephora</i> (Robusta)	
	Roh	Geröstet	Roh	Geröstet
Kohlenhydrate	53,7	38	50,7	42
davon Saccharose	7	–	7	–
Fett	15,2	17	9,4	11
Protein/Aminosäuren	11,1	7,5	11,8	7,5
Trigonellin	0,8	0,3	0,7	0,7
Coffein	1,3	1,2	2,3	2,4
Chlorogensäuren	8,1	2,5	9,9	3,8
Organische Säuren	2,3	2,4	1,7	2,6
Mineralstoffe	3,9	4,5	4,4	4,7
Melanoidine	–	–	25,4	25,9
Ballaststoffe	30	20	30	20
Aromastoffe	Spuren	Spuren	0,1	0,1
Wasser*	9,5	2	9,5	2

– keine Angaben; *bezogen auf Substanz

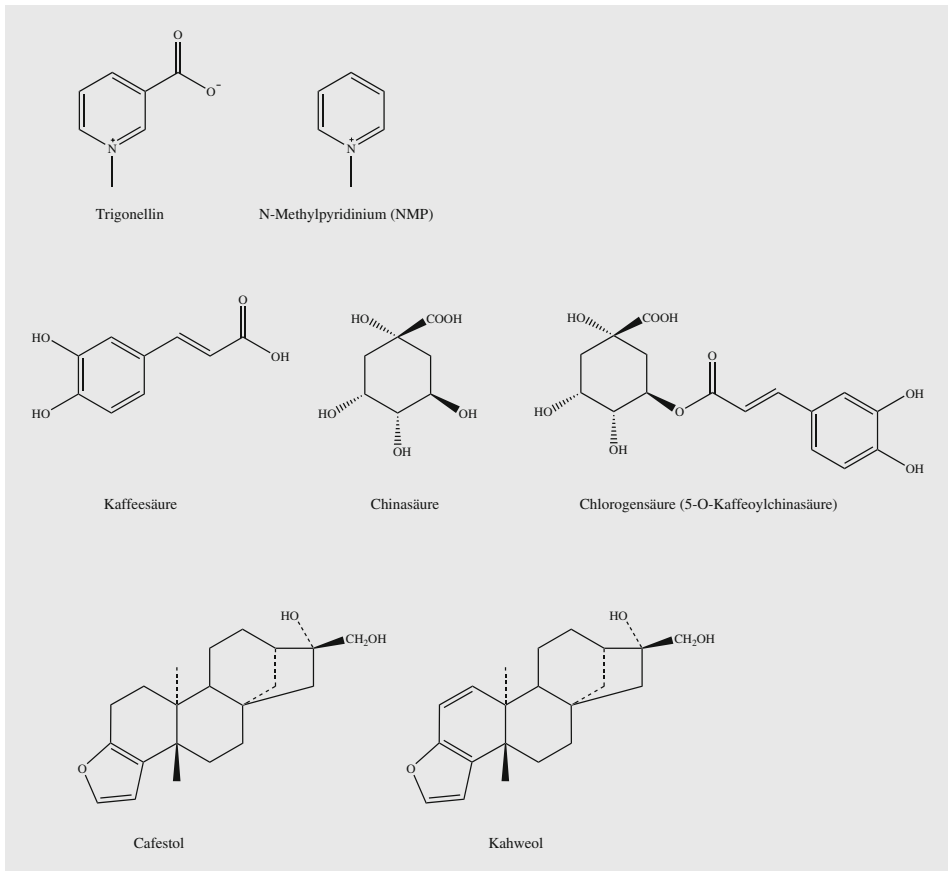
Quelle: Richling und Habermeyer 2014; Souci et al. 2008

Samen, die mit der Flachseite zueinander angeordnet sind. Manchmal ist in ihnen auch nur ein rundlicher Einzelsamen enthalten („**Perl**kaffee“). In Brasilien werden die Kaffeeirschen an der Luft getrocknet, bis die Kaffeebohnen herausgebrochen werden können („**ungewaschener Kaffee**“). Dagegen werden die Kaffeebohnen in Westindien nach Zerquetschen der Pulpa je nach Temperatur 12–48 h fermentiert, was durchaus qualitätsfördernd wirkt („**gewaschener Kaffee**“). Rohkaffee ist gut lagerfähig und kann über Jahre hindurch aufbewahrt werden.

Vor der weiteren Verarbeitung müssen Fehlbohnen (unreife, schwarze bzw. überfermentierte Bohnen) ausgelesen werden. Diese Auslese muss sehr sorgfältig ausgeführt werden, da z. B. schon eine überfermentierte Öl-(Speck-)Bohne, die auch als Stinker bezeichnet wird, einen ganzen Röstansatz verderben kann. Für die früher von Hand durchgeführte Auslese stehen heute Maschinen zur Verfügung. In ■ Abb. 19.3 ist die Kaffee-Herstellung schematisch zusammengestellt.

In ■ Tab. 19.1 sind die Mengen wichtiger Inhaltsstoffe von Kaffee aufgeführt. Darin ist zu erkennen, dass Kaffee eigentlich eine Fettfrucht ist. Die Ballaststoffe setzen sich aus verschiedenen Polysacchariden (Galacto-Arabanen und -Mannanen) zusammen, sie werden beim Rösten teilweise umgelagert bzw. abgebaut und stellen nach dem Bereiten des Kaffeegetränks zur Hauptsache den „**Kaffeersatz**“. Strukturformeln wichtiger Inhaltsstoffe siehe ■ Abb. 19.4.

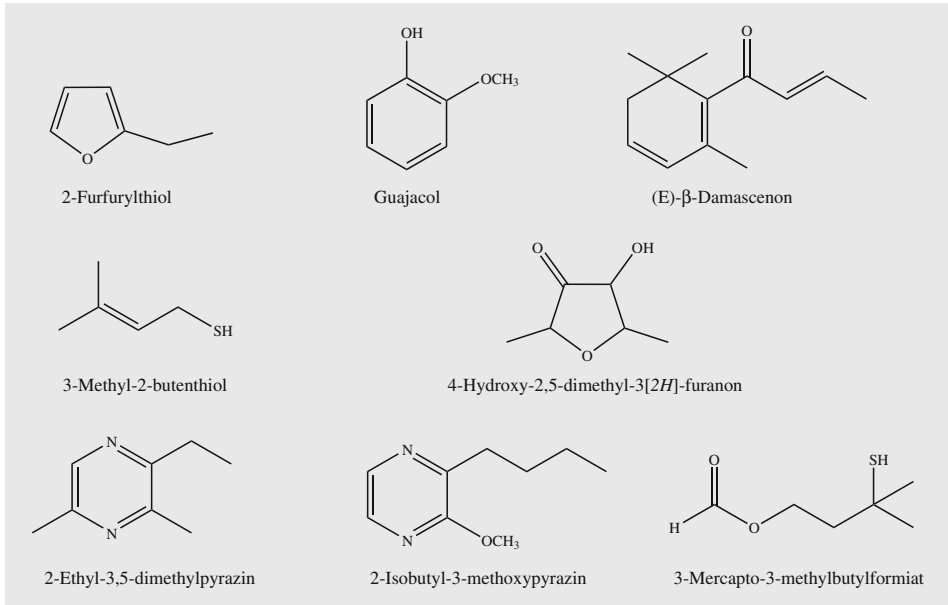
Kaffee ist immer wieder auf seine gesundheitliche Bekömmlichkeit hin untersucht worden. So kann der Genuss übermäßiger Kaffeemengen zu Schlaflosigkeit und eventuell Übelkeit führen, die auf erhöhte Freisetzung von Salzsäure im Magen zurückgeführt wird. Vor allem nach Genuss von gebrühtem Kaffee (z. B. in Skandinavien) wurden erhöhte Serumlipidgehalte



■ Abb. 19.4 Wichtige Kaffee-Inhaltsstoffe

(LDL) festgestellt. Dieser Effekt scheint bei gefiltertem Kaffee weniger stark zu sein. Die gleiche Wirkung wurde erzielt, als jungen Männern die Lipidfraktion von Kaffee verabreicht wurde.

Zur **Röstung** wurde Kaffee früher etwa 15 min lang in speziellen Röstern auf 200–220 °C erhitzt, wobei sich die Kaffeebohnen je nach Röstgrad braun bis schwarz färben. Heute wird mit erheblich höheren Temperaturen (280–300 °C) gearbeitet, wodurch die Röstzeit auf etwa 3–4 Minuten reduziert werden kann. Beim Rösten steigt der Druck im Inneren der Kaffeebohnen erheblich an, gleichzeitig laufen verschiedene Pyrolyse- und nicht-enzymatische Bräunungsreaktionen ab, von denen die **Maillard-Reaktion** die bedeutendste ist. In ihrem Verlauf werden zahlreiche Aromastoffe (bekannt sind bisher über 600) gebildet, die in ihrer Gesamtheit das Kaffeearoma ausmachen. Die Strukturformeln relevanter aromaaktiver Verbindungen in Kaffee sind in ■ Abb. 19.5 zusammengestellt. Beim Röstprozess entstehen auch relevante Mengen der Prozesskontaminante Acrylamid (zur Acrylamid-Bildung vgl. ► Abschn. 11.5.3). Eine weitere, seit einigen Jahren bekannte Prozesskontaminante in Kaffee ist das flüchtige **Furan**. Es kann in Lebensmitteln sowohl aus der Maillard-Reaktion zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren gebildet werden als auch aus bestimmten Aminosäuren sowie aus der Lipidperoxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren (► Abschn. 11.5.7). Kurzzeitig geröstete Kaffees



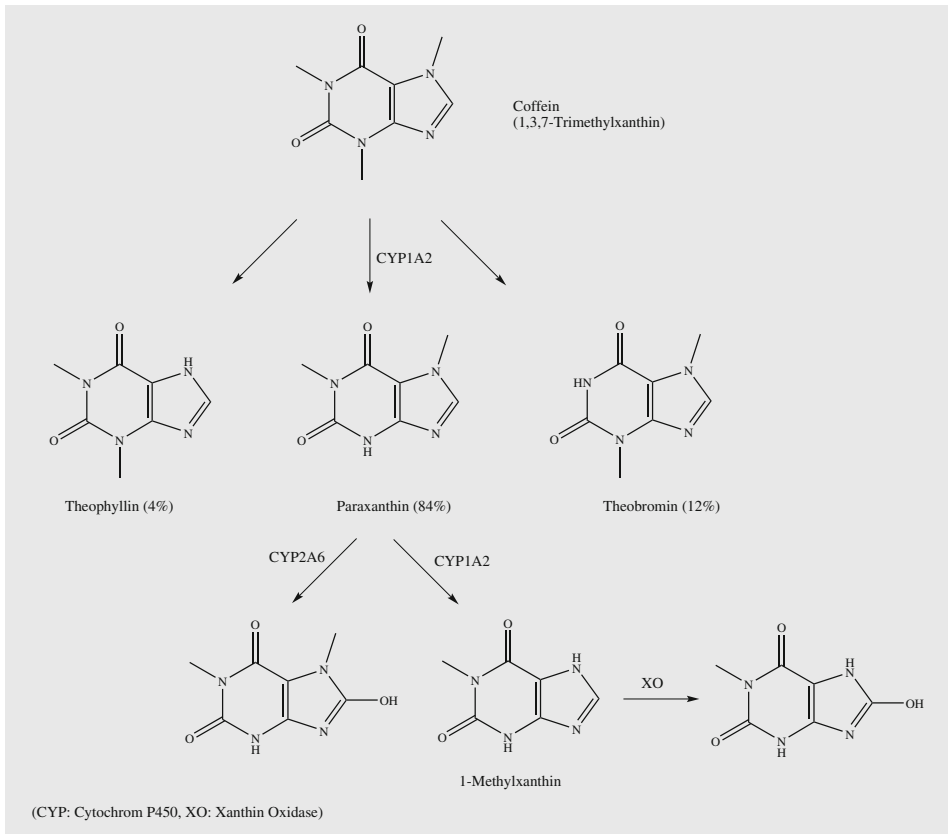
■ **Abb. 19.5** Strukturformeln aromaaktiver Verbindungen in Kaffee. (Quelle: Richling 2014)

weisen gegenüber normal gerösteten durchweg höhere Phenolgehalte auf. Zur Bereitung des **Kaffeegetränks** werden 4 g Kaffeepulver auf 100 mL heißes Wasser gerechnet.

Entcaffeinierter Kaffee wird hergestellt, indem grüner Kaffee auf Wassergehalte von 18–30 % quellen gelassen und das Coffein mit Essigester oder Methylenchlorid extrahiert wird. Neuerdings wird auch flüssiges Kohlendioxid als Extraktionsmittel („überkritische Kohlensäure-Extraktion“) eingesetzt. Dem Rohkaffee wird das Coffein durch Behandlung mit feuchtem, überkritischem Kohlendioxid (CO_2) bei 35–80 °C entzogen, wobei Drücke von 80–300 bar auftreten. Dem CO_2 kann das Coffein durch Auswaschen mit Wasser oder durch Adsorption an Aktivkohle entzogen werden.

Extraktionen mit überkritischer Kohlensäure, bei denen keine Rückstände des Extraktionsmittels zu befürchten sind, wurden auch schon bei einigen Gewürzen durchgeführt. Bewährt hat sich diese Methode offenbar bei der Hopfenextraktion. Ein weiteres Behandlungsverfahren für Magenempfindliche beinhaltet in der Hauptsache ein Dämpfen von Rohkaffee vor der Röstung (**Lendrich-Verfahren**). Da sich das Dämpfen auch auf das Aroma positiv auswirkt, werden heute auch solche Kaffees manchmal gedämpft, deren Aufmachung eine Behandlung für magenempfindliche Konsumenten nicht erkennen lässt. Eine Übersicht zum Metabolismus von Coffein gibt ■ **Abb. 19.6**.

Pulverkaffees werden durch Eindicken von Kaffeeaufgüssen mittels Zerstäubungstrocknung oder Gefriertrocknung hergestellt. Zu den Kaffee-Ersatzstoffen gehören **Malzkaffee** (geröstetes Gerstenmalz) und andere Kornmalzkaffees sowie **Zichorienkaffee** (geröstete Wurzeln der Zichorie). Zur Erzielung eines leicht süßen Geschmacks sind Feigenstückchen enthalten.



■ Abb. 19.6 Übersicht zum Metabolismus von Coffein. (Quelle: Richling 2014)

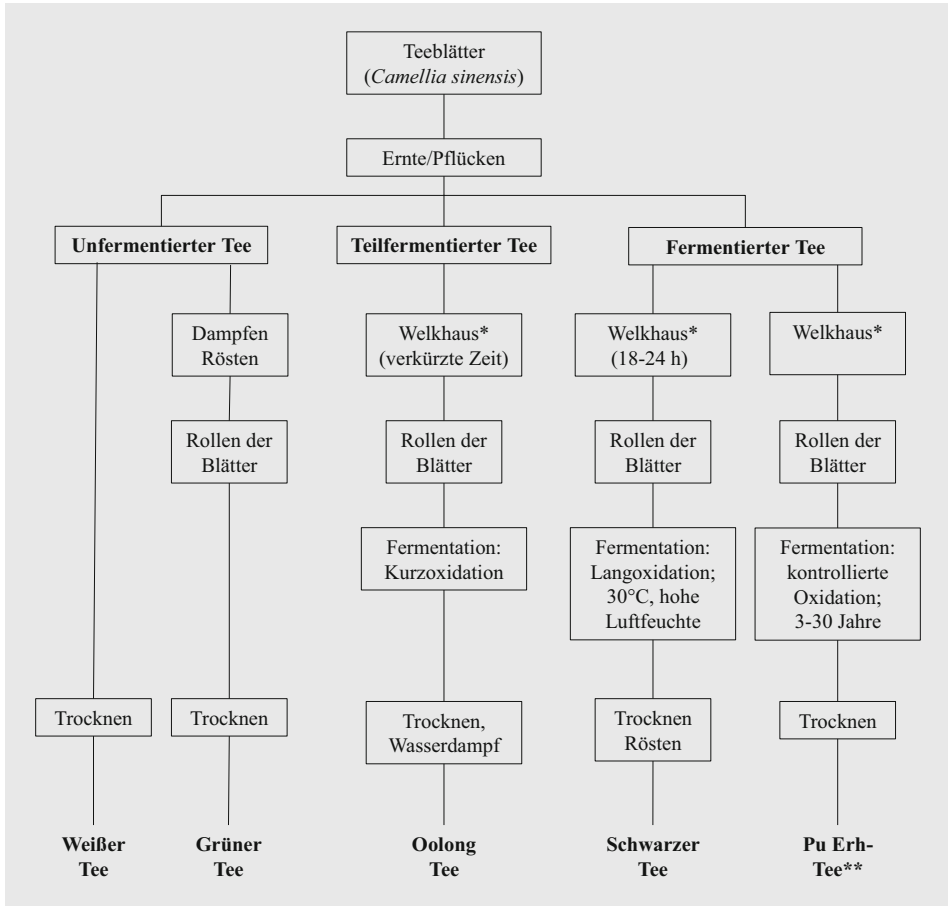
Muckefuck

Die Bezeichnung „**Muckefuck**“ geht auf das Hildesheimer Kaffeeverbot in Preußen aus dem Jahr 1780 zurück. Der aus Zichorienwurzeln hergestellte „Landkaffee“ wurde auch als „mocca faux“ (falscher Kaffee) bezeichnet.

19.3 Tee

Tee wird aus Blattknospen und jungen Blättern von *Camellia sinensis* (früher *Thea sinensis* und ihren Varietäten) bereitet. Er ist nicht nur das Volksgetränk Ostasiens, sondern hat auch in Europa viele Freunde.

Camellia sinensis var. kommen meist als 1–4 m hohe Sträucher vor, die etwa 12 cm lange, lanzettartige und an der Unterseite stark behaarte Blätter tragen. *Camellia sinensis* var. *assamica* kann dagegen bis 30 m hoch werden. Tee wird sowohl im tropischen Tiefland als auch bis zu Höhen von 2.400 m angebaut. Im Hochland verläuft das Wachstum zwar langsamer, dafür ist

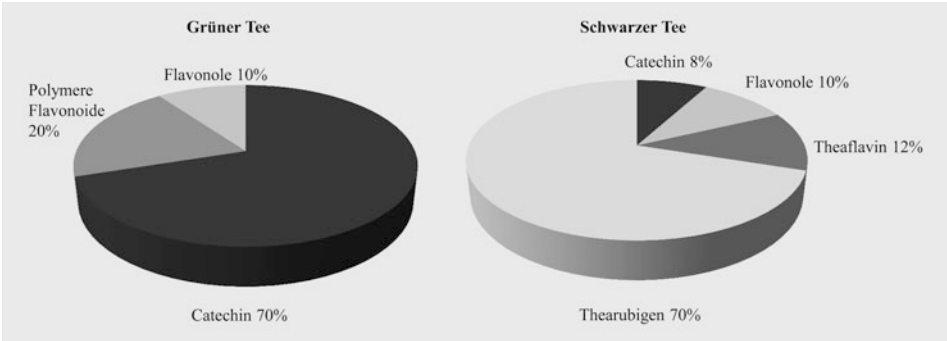


■ **Abb. 19.7** Übersicht zur Tee-Herstellung. *beim sog. Welken beginnt die Fermentation; **Bei der Reifung ist eine Vielzahl von Bakterien und Pilzen wie *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus chinensis* und *Aspergillus clavatus* beteiligt

der hier gewonnene Tee aromatischer. Während in China und Japan 4 bis 5mal pro Jahr geerntet wird, können Teeblätter in Indien und Ceylon alle 7–14 Tage gepflückt werden. Dabei werden die ersten beiden, noch unentwickelten Blätter (tips) mit der Knospe („two leaves and one bud“) als „**Flowery Orange Pekoe**“ bezeichnet. Die nächst größeren Blätter werden als „**Orange Pekoe**“ (kräftiges, blumiges Aroma), die nachfolgenden als „**Pekoe**“ (chin. weißer Flaum) und schließlich als „**Souchong**“ bezeichnet.

Bezüglich der Herstellung unterscheiden sich die Teearten erheblich. Zum Überblick der Tee-Herstellung siehe ■ **Abb. 19.7**.

Grüner Tee wird aus den mit heißem Wasser behandelten, gerollten Blättern bereitet, indem diese nach Auskneten des Saftes bei 70 °C auf Darren getrocknet werden, bis eine oliv-grüne Masse entstanden ist. Durch die damit verbundene Inaktivierung der Enzyme (Polyphenoloxidasen) enthält Grüner Tee allein 20–25 % **Flavanole** (s. ■ **Tab. 20.2**), etwa 1 % **Flavonole** und **Flavonolglucoside** und etwa 2 % **Leucoanthocyanine**. Ein Teil dieser Verbindungen wird für die antioxidative und antimutagene Wirkung des Grünen Tees verantwortlich gemacht. Vor



■ **Abb. 19.8** Flavonoid-Verteilung in grünem und schwarzem Tee

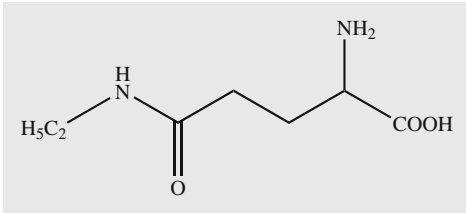
■ **Tab. 19.2** Zusammensetzung von grünem und schwarzem Tee in %, bezogen auf Trockenmasse

	Grüner Tee	Schwarzer Tee
Coffein	3–4	3–4
Gesamt Polyphenole	25–35	~ 30
– Flavan-3-ole	17–30	~ 10
– Flavonole	3–4	~ 5
– Phenolsäuren, Depside	~ 5	~ 4
– Theaflavin	–	0,3–1,8
– Thearubinogen	–	9–19
Aminosäuren	~ 4	~ 4
Organische Säuren	~ 0,5	~ 0,5
Kohlenhydrate	~ 13	~ 13
Proteine	~ 15	~ 15
Fette	~ 3	
Flüchtige Organische Verbindungen	0,01–0,02	0,01
– keine Angabe		

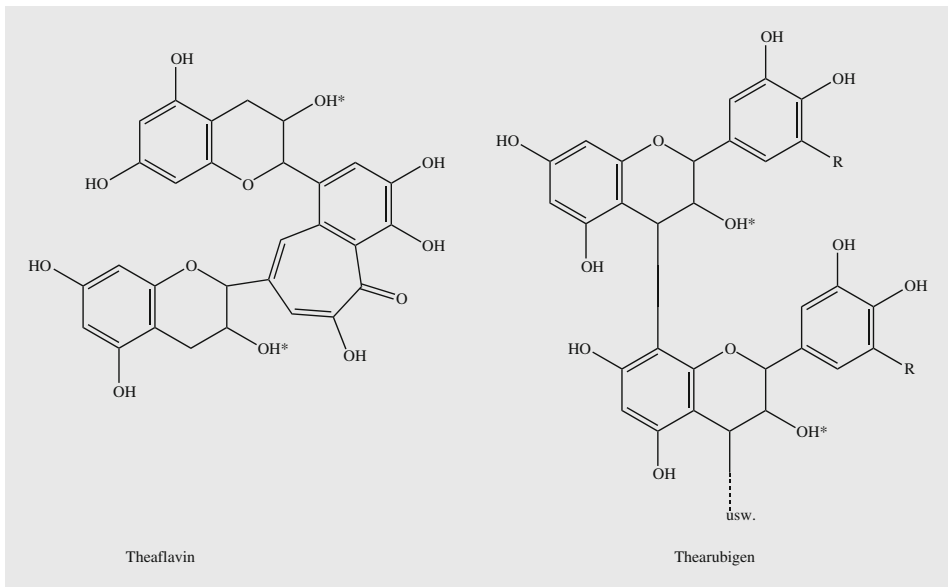
allem sind es die reichlich in Grünem Tee vorkommenden **Catechine**, denen die krebsinhibierende Wirkung des Grünen Tees zugeschrieben wird.

Schwarzer Tee durchläuft dagegen eine Fermentation. Hierzu werden die gewellten und gerollten Blätter in Schichten von 15–25 cm Dicke bei etwa 45°C unter Luftabschluss einer Fermentation unterworfen, wobei sich die Masse kupferrot färbt. Hierbei laufen durch Polyphenoloxidasen ausgelöste Oxidations- und Kondensationsreaktionen an den Catechinen ab. Beim anschließenden Trocknen an der Luft bei 85–145°C färbt sich der Tee schwarz.

Einen Vergleich der Flavonoid-Verteilung bei grünem und schwarzem Tee zeigt ■ [Abb. 19.8](#). Ein Vergleich der Zusammensetzung von grünem und schwarzem Tee ist ■ [Tab. 19.2](#) zu entnehmen.



■ Abb. 19.9 Theanin



■ Abb. 19.10 Aufbau des Theaflavins und der Thearubigene. Durch Veresterung der mit * markierten OH-Gruppen mit Gallussäure können zwei verschiedene Theaflavine (A und B) und Rubigene entstehen. Bei letzteren sind durch Polymerisation mehrere Verbindungen möglich

Oolong-Tee ist halbfermentierter Tee, der vorzugsweise in Taiwan hergestellt wird. In vielen Eigenschaften gleicht er dem schwarzen Tee, schmeckt aber ähnlich wie grüner Tee.

Wurden früher zur Tee-Fermentation spezielle Welkhäuser benutzt, so werden heute die gesamten Fermentationen maschinell nach dem sogenannten **CTC-Verfahren** (Crushing, Tearing, Curling) durchgeführt. Auf diese Weise lassen sich allerdings nur sog. „**Broken Teas**“ herstellen, die aber wegen ihres kräftigeren Aromas auch beliebter sind.

Schwarzer Tee enthält im Mittel etwa 3–3,5 % **Coffein**, wobei die juvenilen Blätter (Pekoe) die höchsten Gehalte aufweisen. Im Teeblatt ist Coffein an Polyphenole gebunden und wird erst bei der Fermentation teilweise freigesetzt. Neben 1,2–2,5 % Fett und 0,5–1 % ätherischen Ölen enthält Tee vor allem 12 bis 17 % Gerbstoffe. Daneben enthalten Teeblätter 5-N-Ethylglutamin (Theanin, s. ■ Abb. 19.9) sowie das entsprechende Asparagin.

Von den Gerbstoffen sind die rot gefärbten **Theaflavine** und **Thearubigene** (■ Abb. 19.10) die wichtigsten. Sie entstehen durch Oxidation von entsprechenden Flavanolen im Tee. Als weitere Purinbasen kommen **Theobromin** und **Theophyllin** (■ Abb. 19.2) mit Gehalten von jeweils etwa 0,1 % vor. Nicht zuletzt seien die relativ hohen Fluoridgehalte von 7–14 mg/100 g Tee erwähnt. Für den Teeaufguss wird 1 g Tee mit 100 mL heißem Wasser übergossen und 3–5 min ziehen gelassen.

Blatt-Tees (z. B. **Darjeeling**) bestehen aus den ganzen Blättern. Die Qualität „**Broken**“ bezeichnet die gebrochenen Blätter, die schneller ziehen (z. B. aus Ceylon). „**Fanning**“ und „**Dust**“ stellen Aussiebungen dar.

Zur Herstellung von **Weißem Tee (White Tea)** werden juvenile Teeblätter von Teepflanzen aus der südchinesischen Provinz Kwangsi einzeln an der Luft getrocknet. Da diese Teeblätter einen besonders kräftigen, weißen Flaum von Drüsenhaaren besitzen, entsteht durch ihre Aufbereitung ein besonders heller Tee, dessen Aufguss besonders zart und aromatisch ist.

Pu-Erh-Tee ist bezüglich der Länge und Intensität des Herstellungsprozesses das andere Extrem: Die frischen Teeblätter werden während einer extrem langen Zeitperiode, die 3–30 Jahre dauern kann, oxidiert. Diese Oxidation findet unter Kontrolle von Temperatur und Feuchtigkeit statt. Die so entstehenden Pu-Erh-Tees haben ein typisch erdiges Aroma und sind extrem dunkelfarbig.

Matcha-Tee ist ein japanischer Grüntee, der getrocknet und anschließend fein pulverisiert wurde. Das Pulver ist intensiv grün und enthält viele Polyphenole. Matcha ist also kein Extrakt sondern besteht aus dem gesamten Blatt und gilt als besonders edle Teesorte. Es kann mit heißem Wasser aufgegossen als heißer Tee genossen oder als Zutat zum Aromatisieren von Speisen (z. B. Tempura, Gebäck, Joghurt, Speiseeis) verwendet werden.

19.4 Kakao, Kakaoerzeugnisse, Schokolade und Schokoladenerzeugnisse

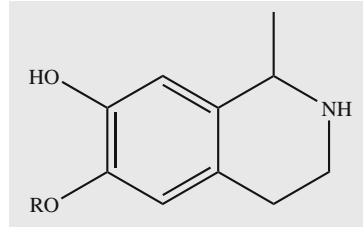
Haupterzeuger von **Kakao** (engl. **cocoa**) sind Länder in West-Afrika (Elfenbeinküste, Ghana, Nigeria etc.), daneben wird er in einigen weiteren süd- und mittelamerikanischen Ländern (Brasilien, Ecuador, Venezuela etc.) sowie in Ländern in Asien/Ozeanien (Indonesien, Java, Sulawesi, Malaysia, Vietnam etc.) erzeugt. Die Stammpflanze *Theobroma cacao* kann über 10 m hoch werden; im Plantagenbetrieb wird ihre Wuchshöhe auf 4 m begrenzt. Die melonenartigen Früchte enthalten in das Fruchtfleisch eingebettet bis zu 50 Samen, aus denen der Kakao gewonnen wird. Den **Edelsorten** (engl. fine flavour cocoas) **Criollo-** und **Ecuador-Kakao** steht qualitätsmäßig der vorwiegend in Afrika angebaute **Forastero-Kakao (Konsumkakao)**, (engl. bulk cocoas) etwas nach. **Trinitario** ist eine Kombination aus Criollo- und Forastero-Kakao. Genauer betrachtet sind Criollo, Forastero und Trinitario Mischungen von bestimmten Genotypen (Klonen), die sich isoliert (Standort, Klima) entwickelt haben. Häufig wird Rohkakao auch nach den Verschiffungshäfen bezeichnet (z. B. Esmeraldos, Maracaibos).

Nach der Ernte werden die Früchte fermentiert, wobei die Pulpe in Gärung übergeht. Unvergoren gibt sie wegen ihres Aromas ein vorzügliches Fruchtsaftgetränk. Hierin wird die Kakaofrucht noch übertroffen von der **Cupuacú**, die deshalb im Amazonasbecken in Plantagen angebaut wird. Bei der Cupuacú handelt es sich um einen engen Verwandten zu *Theobroma cacao* nämlich *Theobroma grandiflorum*.

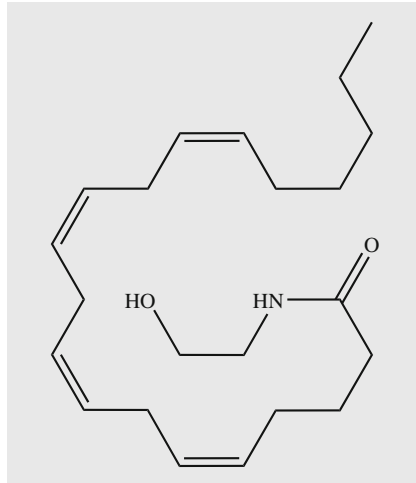
Bei der Fermentation der Pulpe von Kakaofrüchten vermindert sich der **Gerbstoffgehalt** in der Kakaobohne von 13–20 % auf 5–8 %; gleichzeitig werden unerwünschte Aromastoffe abgebaut. Eine Ausnahme macht Kakao aus Ecuador (Arriba, Machala), der unmittelbar nach der Ernte an der Sonne getrocknet wird. Der herbe „Sonnenkakao“ gilt als ausgezeichnetes Erzeugnis.

Kakaobohnen enthalten neben den Gerbstoffen ca. 55 % Fett, etwa 1,5 % Theobromin und 0,1 % Coffein. Ihr eigentliches Aroma entwickeln sie erst im Verlaufe des Verarbeitungsprozesses, an dessen Beginn die Röstung bei etwa 120 °C steht. Anschließend werden die Bohnen

■ **Abb. 19.11** Isochinolin-Alkaloide Salsolinol und Salsolin. R=H (1-Methyl-6,7-dihydroxy-tetrahydroisochinolin); R=CH₃ (1-Methyl-6-methoxy-7-hydroxy-tetrahydroisochinolin)



■ **Abb. 19.12** Anandamid (N-Arachidonylethanolamid)

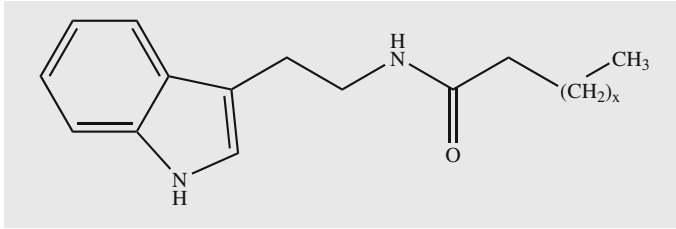


gebrochen (**Kakaobrush**, **Kakaonibs**, **Kakaokerne**), Keimwurzeln und Schalen entfernt und in geheizten Walzen auf Teilchengrößen von 20–30 µm zerkleinert (**Kakaomasse**).

Bei den Kakao-Gerbstoffen handelt es sich in der Hauptsache um **Flavonole** und **Catechine** in beachtlichen Mengen. So enthalten 100 g Bitterschokolade etwa 90 mg dieser Verbindungen, denen antioxidative und krebshemmende Effekte zugeschrieben werden. Eine besondere Rolle spielt hier das Epicatechin (optisch aktives, linksdrehendes Catechin, s. auch ■ Tab. 20.2). In diesem Sinne zeigte Kakaopulver im Humanversuch eine konzentrationsabhängige Inhibierung der LDL-Oxidation (► Abschn. 6.3). Daneben hemmt Kakao die Aktivierung und Funktion der Thrombozyten.

In Kakaobohnen wurden weitere interessante Verbindungen wie die Isochinolin-Alkaloide **Salsolinol** und **Salsolin** (■ Abb. 19.11) gefunden. Ihnen wird nachgesagt, dass sie neben einer anregenden Wirkung auch Auswirkung auf die Ausschüttung von Endorphinen im Gehirn haben sollen. Für Salsolinol werden Gehalte in Schokolade von ca. 2,5 mg/100 g angegeben. Ob diese Mengen bei üblichem Schokoladenverzehr eine physiologische Wirkung haben, ist unbewiesen. Ähnliches gilt für die lipiden **Anandamide**, welche in letzter Zeit in Kakao und Schokolade in kleinen Mengen nachgewiesen wurden. Anandamide (■ Abb. 19.12) sollen cannabisähnliche Aktivität aufweisen und im Gehirn an die gleichen Rezeptoren binden wie Tetrahydrocannabinol (THC). Abschätzungen ergeben, dass mehrere Kilogramm an Schokolade verzehrt werden müssen, um in physiologisch interessante Dosisbereiche zu kommen.

Während noch vor wenigen Jahren die Kakaomasse-Herstellung ausschließlich in den Industrieländern erfolgte, nehmen seit einiger Zeit verstärkt auch die Anbauländer die Umwandlung (Veredelung) ihres Kakao in Kakaomasse vor. Bei diesem Prozess gilt ein Schalenanteil



■ **Abb. 19.13** Fettsäuretryptamide. X = 14: Margarinsäuretryptamid (MAT); X = 19: Behensäuretryptamid (BAT); X = 21: Lignocerinsäuretryptamid (LAT)

von ca. 2 % als technisch unvermeidbar; da zusätzlich 2 % Kakaogrus mit 10 % Schalenanteil enthalten sein dürfen, summiert sich der Schalenanteil in der Kakaomasse somit auf ca. 2,2 %.

Kakaogrus sind kleine Kakaokernteilchen mit kleinen Bruchstücken von Kakaoschalen, Keimwurzeln und Samenhäutchen.

Der Schalennachweis kann mikroskopisch über die darin enthaltenen Steinzellen erfolgen, nach neuen Methoden dienen Markersubstanzen wie verschiedene Fettsäuretryptamide zur besseren analytisch-basierten Abschätzung des Schalenanteils in Kakaerzeugnissen (■ Abb. 19.13). Für die Herstellung von **Kakaobruch** werden die Kakaobohnen in Gegenwart von Pottasche oder Magnesiumoxid bzw. Kaliumhydroxid geröstet (**Alkalisierung**), wodurch sich die Quellfähigkeit erhöht.

Zur **Kakaopulverherstellung** wird Kakaomasse entölt, d. h. durch Pressung bei 100 °C teilweise von Kakaobutter befreit. Stark entöltes Kakaopulver enthält noch mindestens 10 %, schwach entöltes mindestens 20 % Kakaobutter. Da sich Kakaomasse aus normal geröstetem Kakao im Getränk schnell absetzen würde, muss zusätzlich aufgeschlossen werden. Dazu wird Pottasche (K_2CO_3) oder Magnesiumoxid zur Röstung zugesetzt und anschließend mit Weinsäure neutralisiert. Eine so aufgeschlossene Kakaomasse enthält dann 7 % anstatt 5 % Asche. Van Houten zeigte bereits 1828, dass auch durch Dämpfen, bei dem die Kakaostärke verkleistert, aufgeschlossen werden kann. Schließlich kann durch Zusatz von Carrageen ein Absinken von Kakaoteilchen im milchhaltigen Getränk vermieden werden.

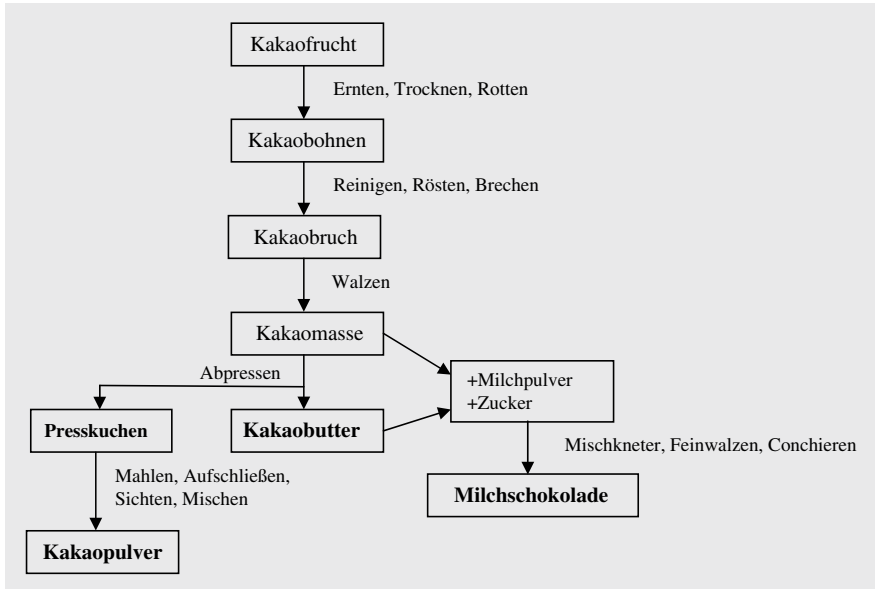
Zur **Schokoladenpulver**-Herstellung werden Kakaopulver und fein gemahlener Zucker vermischt, bei instantisierten Erzeugnissen zusätzlich mit Wasserdampf vorgequollen und nachfolgend in Wirbelschicht-Trocknern granuliert.

Kakaobutter ist ein weißgelbes Fett mit einem relativ scharfen Schmelzbereich von 33–35 °C. Dieser bedingt den Genusswert von Schokolade, die somit im Mund schmilzt und geschmacklich außerordentlich gut abgestimmt erscheint.

Schokolade wird durch Vermischen von Kakaomasse mit Zucker und eventuell Milchpulver (**Milchschokolade**) hergestellt (**Dry-Mix-Verfahren**). Nach dem **Wet-Mix-Verfahren** wird Kakaomasse im Mixer mit flüssigen Milchprodukten vermischt und auf 1 % Restfeuchte eingedampft:

- **Crumb-Verfahren**, bei dem Kondensmilch eingesetzt wird
- **Caillier-Verfahren**, das den Einsatz von pasteurisierter Milch vorsieht

Ziel der Wet-Mix-Verfahren ist es, den Milchgeschmack besser zu erhalten, als dies mit Milchpulver möglich ist. Ferner können auf diese Weise Milchüberschüsse in ein lagerfähiges Erzeugnis umgewandelt werden. Eine **Vollmilchschokolade** kann sich aus etwa 15 % Kakaomasse, 15 % Kakaobutter, 20 % Vollmilchpulver, 50 % Zucker und geringen Zusätzen von Vanillinzucker und Lecithin zusammensetzen. Die Bestandteile werden in Feinwalzen innig vermischt. Die letzte geschmackliche Abrundung erhält die Masse jedoch beim Conchieren, wobei sie in heizbaren



■ **Abb. 19.14** Schematische Darstellung der Fabrikationsabläufe zur Herstellung von Kakaopulver und Milkschokolade

Behältern (**Conchen**) über einige Stunden lang erhitzt und gerührt wird. Dabei vereinigen sich nicht nur flüssige und feste Phase zu einer homogenen Masse, es laufen auch Geschmacksbildungsreaktionen im Sinne einer **Maillard-Reaktion** ab. Gleichzeitig entweichen Essigsäure und andere unerwünschte Komponenten. Die Schokoladenmasse wird ausgeformt und durch gelenkte **Temperierung** so erstarren gelassen, dass keine Kakaobutter nach außen tritt, wo sie als „**Fettreif**“ in Erscheinung treten würde. ■ **Abbildung 19.14** zeigt schematisch den Verarbeitungsgang von Kakaoerzeugnissen.

Bitterschokoladen werden ausschließlich aus Kakaomasse und Zucker hergestellt. Da die süd- und mittelamerikanischen Edelkakaos höhere Cadmiumgehalte als die afrikanischen aufweisen können (z. B. Venezuela bis 2 mg/kg, Elfenbeinküste bis 0,14 mg/kg), werden die Kakaosorten bei der Bereitung von Bitterschokoladen entsprechend selektiert bzw. gemischt/verschnitten. Beispiele für Rezepturen und die sich daraus ergebenden durchschnittlichen Zusammensetzungen einiger wichtiger Schokoladenarten sind in ■ **Tab. 19.3** zusammengestellt. ■ **Tabelle 19.4** enthält eine Zusammenstellung wichtiger Anforderungen der Kakao-Verordnung an einzelne Schokoladenarten.

Fettglasuren enthalten neben Kakao- oder Schokoladenmasse Zucker und Pflanzenfette.

Kuvertüren (Schokoladenüberzugsmassen) enthalten mindestens 31 % Kakaofett und 2,5 % entölte Kakaotrockenmasse (bzw. „dunkle Schokoladenüberzugsmassen“ 16 % entölte Kakaotrockenmasse).

■ **Tab. 19.3** Beispiele für Rezepturen und die sich daraus ergebenden durchschnittlichen Zusammensetzungen einiger wichtiger Schokoladenarten in %

	Milchfreie Schokolade		Milchhaltige Schokoladen		
	Schokolade „halbbitter“	Schokolade „bitter“	Sahne-schokolade	Vollmilch-schokolade	Weißer Schokolade
<i>Rezeptur</i>					
Kakaomasse	45	60	20	15	–
Kakaobutter	5	–	13	18	26
Zuckerarten	50	40	41	47	45
Vollmilchtrockenmasse	–	–	6	20	23
Lactose u/o Molkenpulver	–	–	–	–	5
Sahnetrockenmasse (42 % Fett)	–	–	20	–	–
Emulgatoren (z. B. Phosphatide)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<i>Zusammensetzung</i>					
Wasser	0,9	1,2	1,5	1,2	1,0
Kakaobutter	30	33	24	26	26
Milchfett	–	–	10	5,4	6
Zuckerarten	50	40	41	47	45
Lactose	–	–	8,5	7,9	14
Eiweiß (Milch- u. Kakaoeiweiß)	5,3	7,1	8,2	7	6,3
Stärke (kakao-eigene)	2,8	3,7	1,1	0,9	–
Ballaststoffe ^a	9	11	4	3	–
Theobromin + Coffein	0,7	0,8	0,3	0,2	< 0,01
Mineralstoffe	1,2	1,6	1,8	1,5	1,6
Emulgatoren (z. B. Phosphatide)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
^a ber. aus dem durchschnittlichen Gesamtballaststoffgehalt von Kakaokernen. – nicht relevant u/o = und/oder Quelle: Matissek et al. 2010					

Tab. 19.4 Zusammenstellung wichtiger Anforderungen der Kakao-VO an einzelne Schokoladearten (Angaben in %)

	Schokolade		Schokoladenstreu- sel/-flo- cken	Schokoladenku- vertüre		Milchschoko- lade		Haus- halts- milch- schoko- lade	Milch- schokola- denstreu- sel/flocken	Milch- schoko- ladenku- vertüre	Weiße Schoko- lade	Mager- milch- schoko- lade	Sahne-/ Rahm- schoko- lade	Giandu- ja-Hasel- selnuss- Scho- kolade	Giandu- ja-Hasel- nuss-Milch- schokolade
	ohne Qualitäts- hin- weis	mit Qualitäts- hin- weis		ohne Qualitäts- hin- weis	mit Qualitäts- hin- weis	ohne Qualitäts- hin- weis	mit Qualitäts- hin- weis								
Bestandteile															
Gesamtkakao-TM	≥ 35	≥ 43	≥ 32	≥ 35	≥ 35	≥ 25	≥ 30	≥ 20	≥ 20	≥ 25		≥ 25	≥ 25	≥ 32	≥ 25
Fettfreie Kakao-TM	≥ 14	≥ 14	≥ 14	≥ 2,5	≥ 16	≥ 2,5	≥ 2,5	≥ 2,5	≥ 2,5	≥ 2,5		≥ 2,5		≥ 8	≥ 2,5
Kakaobutter	≥ 18	≥ 26	≥ 12	≥ 31	≥ 31						≥ 20				
Haselnüsse*														20– 40 ^a ≤ 60 ^a	15–40 ^a ≤ 60 ^a
Gesamtmilch-TM						≥ 14	≥ 18	≥ 20	≥ 12	≥ 14	≥ 14	≥ 14	≥ 14	≤ 5 ^a	≥ 10 ^a
Milchfett						≥ 3,5	≥ 4,5	≥ 5		≥ 3,5	≥ 3,5	≤ 1	≥ 5,5		≥ 3,5

Anmerkung zur Berechnungsweise der Bestandteile:
Die angegebenen Mindestwerte (Gewichts-%) beziehen sich auf den Schokoladenanteil und werden berechnet nach Abzug etwaiger Zusätze an Zusatzstoffen und anderen Lebensmitteln und Verzierungen an der Oberfläche

^a Bezogen auf das Gesamterzeugnis
TM = Trockenmasse;
* als feinvermahlener Zusatz oder in der Summe feinvermahlener und stückiger Zusatz
leere Felder: nicht relevant
Quelle: Matissek et al. [2010](#)

Tab. 19.4 (Fortsetzung) Zusammenstellung wichtiger Anforderungen der Kakao-VO an einzelne Schokoladearten (Angaben in %)

Schokolade	Schokoladenkugeln		Milchschokolade		Haus- halts- milch- schoko- lade	Milch- schokola- denstreu- sel/flocken	Milch- schoko- ladenku- vertüre	Weiße Schoko- lade	Mager- milch- schoko- lade	Sahne-/ Rahm- schoko- lade	Giandu- ja-Ha- selnuss- Scho- kolade	Giandu- ja-Hasel- nuss-Milch- schokolade
	ohne Qualitäts- hin- weis	mit Qualitäts- hin- weis	ohne Qualitäts- hin- weis	mit Qualitäts- hin- weis								
Gesamtfett			≥ 25	≥ 25	≥ 25	≥ 12	≥ 31		≥ 25	≥ 25		
Zuckerarten			–	–	–	–	–	–	–	–		–
Zusatz von Aromen und Zusatzstoffen												
Zusatz anderer Lebensmittel												

zulässig

zulässig

Anmerkung zur Berechnungsweise der Bestandteile:

Die angegebenen Mindestwerte (Gewichts-%) beziehen sich auf den Schokoladenanteil und werden berechnet nach Abzug etwaiger Zusätze an Zusatzstoffen und anderen Lebensmitteln und Verzierungen an der Oberfläche

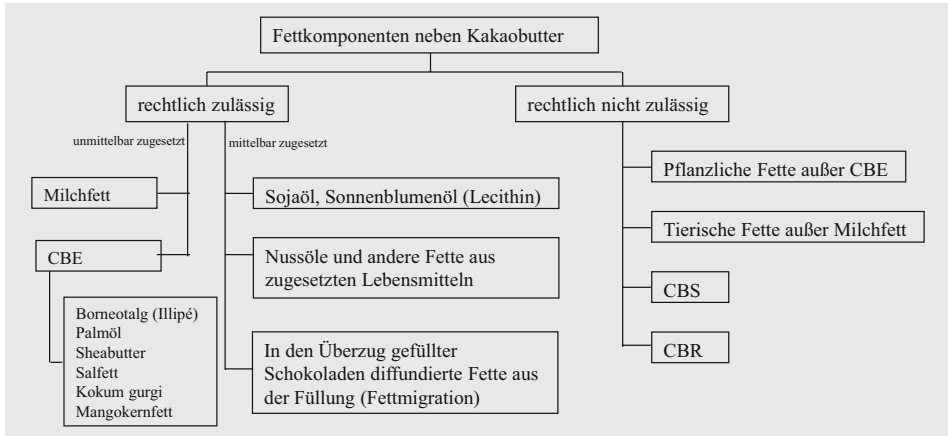
^a Bezogen auf das Gesamterzeugnis

TM = Trockenmasse;

* als feinvermahlener Zusatz oder in der Summe feinvermahlener und stückiger Zusatz

leere Felder: nicht relevant

Quelle: Matissek et al. 2010



■ **Abb. 19.15** Mögliche Zusammensetzung des Fettanteils einer Schokolade. Abkürzungen und Erläuterungen siehe Text

19.4.1 Fette in Schokoladen

Bei der Herstellung von Schokoladenerzeugnissen spielt Kakaobutter als überwiegende Fettkomponente eine bedeutsame Rolle. Das Hinzufügen von zusätzlicher Kakaobutter, neben der in der Kakao­masse bereits enthaltenen, dient hierbei einerseits der Erfüllung der rechtlichen Anforderungen sowie andererseits der Einstellung der sensorischen Eigenschaften bezüglich Textur und Schmelzeigenschaften. Kakaobutter zeichnet sich durch spezifische chemische, physikalische und sensorische Eigenschaften aus, die den besonderen Charakter der sie enthaltenen Erzeugnisse ausmachen. Um die charakteristischen Eigenschaften von Schokoladen wie z. B. Härte bei Raumtemperatur, enges Schmelzintervall, Glanz, Volumenkontraktion beim Erstarren und geringer Neigung zur Fett­treib­bildung zu erzielen, ist eine exakte Temperaturführung (die sogenannte Temperierung) beim Abkühlen notwendig. Bei zusätzlicher Verwendung anderer pflanzlicher Fette in kakaobutterhaltigen Produkten sind bestimmte Anforderungen, die vor allem die Funktionalität und die Sensorik betreffen, zu berücksichtigen (■ Abb. 19.15).

In der EU ist bei Schokoladen eine Beimischung von definierten pflanzlichen Fetten neben Kakaobutter bis zu 5 % erlaubt. Ein Zusatz ist aber nur dann zulässig, wenn die zugesetzten anderen pflanzlichen Fette den in der EU-Richtlinie aufgeführten fetthaltigen Rohstoffen entstammen und kenntlich gemacht werden.

19.4.1.1 Kakaobutter

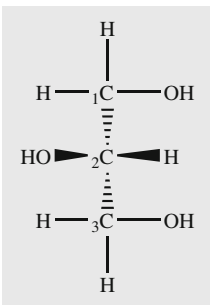
Kakaobutter ist ein in den Speicherkeimblättern der Kakaobohne lokalisiertes, gelblich gefärbtes und schwach nach Kakao riechendes Fett. Zur technischen Gewinnung von Kakaobutter werden fermentierte und geröstete Kakaobohnen geschält, die gereinigten Kakaokerne zu Kakao­masse vermahlen und anschließend abgepresst. Aufgrund der klimatischen Anforderungen der Kakaopflanze (*Theobroma cacao* L., *Sterculiaceae*) wird Kakao ausschließlich in einem schmalen Gürtel entlang des Äquators angebaut. Allgemein lassen sich drei Hauptprovenienzen (Mittel-/ Südamerika, Westafrika, Südostasien/Ozeanien) unterscheiden, welche auch in der chemischen Zusammensetzung der Kakaobutter Unterschiede zeigen.

■ Tab. 19.5 Fettsäurezusammensetzung von Kakaobutter

Fettsäure	% bezogen auf Gesamtfettsäuren
6:0	nn
8:0	nn
10:0	nn
12:0	nn–0,1
14:0	nn–0,3
16:0	24–29
16:1	nn–0,3
17:0	nn–0,3
17:1	nn
18:0	32–37
18:1	31–37
18:2	2–5
18:3	nn–0,3
20:0	1–2
20:1	nn
20:2	nn
22:0	nn
22:1	nn
22:2	nn
24:0	nn
24:1	nn

nn = nicht nachweisbar

Quelle: Leitsätze für Speisefette und Speiseöle des Deutschen Lebensmittelbuches



■ Abb. 19.16 sn-Nomenklatur von Glycerol (Glycerin)

■ Tab. 19.6 Merkmale der Kakaobutteralternativen (CBA)

Kakaobutter-Äquivalente (CBE)	Kakaobutter-Improver (CBI)	Kakaobutter-Substitute (CBS)	Kakaobutter-Austauschstoffe (CBR)
Physikalische Eigenschaften vergleichbar mit Kakaobutter und somit völlig kompatibel	Physikalische Eigenschaften vergleichbar mit Kakaobutter und somit völlig kompatibel	Geringe Kompatibilität mit Kakaobutter; max. 5 % in Fettphase	Beschränkte Kompatibilität mit Kakaobutter, max. 20 % in Fettphase
Hebt die intensiven Aromen der anderen Zutaten	Erhöht die Wärmebeständigkeit von Schokolade	Basiert auf Laurinfettsäuren	Gute Erhaltung der Schokoladenaromen
Innerhalb der EU zulässig bis zu einem Grenzwert von 5 %	Innerhalb der EU zulässig bis zu einem Grenzwert von 5 %	Erstklassige Verzehreigenschaften mit hervorragendem, kühlem und sauberem Schmelzverhalten	Vielseitig einsetzbares Überzugsfett
Verarbeitung identisch wie Produkte, die auf reiner Kakaobutter basieren, Temperierung erforderlich	Verarbeitung ähnlich wie Produkte, die auf reiner Kakaobutter basieren, Temperierung erforderlich	Untemperiert zu verarbeiten, hohe Kristallisationsgeschwindigkeit	Untemperiert und ohne Laurinfettsäuren zu verarbeiten
Beständig gegen Fettreifbildung	Beständig gegen Fettreifbildung	Sehr gute Wärmebeständigkeit	Beständig gegen Fettreifbildung
Ungehärtet und ohne trans-Fettsäuren	Ungehärtet und ohne trans-Fettsäuren	kann trans-Fettsäuren enthalten	kann trans-Fettsäuren enthalten

Quelle: Matissek et al. [2013](#)

Kakaobutter besteht im Mittel aus 25 % Palmitinsäure, 37 % Stearinsäure, 34 % Ölsäure sowie 3 % Linolsäure und zählt dementsprechend zu den Fetten mit überwiegend gesättigten Fettsäuren. ■ Tabelle 19.5 zeigt die Fettsäurezusammensetzung der Kakaobutter.

Für die charakteristischen physikalischen Eigenschaften der Kakaobutter ist ein vergleichsweise hoher Gehalt an symmetrischen, einfach ungesättigten Triglyceriden verantwortlich. Diese besitzen an Position 2 (sn-2) eine ungesättigte und an den Positionen 1 (sn-1) und 3 (sn-3) eine gesättigte Fettsäure. Die sn-Nomenklatur (stereospecific numbering) steht für die stereospezifische Anordnung der drei Seitenketten des Glycerols (■ Abb. 19.16). Der hohe Anteil an 1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-stearoyl-glycerol (POS) in Kakaobutter ist von besonderer Bedeutung, da dieses für das Kristallisationsverhalten während der Temperierung und für die besonderen Schmelzeigenschaften verantwortlich ist.

Kakaobutter aus den drei Hauptprovenienzen unterscheidet sich vor allem in den Gehalten unsymmetrischer, zweifach ungesättigter Triglyceride, wie z. B. 1-Palmitoyl-2,3-dioleoyl-glycerol (POO), die auf das Fett eine erweichende Wirkung ausüben. So ist südamerikanische Kakaobutter viel weicher als westafrikanische und diese ist wiederum weicher als asiatische.

Kaum ein natürliches Fett weist mit Kakaobutter vergleichbare Triglyceridprofile auf. Bei der Entwicklung von Kakaobutteralternativen muss dies entsprechend berücksichtigt werden,

um die spezifischen Eigenschaften der Kakaobutter nicht zu stören und auch die rechtlichen Vorgaben einzuhalten.

Kakaobutteralternativen sind spezielle Fette oder Fettmischungen, die Kakaobutter voll oder teilweise ersetzen können. Die unter dem Oberbegriff „Kakaobutteralternativen“ (engl. cocoa butter alternatives; CBA) zusammengefassten Fette können nach chemischen, physikalischen und technologischen Gesichtspunkten unterteilt werden (■ Tab. 19.6).

Literatur

- Matissek R (1998a) Methylxanthine in Kakao-Teil I. Süßwaren 42 (3): 22–26
 Matissek R (1998b) Methylxanthine in Kakao-Teil III. Süßwaren 42 (6): 20–21
 Matissek R, Burkhardt HG, Janßen K (2010) Süßwaren und Honig. In: Frede W (Hrsg.) Handbuch für Lebensmittelchemiker, 3. Aufl., Springer Verlag: 759–787
 Matissek, R, Janßen K, Thorkildsen J (2013) Kakaobutter-Äquivalente (CBE) in Schokoladenerzeugnissen. In: Matthäus, Fiebig HJ (Hrsg.) Speiseöle und -fette Recht, Sensorik und Analytik: 247–266
 Richling E, Habermeyer M (2014) Ist Kaffeetrinken gesund? Eine Nutzen-Risiko-Betrachtung. Chem. unserer Zeit 48: 12–2
 Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., medpharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart

Gemüse und Gemüseerzeugnisse

Reinhard Matissek

20.1 Einführung

Unter **Gemüse** werden essbare Pflanzenteile verstanden, die meist in zerkleinertem und gekochtem Zustand genossen werden. Es gibt **Wurzelgemüse** (z. B. Kartoffeln, Sellerie, Mohrrüben), **Zwiebelgemüse** (z. B. Zwiebeln), **Stängel-** und **Sprossgemüse** (Spargel, Kohlrabi), **Blattgemüse** (Kohlarten, Spinat), **Blütengemüse** (Artischocken) und **Frucht-** bzw. **Samengemüse** (Erbsen, Gurken, Tomaten). Andererseits kann auch eine Gliederung nach Pflanzengattungen nützlich sein:

- *Solanaceae*, z. B. Kartoffeln, Tomaten, Paprika
- *Chenopodiaceae*, z. B. Spinat, Mangold, Rote Bete
- *Cucurbitaceae*, z. B. Gurken, Melonen, Kürbis
- *Liliaceae*, z. B. Zwiebeln, Knoblauch, Spargel
- *Cruciferae* (*Brassicaceae*), z. B. Kohl, Rettich, Meerrettich, Senf
- *Papilionaceae* (*Fabaceae*), z. B. Erbsen, Bohnen

Gemüse (und Obst) werden meist in Monokulturen gewonnen. Durch züchterische Maßnahmen (Kreuzung, Selektion) werden die Sorten soweit verändert, dass optimale Erträge erwartet werden können. In der letzten Zeit ist hier das Verfahren der Gentechnologie hinzu gekommen: Aus Pflanzen, Bakterien, Pilzen oder Viren werden Gene mit bestimmten Eigenschaften isoliert, durch Synthese vermehrt und schließlich wieder in Pflanzenzellen eingebaut, die dann zu ganzen Pflanzen regeneriert werden (gentechnisch veränderte Organismen, GVO). Diese können dann über verstärkte **Resistenzen** gegenüber Insektenbefall, Pilz- und Viruserkrankungen oder über verstärkte Toleranzen gegenüber bestimmten Chemikalien (z. B. mit herbizider Wirkung) verfügen (sog. „agronomische Merkmale“). Die Anzahl derartiger Varietäten ist erheblich, über 150 von ihnen werden weltweit angebaut, z. B. **Bt-Mais** oder **Roundup-Ready-Sojabohnen**, die Herbizidtoleranz besitzen und erhöhte Erträge bringen. In der EU ist die Zulassung von GVO-Pflanzen sehr restriktiv geregelt, so dass nur wenige überhaupt zum Anbau zugelassen sind. Die europäischen Verbraucher lehnen GVO-Pflanzen als Lebensmittel strikt ab.

20.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung einer Reihe von Gemüsen ist in ■ Tab. 20.1 dargestellt. Die Auflistung der Steinpilze dient lediglich zum Vergleich.

Ernährungsphysiologisch ist Gemüse wegen seines Gehaltes an Vitaminen (β -Carotin, verschiedenen Vitaminen aus der B-Gruppe und Ascorbinsäure), Ballaststoffen (Cellulose, Pektine) und Mineralstoffen wertvoll. Unter den letzteren überwiegt der Gehalt an Kalium bei weitem. Die Wassergehalte differieren stark, ebenso die biologischen Proteinwertigkeiten. So ist **Kartoffelprotein** sehr hochwertig, während **Leguminosenprotein** wegen seines Mindergehaltes an Methionin biologisch wenig wertvoll ist. Die verdaulichen Kohlenhydrate liegen meist als Stärke vor. Manche Feldfrüchte haben **Oxalsäure** in ihr Gewebe eingelagert, so Spinat (etwa 0,5 %) und Rhabarber (etwa 0,3 %). Ersterer speichert auch deutlich nachweisbare Mengen **Nitrat**, wenn er auf stark gedüngten Feldern gezogen wurde. Wegen möglicher gesundheitlicher Schädigungen sollte deshalb vor allem bei der Anfertigung von Babykost auf Spinatbasis auf dessen Nitrat-Gehalt geachtet werden!

Als gemeinsame Eigenschaft der Gemüse kann weitgehend der Mechanismus ihrer Aromabildung angesehen werden, die häufig erst nach Zerstörung der Zellen (z. B. beim Zerklei-

■ **Tab. 20.1** Chemische Zusammensetzung einiger Gemüse und Steinpilzen zum Vergleich (in %)

	Wasser	Protein	Fett	Rohfaser	Kohlenhyd- rate	Mineral- stoffe
Kartoffeln	77,8	2,1	0,1	2,5	15,4	1,0
Spinat	91,6	2,5	0,3	1,8	0,6	1,5
Gurken	96,8	0,6	0,2	0,9	2,2	0,6
Spargel	93,6	1,9	0,1	1,5	1,3	0,6
Grünkohl	86,3	4,3	0,9	4,2	1,2	1,7
Erbsen, grün	77,3	6,6	0,5	4,3	12,6	0,9
Steinpilze	88,6	2,8	0,4	–	–	0,8

– keine Angaben

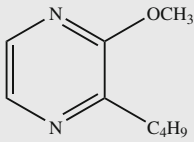
Quelle: Souci et al. 2008

nern) durch enzymatische Vorgänge ausgelöst wird (z. B. Senf, ► Abschn. 14.2). So werden die geruchlichen Prinzipien von frischen Gurken (**Nonadienal**) und von Tomaten (**Hexenal**) erst nach Anschneiden durch Angriff von **Lipoxygenasen** auf Linolsäure gebildet (► Abschn. 14.2). Das aromatische Prinzip der Gemüsepaprika (**2-Methoxy-3-isobutylpyrazin** ■ Abb. 20.1) und das **Capsaicin** liegen dagegen schon in der lebenden Frucht vor.

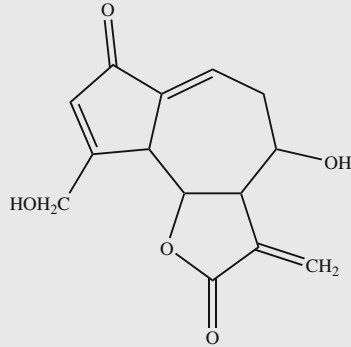
Der in einigen Gurken manchmal hervortretende Bittergeschmack geht auf Verbindungen aus der Klasse der **Cucurbitacine** (tetracyclische Triterpene) zurück, für die die Formel des Cucurbitacin E beispielhaft in ■ Abb. 20.1 dargestellt ist. **Lactucin**, ein Sesquiterpenlacton, bewirkt den Bittergeschmack von Salat, Chicoree und anderen Blattgemüsen (■ Abb. 20.1). Beide Verbindungen sind ähnlich bitter wie Chinin. Auch **Solanin** und **Tomatidin** können Kartoffeln bzw. Tomaten bitteren Geschmack verleihen, entscheidend hierfür sind ihre Konzentrationen im Gemüse. Viele wild wachsende Pflanzen besitzen Bitterstoffe, deren Konzentrationen erst durch Züchtung herabgesetzt wurden.

Zwiebelgemüse (Zwiebeln, Knoblauch, Schnittlauch, Porree) enthalten verschieden substituierte **Cysteinsulfoxide**, die nach dem Anschneiden durch das Enzym Alliinase Zersetzungsreaktionen erleiden und entsprechend den bei Knoblauch und Zwiebel ablaufenden Vorgängen, wie in ■ Abb. 20.2 gezeigt, darzustellen sind.

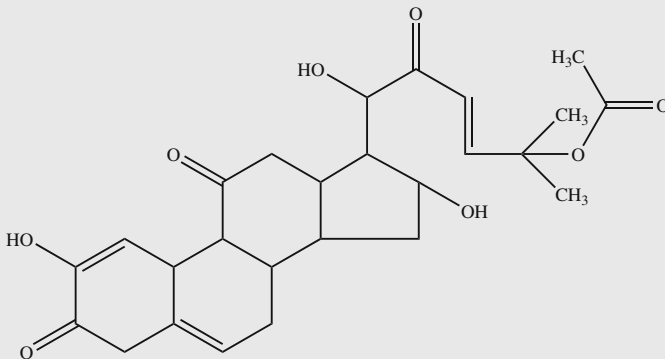
In Knoblauch kommt **Allylcysteinsulfoxid**, in der Zwiebel das isomere **Propenylcysteinsulfoxid** vor. Sie werden durch Alliinase gespalten, wobei in Knoblauch unter anderem über Allylsulfensäure durch Dimerisierung das **Allicin** gebildet wird, das früher als das geruchliche Prinzip des Knoblauchs dargestellt wurde. Heute ist bekannt, dass **Knoblauchgeruch** durch **Allylmethylsulfid**, **Allylmethyldisulfid**, **Propenthiol** und einige **Terpene** bewirkt wird. Durch das fettlösliche Allicin und einige Spaltprodukte wird der Knoblauchgeruch über das lymphatische System im menschlichen Körper weit verbreitet und z. B. auch mit dem Schweiß ausgeschieden. Sein charakteristischer Geruch kann sogar dann im Mund festgestellt werden, nachdem Knoblauch auf dem Fuß zerrieben wurde (ähnlich wie bei Dimethylsulfoxid, DMSO).



2-Methoxy-3-isobutylpyrazin



Lactucin



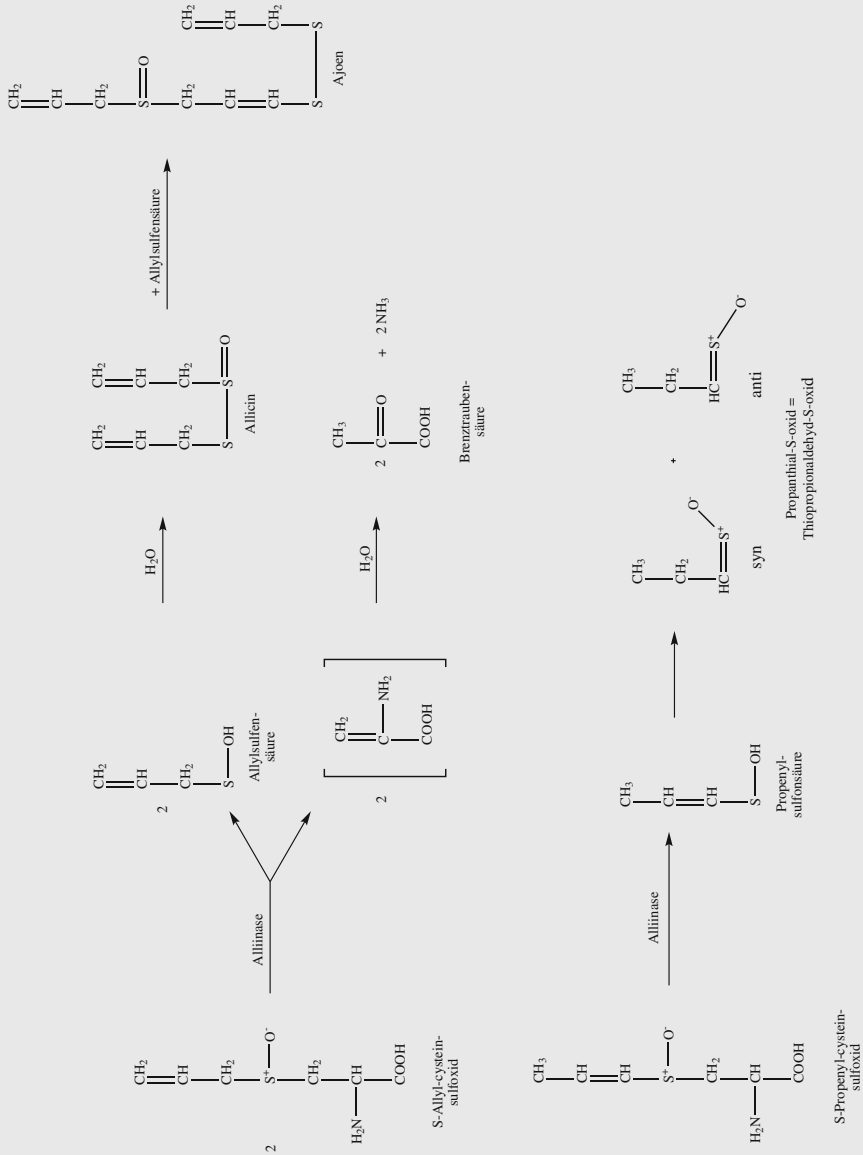
Cucurbitacin E

■ Abb. 20.1 Typische Aromastoffe in Gemüsepaprika und Kürbisgewächsen

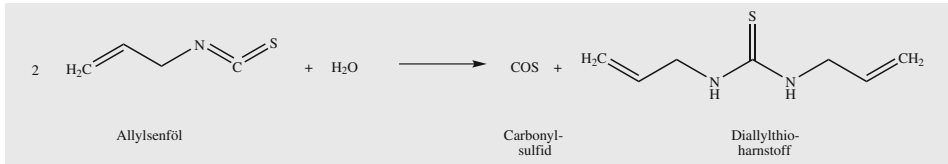
In der Zwiebel entsteht auf einem ähnlichen Weg unter anderem über Propenylsulfensäure das **Propanthialsulfoxid** (Thiopropionaldehyd-S-oxid), das in zwei Formen (syn- und anti-) gebildet wird. Beide stellen das sog. **lacrimatorische Prinzip** der Zwiebel dar (■ Abb. 20.2).

Lacrimatorisches Prinzip

Die Ursache des Weinens (abgeleitet von lat. **lacrima**: Träne) beim Schneiden von Zwiebeln wird als lacrimatorisches Prinzip bezeichnet.



■ **Abb. 20.2** Durch Allinase bewirkte Umwandlungsprodukte in Knoblauch und Zwiebel



■ Abb. 20.3 „Scharfes Prinzip“ von Allylsenföl

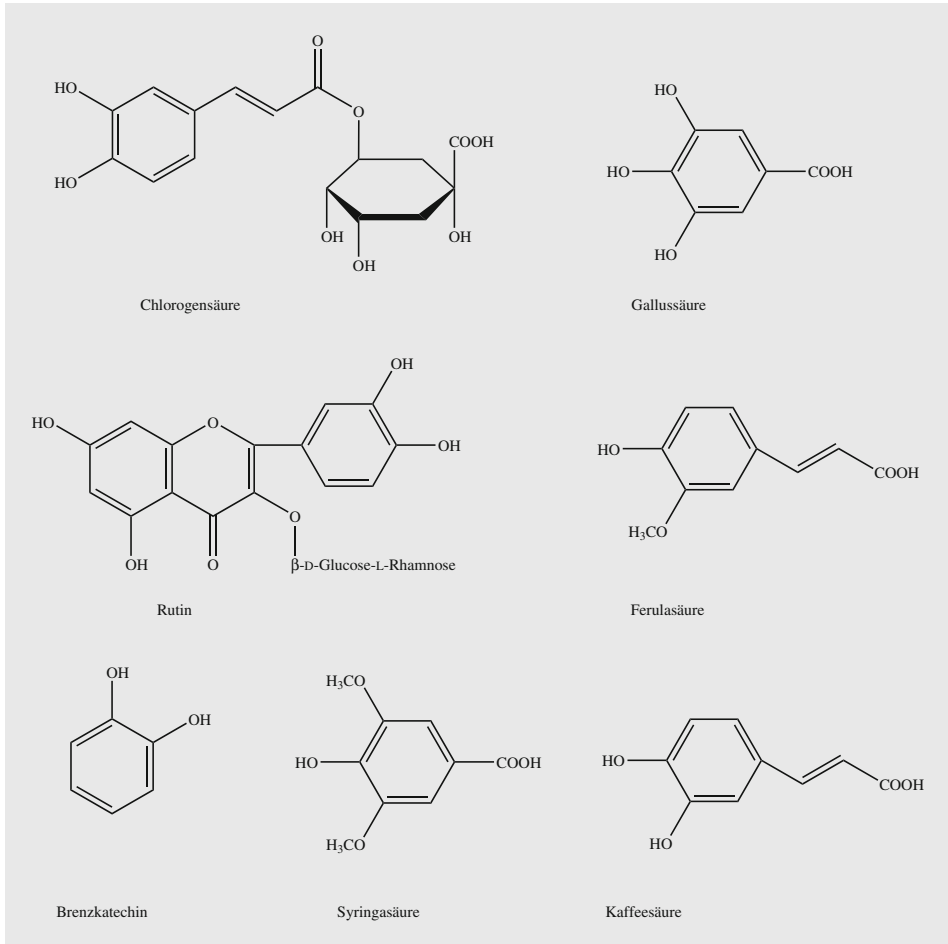
Aus dem Allicin des Knoblauchs entsteht durch Kondensation mit Allylsulfensäure (u. a. beim Kochen in Wasser) das antithrombotisch wirksame **Ajoen**. Seine hauptsächliche Wirkung besteht wohl darin, die Blutplättchen-Aggregation durch Hemmung der Cyclooxygenase zu inhibieren. Knoblauchöl vermag aber auch den Cholesterinspiegel zu senken. Hierfür ist nach neueren Erkenntnissen das auf 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-Coenzym A inhibierend wirkende Diallyldisulfid verantwortlich. 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-Coenzym A lenkt die Synthese der Mevalonsäure während der Cholesterinbiosynthese. Die krebsvorbeugenden Eigenschaften von Knoblauchöl gehen dagegen auf die inhibierenden Wirkungen auf Cyclooxygenase und Lipoxygenasen im Arachidonsäure-Metabolismus zurück. Da schwefelhaltige Verbindungen dieses Typs sehr reaktiv sind, entstehen zahlreiche weitere Umwandlungsprodukte. So ist S-Methylcysteinsulfoxid auch ein Ausgangsprodukt für die Entstehung von Dimethyldisulfid, das ebenfalls in vielen Gemüsearomen vorkommt. Es kann unter pyrolytischen Bedingungen auch aus Methionin entstehen (Block 1992).

Cruciferen bilden nach Zerstörung des Zellaufbaus „**Senföle**“; so entstehen z. B. in **Rüben** das **Phenylethylsenföl**, im weißen **Senf** das **Sinalbin** (p-Hydroxybenzylsenföl), während in **Kohl** daneben auch andere Senföle (Methyl-, Butyl-, Butenylsenföl u. a.) nachgewiesen werden konnten. Das scharfe Prinzip von **Rettich**, **Meerrettich** und **Radieschen** wird in erster Linie durch **Allylsenföl** geprägt, das hydrolytisch zu Carbonylsulfid und Diallylthioharnstoff gespalten wird (■ Abb. 20.3).

Das in Kohl enthaltene 2-Hydroxybutenylsenföl cyclisiert dagegen leicht zu **Goitrin**, das die Kropfbildung fördert, indem es die Iodaufnahme in der Schilddrüse inhibiert (► Abschn. 11.2.4).

20.3 Pflanzenphenole

Neben den in ■ Tab. 20.1 aufgeführten Verbindungen sind eine Reihe weiterer Inhaltsstoffe erwähnenswert, die sich durch ihre Reaktionen bzw. durch aromapragende Eigenschaften bemerkbar machen. Unter den Verbindungen aus der Gruppe der **Pflanzenphenole** (■ Abb. 20.4) sind **Gallussäure** sowie die der **Zimtsäure** nahestehende **Kaffeesäure** und **Ferulasäure** erwähnenswert. Kaffeesäure ist esterartig mit Chinasäure verbunden und ergibt dann die Chlorogensäure. Derartige Ester von Phenolcarbonsäuren mit Hydroxysäuren werden als Depside bezeichnet. Gallussäure kommt fast durchweg mit Glucose verestert vor und bildet die Grundsubstanz der hydrolysierbaren Gerbstoffe. Häufig sind sie untereinander zusätzlich verestert, z. B. in der m-Digallussäure. Auch **Salicylsäure** (► Abschn. 21.2) wurde in verschiedenen Gemüsen nachgewiesen, so z. B. in Endivien (19 mg/kg), Rettich, Champignons und Zucchini (jeweils etwa 10–12 mg/kg). **Brenzcatechin** ist ein Pflanzenphenol, das bei Pyrolyse („Brenzen“) aus Catechinen entsteht. Der Stoff kommt u. a. in Kaffee, Räucherrauch und Tabakrauch vor. Durch enzymatische Oxidation von Phenolen mittels Polyphenoloxidasen entsteht er als Intermediat

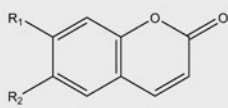
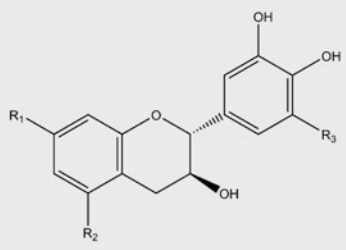
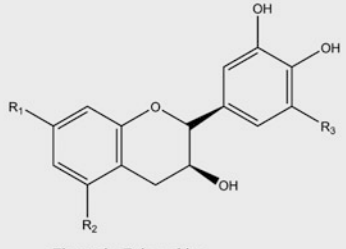
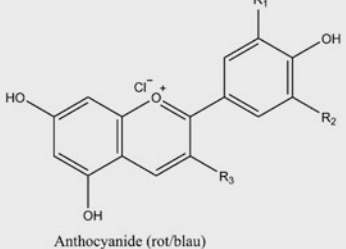
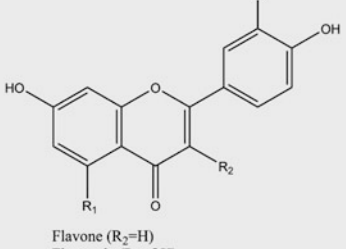


■ **Abb. 20.4** Chemische Struktur einiger wichtiger Pflanzenphenole

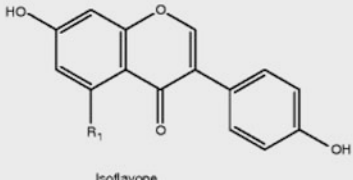
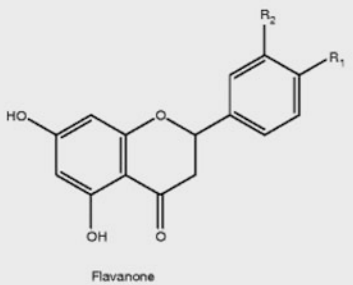
auf dem Wege zur Bildung von o-Chinonen, die für die enzymatische Bräunung von Äpfeln, Kartoffeln und Pilzen verantwortlich sind.

Alle Phenole mit mehr als einer OH-Gruppe werden auch als **Polyphenole** bezeichnet. Mehr oder weniger können alle von Polyphenoloxidasen angegriffen und zu braunen Farbstoffen abgebaut werden. In ■ Tab. 20.2 sind weitere Polyphenole (**Flavonoide**) beispielhaft zusammengefasst, die glycosidisch vorwiegend an Glucose oder Rhamnose gebunden in Pflanzen vorkommen.

■ Tab. 20.2 Weitere wichtige Pflanzenphenole in Obst und Gemüse (mit Beispielen für das Vorkommen)

	R ₁	R ₂	R ₃		
 Hydroxycumarine	H	H		Cumarin	Waldmeister
	OH	H		Umbelliferon	Liebstockel
	OH	OH		Aesculetin	Möhren
	OCH ₃	OH		Scopoletin	Tabak
 Flavanole: Catechine	OH	OH	H	Catechin	Pflanzliche Gerbstoffe
	OH	OH	OH	Gallocatechin	
 Flavanole: Epicatechine	OH	OH	H	Epicatechin	Kakaobohnen, Tee
	OH	OH	OH	Epigallocatechin	
 Anthocyanide (rot/blau)	OH	OH	OH	Delphinidin	Heidelbeere
	H	H	OH	Pelargonidin	Johannisbeere
	OH	H	OH	Cyanidin	Kirschen
	OCH ₃	OCH ₃	OH	Malvidin	Wein
 Flavone (R ₂ =H) Flavonole (R ₂ =OH)	OH	OH	H	Campherol	Schlehen
	OH	OH	OH	Quercetin	Spargel
	OH	H	OH	Luteolin	Artischocke
	OH	H	H	Apigenin	Kamille
	OH	OH	OH	Myricetin	Johannisbeere

■ Tab. 20.2 (Fortsetzung)

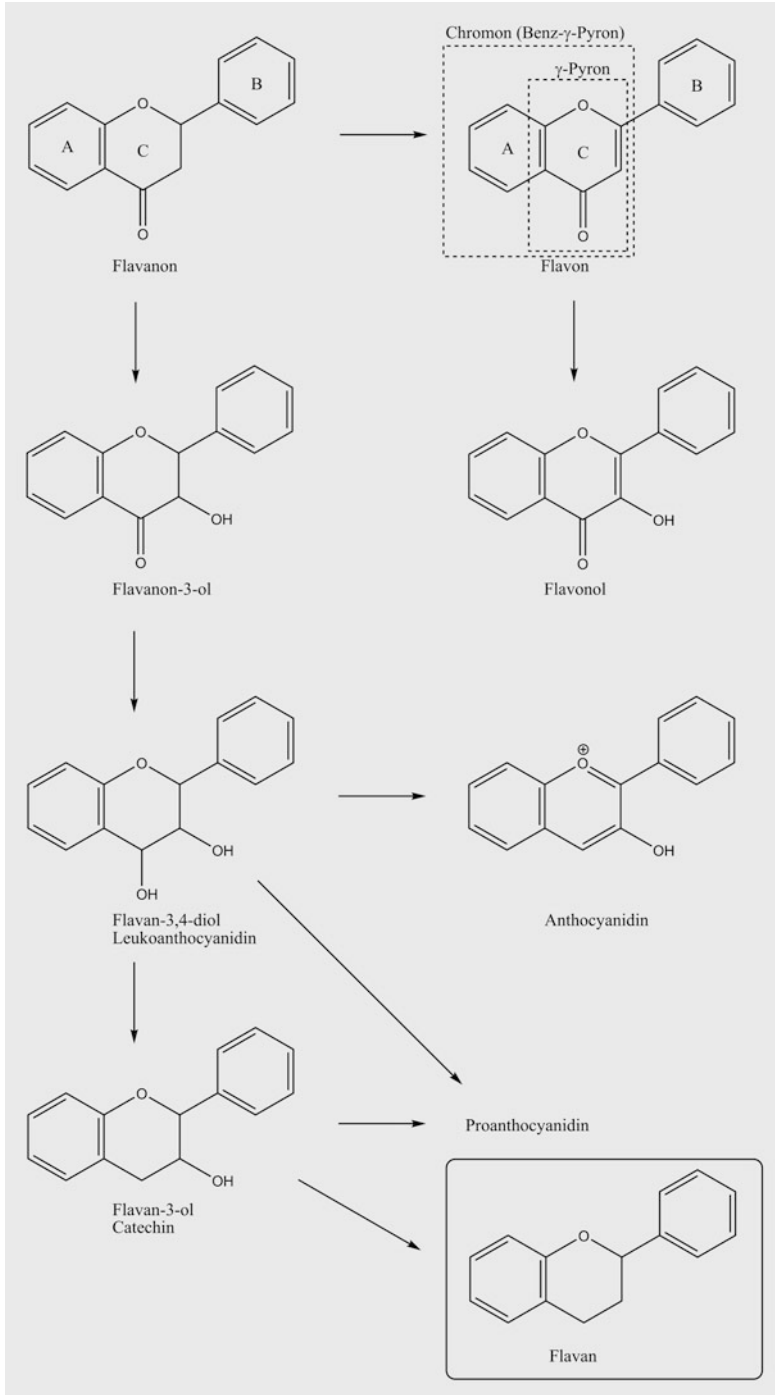
	R ₁	R ₂	R ₃		
 Isoflavone	H			Daidzein	Leguminosen
	OH			Genistein	Sojabohnen
 Flavanone	OH	H		Naringenin	Grapefruit
	OCH ₃	OH		Hesperidin	Orangen

Flavanoide

Flavanoide sind Derivate des Benz- γ -Pyrons oder Chromons. Variieren kann die Anzahl und die Stellung der Hydroxylgruppen, der Redoxstatus des γ -Pyronringes sowie Struktur, Stellung und Art der Verknüpfung des Zuckeresters. Nach dem Redoxstatus des γ -Pyronringes (Ringe, ■ Abb. 20.5) werden fünf Klassen von Flavonoiden unterschieden:

- Flavone
- Flavanone
- Flavonole
- Flavane
 - Flavanole $\triangleq$ Catechine
 - Flavandiole $\triangleq$ Leukoanthocyanidine
- Anthocyanidine

Catechine kommen in pflanzlichen Gerbstoffen, u. a. auch in Tee und in verschiedenen Obstsorten vor. Sie sind farblos. Dagegen sind **Anthocyane** wichtige Pflanzenfarbstoffe, die Anthocyanidine als Aglykone enthalten. Anthocyane färben Blüten und Früchte rot, violett und blau. Diese Farbstoffe sind auch als Lebensmittelfarbstoffe zugelassen. Bei pH-Änderungen kann die Farbe umschlagen (z. B. bei NaOH-Zugabe von rot nach blau), wenn das Benzopyryliumchlorid in ein Phenolat und das am Benzopyranring gebundene Phenolsystem in ein Chinon verwandelt wird. In den Blüten sind dagegen nicht pH-Änderungen für eine andere Farbe verantwortlich, sondern Eisen- und Aluminiumkomplexe der Anthocyane. Zum Beispiel bildet **Cyanin** sowohl den roten Rosenfarbstoff als auch den blauen Farbstoff der Kornblume. In den Pflanzen werden die **Anthocyanidine** aus ihren Leukoformen durch Oxidation gebildet. Solche



■ **Abb. 20.5** Chemische Strukturvarianten der Flavanoide. Grundstruktur ist Flavan (2-Phenylchroman)

Leukoanthocyanidine kommen in der Kakaobohne, in Tee und Brotgetreide vor. Chemisch sind sie den Catechinen ähnlich.

Ungleich verbreiteter sind in **Blatt- und Sprossgemüsen** Verbindungen aus der Klasse der **Flavonole**, deren Struktur sich ebenso wie die der **Flavone** vom Chroman ableitet. Sie sind meist hellgelb. Das nach seinem Zuckerrest benannte **Rutin** (6-O- α -L-Rhamnosyl-D-glucose) mit **Quercetin** als Aglykon, das in diese Substanzklasse gehört, kommt z. B. im Spargel vor. Weniger bedeutsam sind die ebenfalls hellfarbigen Flavone, für die das in Artischocken vorkommende **Luteolin** (■ Tab. 20.2) beispielhaft ist. Auch diese Verbindungen kommen in der Pflanze als Glycoside vor. Einige Isoflavone sind wegen ihrer östrogenen Wirkung bekannt geworden, so z. B. **Genistein** und **Daidzein**.

Phyto-Östrogene

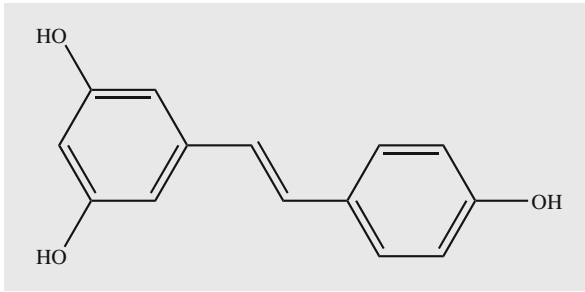
In Pflanzen vorkommende östrogen wirkende Substanzen werden auch als **Phyto-Östrogene** bezeichnet. Letztere wiederum werden zu den sog. **endokrinen Disruptoren** (von griech. endo: innen; krinein: ausscheiden, und lat. dissumpere: zum Erliegen bringen) gezählt, da diese wie Hormone wirken und auf diese Weise das Hormonsystem (endokrines System) von Menschen und Tieren stören können. (vgl. hierzu auch Anmerkung in ► Abschn. 12.2.5)

Strukturell ähnlich (eine Doppelbindung weniger!) sind die **Flavanone**, zu denen **Naringenin** (► Abschn. 21.2) und **Hesperidin** (► Abschn. 10.9.5 und 21.2) gehören. Die Mengen der Pflanzenphenole liegen in Gemüse meistens unter 0,2 %. **Flavone** und **Flavonole** besitzen auf Grund ihrer phenolischen Hydroxylgruppen antioxidative Eigenschaften und können z. B. Vitamin C stabilisieren.

Sie scheinen nach neueren Erkenntnissen als Antioxidantien und Radikalfänger für eine gesunde Ernährung von erheblicher Bedeutung zu sein. Wie epidemiologische Studien zeigen, treten koronare Herzkrankheiten umso weniger auf, je höher der Verzehr von flavonoidhaltigen Lebensmitteln ist. Hierzu gehören Obst und Gemüse ebenso wie roter Traubensaft, Rotwein und Tee. Die Wirkung geht wohl darauf zurück, dass Flavonoide die LDL-Oxidation (► Abschn. 6.3) inhibieren und die Blutplättchen-Aggregation reduzieren können. So wurden im Blutplasma von Probanden nach Genuss von Schwarzem Johannisbeer- oder Holundersaft erhöhte Antioxidans-Kapazitäten gemessen. Diese Säfte enthalten u. a. größere Mengen an Cyanidin- und Delphinidinyglycosiden.

In diesem Zusammenhang wird neuerdings auch das **Resveratrol**, ein Trihydroxystilben, diskutiert (■ Abb. 20.6), das gemeinsam mit anderen Polyphenolen gegen Krebs und Herzkrankheiten auf Grund seines antioxidativen Effektes vorbeugende Wirkung besitzen soll. Ferner wurde festgestellt, dass es gemeinsam mit anderen Polyphenolen des Rotweins Prostatakrebszellen innerhalb kurzer Zeit zum Absterben bringen kann. Dieser Befund wurde als mögliche Ursache für geringere Prostatakrebshäufigkeit in Mittelmeerländern diskutiert.

Chlorogensäure und Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen wie die Kaffeesäure ergeben mit Eisen-Ionen dunkle Verfärbungen (z. B. in Kartoffeln, Spargel, Sellerie). Auf diese Reaktion der Chlorogensäure dürfte auch die Schwarzfärbung von Oliven zurückzuführen sein, die u. a. durch Behandlung mit Eisengluconat bewirkt werden kann. Anthocyane,



■ Abb. 20.6 Resveratrol

Flavonole und Flavone geben mit Metall-Ionen ebenfalls oft Verfärbungen, die z. B. an einigen Obstsorten in ungelackten Konservendosen beobachten werden können (z. B. Graufärbung eingemachter Pflaumen und Kirschen). Neben den Anthocyanen sind als Farbstoffe der Gemüse das **β -Carotin** (Karotte, Tomate) und **Chlorophyll** (grüne Blattgemüse, Erbsen) bedeutsam. Die rote Rübe (Rote Bete) verdankt ihre intensiv rote Farbe dem **Betanin** (► Abschn. 10.10).

20.4 Kartoffeln

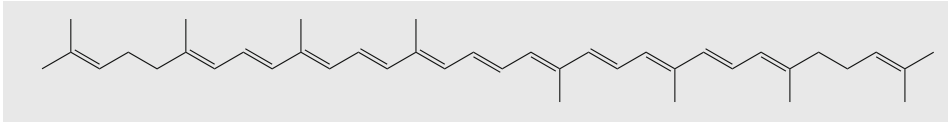
Kartoffeln (*Solanum tuberosum*) sind eines der Hauptnahrungsmittel in Deutschland. Die ursprünglich in Südamerika beheimatete Pflanze entwickelt auch grüne Scheinfrüchte, die wegen ihres hohen Gehaltes an **Solanin** (► Abschn. 11.2.7) giftig sind. Allerdings enthalten auch unreife, grüne Kartoffeln oder solche, die dem Tageslicht ausgesetzt waren, bis 50 mg Solanin pro 100 g. Bei normalen, reifen Kartoffeln liegen die Gehalte unter 10 mg/100 g. Erwähnenswert ist der relativ hohe Gehalt an **Ascorbinsäure** (Vitamin C) von durchschnittlich 30 mg/100 g; beim Kochen können bis etwa 40 % davon abgebaut werden. Kartoffeln gehören mit etwa 77 % Wasser zu den energiearmen Lebensmitteln. Sie enthalten aber immerhin 15 % Stärke und 2 % eines Proteins, das reich an essenziellen Aminosäuren ist. Hier sind vor allem Isoleucin, Leucin, Threonin und Valin zu nennen. In Kartoffeln kommen auch Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren vor, die beim Kochen aber zerstört werden.

20.5 Tomaten

Tomaten (*Solanum lycopersicum*) zählen zur Familie der Nachtschattengewächse (*Solanaceae*) und sind mit Kartoffel, Paprika und Aubergine verwandt. Tomaten enthalten bis zu 95 % Wasser, ferne sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe sowie verschiedene Vitamine (A, B₁, B₂, C, E, Niacin) und Mineralstoffe (Kalium). Die rote Farbe der Tomaten rührt vom **Lycopin** her, einem Carotinoid (■ Abb. 20.7).

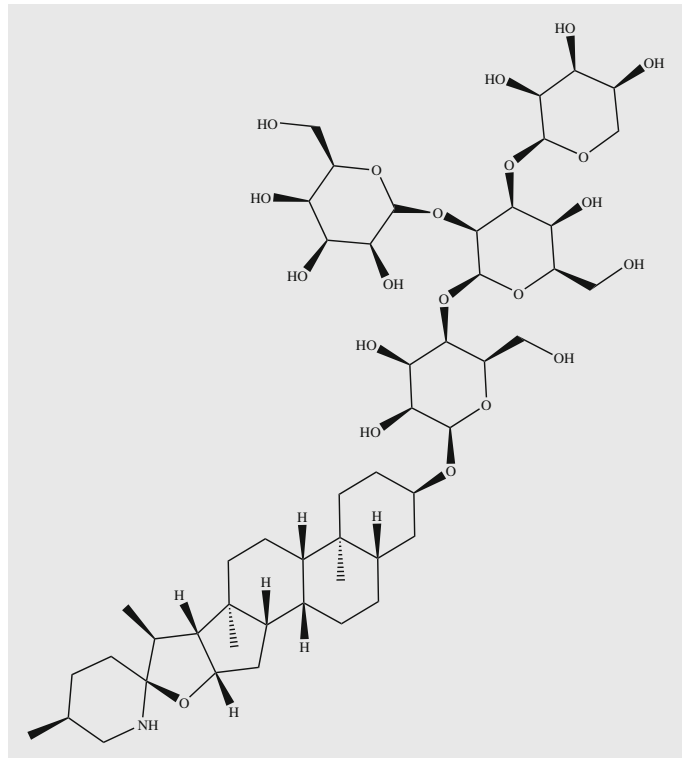
Sehr unreife Früchte sowie Stielansatz und Kraut sind mäßig giftig (Übelkeit, Erbrechen), da sie **Tomatidin** enthalten. Tomatidin bildet zusammen mit β -Lycotetrose das Glycoalkaloid **α -Tomatin** (■ Abb. 20.8).

Inzwischen sind aber auch spezielle Tomatensorten zu kaufen, die von Natur aus grün bis schwarzbraun aussehen, ohne mehr Solanin zu enthalten als die roten Tomaten.



■ Abb. 20.7 Lycopin

■ Abb. 20.8 α-Tomatidin. Das Glycoalkaloid besteht aus Tomatidin und β-Lycotetrose



Phytohormon Ethylen

Tomaten reifen nach der Ernte noch weiter und bilden das Phytohormon **Ethylen**, welches in der Pflanze bestimmte Gene aktiviert und so den Reifungsprozess in Gang setzt. Tomaten sollen deshalb nicht mit anderem Gemüse oder Obst zusammengelagert werden, da das verströmende Ethylen Alterungsprozesse (Reifung) bei diesen auslöst und sie dadurch schneller verderben (vgl. ► Abschn. 21.2).

Wichtige Sorten sind:

- **Rundtomaten.** Sie werden lose als Einzelfrucht angeboten, sind saftig und enthalten verhältnismäßig viel Fruchtsäure. Früher war diese Tomatenart die Standardsorte.

- **Rispen- oder Strauchtomaten.** Sie sind mittelgroß, aromatisch und lange haltbar. Die Dolde hat drei bis sechs Früchte. Diese Sorten haben heute sehr an Bedeutung gewonnen.
- **Kirsch-, Cocktail- oder Cherrytomaten** sind klein, sehr fest und fruchtig süß. Neben roten Früchten gibt es auch etwas säuerlich schmeckende gelbe Früchte.
- **Fleischtomaten.** Hierbei handelt es sich um große (im Mittel 150–250 g) bis sehr große (bis zu 1 kg) Tomaten, die besonders zum Kochen, Braten und Backen verwendet werden. Aufgrund des geringen Fruchtsäuregehaltes weisen sie einen recht ausgeglichenen süß-säuerlichen Geschmack auf.
- **Roma-, Eier- oder Flaschentomaten** sind ovale bis längliche süße Früchte mit eher mehlig Konsistenz. Sie werden vornehmlich zu Dosenware verarbeitet.
- **Wildtomaten** sind insbesondere im Bio-Anbau wiederentdeckte alte Sorten. Sie sind meist klein, sehr vielfarbig (grün, gelbgrün, rot-orange marmoriert, fast schwarzbraun) und abwechslungsreich im Geschmack.

Dolde	

Der Begriff **Dolde** bezeichnet den Blütenstand, also die Verzweigung und die Beblätterung. Bei der Dolde ist die Hauptachse des Blütenstandes verkürzt, so dass alle blütentragenden Nebenachsen gemeinsam an der Spitze der Sprossachse ansetzen.

(Quelle: ► de.wikipedia.org/wiki/Dolde; Zugriff: 15.02.2014)

20.6 Kohlgemüse

In dieser Gruppe finden wir Blattgemüse, die von *Brassica oleracea* (*Cruciferae*) abstammen. Hierzu gehören **Weißkohl, Rotkohl, Grünkohl, Wirsing, Rosenkohl, Blumenkohl, Brokkoli** und **Chinakohl**. Ihr großer Anteil an Ballaststoffen (etwa 4 %) kann nach Genuss zu Blähungen führen. Heute wird daher häufig **Chinakohl** für die menschliche Ernährung eingesetzt, der nur etwa 1,5 % Ballaststoffe enthält. Kohlgemüse bestehen meist aus etwa 90 % Wasser (mit Ausnahme von Grün- und Rosenkohl, die 5 % mehr Feststoffe enthalten). Die Vitamin C-Gehalte liegen bei etwa 40–50 mg/100 g essbarem Anteil (mit Ausnahme von Rosenkohl und Grünkohl mit über 100 mg/100 g). Neben Mineralstoffen macht dies den Kohl für die menschliche Ernährung wertvoll.

Kohlgemüse enthalten mehr oder weniger alle höheren Konzentrationen an **Isothiocyanaten** (Senföle), die zu Nitrilen, Sulfiden und Disulfiden abgebaut werden können und das Aroma prägen. Auslöser für ihre Bildung ist ein durch Myrosinase induzierter Abbau. Aufgrund ihres goitrogenen Effektes führt ausschließliche Kohlernährung bei den Konsumenten zur Kropfbildung. Eine Besonderheit der Kohlgemüse ist das in ihnen enthaltene **Glucobrassicin**, das ebenfalls einen zum Sinigrin analogen Aufbau besitzt (► Abschn. 5.6.3.2). Vor allem **Blumenkohl** enthält über 100 mg Glucobrassicin/kg rohem Gemüse. Bei Zerkleinern wird Myrosinase freigesetzt, wobei verschiedene Indole entstehen, die möglicherweise für die den Kohlgemüsen nachgesagte anticancerogene Wirkung verantwortlich sind. Dabei verläuft die Bildung verschiedener Indole offenbar über ein Methylindolenin-Kation. In mäßig saurem Milieu verbindet sich das Kation mit Ascorbinsäure zum **Ascorbigen**. Letzteres zerfällt bei Erhitzen unter Freisetzung von Ascorbinsäure.

20.7 Hülsenfrüchte

Hülsenfrüchte (Leguminosen) zeichnen sich durch hohe Gehalte an Proteinen und Kohlenhydraten aus. Die Proteine weisen allerdings ein Defizit an schwefelhaltigen Aminosäuren auf, das durch zugefügtes Methionin ausgeglichen werden kann. Wegen ihres hohen Ballaststoffanteils sind die Hülsenfrüchte schlecht verdaulich und können Blähungen hervorrufen. Da das hierin enthaltene Pektin mit Calcium-Ionen unlösliche Salze bildet, werden vor allem Bohnen durch Kochen in hartem Wasser nur langsam weich. Auf die in ihnen enthaltenen **Hämagglutinine** **Phasin** und **Phaseolin** wurde bereits hingewiesen (► Abschn. 11.2.6), ebenso auf das in der Mondbohne vorkommende **Phaseolunatin** (► Abschn. 11.2.1).

Sojabohne stellt einen wichtigen Grundstoff für die Lebensmittelerzeugung dar. So ist sie einer unserer wichtigsten Fettlieferanten zur Herstellung von Speiseölen und Margarine. Ferner wird aus Soja **Lecithin** gewonnen, das als Emulgator zur Erzeugung vieler Lebensmittel eingesetzt wird. Schließlich wird das nach Ölextraktion anfallende Sojabohnenschrot wegen seines Proteingehaltes als Viehfutter eingesetzt.

Als Proteinlieferant beginnt sich die Sojabohne, die schon seit alters her in Ostasien ein Hauptnahrungsmittel darstellt, auch in westlichen Ländern durchzusetzen. Sie enthält nicht nur 15–20 % hochwertiges Fett, sondern auch bis 45 % Protein, das einige Bitterstoffe einschließt. Als Ursache wird Ethylvinylketon (durch Fettautoxidation entstanden) sowie 4-Vinylphenol und 4-Vinylguajakol, die durch Decarboxylierung aus p-Cumarsäure bzw. Kaffeesäure entstanden sind, diskutiert.

Sojabohnen enthalten verschiedene Polyphenole, z. B. Syringasäure. Hiervon besitzen die **Isoflavone Daidzein** und **Genistein** deutlich nachweisbare Aktivitäten als **Phyto-Östrogene** (zur Wirkung der Phyto-Östrogene ► Abschn. 20.3). Die Mengen sind in der Sojabohne zu gering, um bei normalen Verzehrsmengen Wirkung zu zeigen. Ferner sind in der Sojabohne Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren enthalten, die durch Erhitzen unschädlich gemacht werden können. Zum Kunitz- und Bowman-Birk-Inhibitor ► Abschn. 11.2.6.

Nach Entbitterung wird Sojaprotein-Konzentrat vielfach eingesetzt, z. B. in Form von gesponnenem Pflanzenprotein (**TVP, texturized vegetable protein**). In Ostasien wird aus Sojaprotein **Sojakäse** und **Sojamilch** hergestellt. Über weitere Speisen aus Soja, vgl. ► Abschn. 16.13.

Erhebliche Mengen an Sojabohnen werden heute in Form der transgenen Variante erzeugt (insbesondere auf dem amerikanischen Kontinent). Diese **Roundup-Ready-Sojabohnen**® der Firma Monsanto liefern nicht nur höhere Erträge, sondern benötigen auch weniger Herbizid, gegen das sie tolerant sind, so dass zu den geringeren Betriebskosten auch eine herabgesetzte Umweltbelastung kommt.

Eine Abart der Sojabohne ist die **Mungobohne**, die vor allem in Ost- und Mittelasien verbreitet ist. Sie wächst vor allem in Trockengebieten und enthält in der Trockensubstanz nur etwa 2 % Fett neben etwa 50 % Kohlenhydraten und 20 % Proteinen. Mungobohnenstärke kann neben Reisstärke u. a. zur Herstellung von Glasnudeln verwendet werden.

In einigen südamerikanischen Ländern (Peru, Bolivien) wird derzeit versucht, **Lupinen** und **Quinoa** (*Chenopodium quinoa*, auch Indioreis, Reismelde, Inkareis, Inkakorn, Reisspinat) zu kultivieren, die ebenfalls beachtliche Mengen Protein enthalten. Die Forschung um die Anwendung von Bestandteilen der Lupine (insbes. Proteine für fettfreie Schäume, z. B. für Speiseeis) ist auch in Deutschland hochaktuell. Quinoa-Blätter werden als Gemüse oder Salat verzehrt. Die Samen sind senfkorngroß und haben eine getreideähnliche Zusammensetzung. Da sie glutenfrei sind, wird Quinoa auch als glutenfreies Pseudogetreide bezeichnet.

Die Samenschale enthält bitter schmeckende Saponine, die durch Schälen vor dem Verzehr zu entfernen sind.

20.8 Pilze

Pilze bauen sich aus relativ viel Stickstoff-Substanz auf, von der nur 65 % Proteine sind. Daneben enthalten Pilze als Stützsubstanz anstelle der im Pflanzenreich üblichen Cellulose **Chitin**, dessen Grundsubstanz das **N-Acetylglucosamin** ist. Diese Komponente ist sonst im Panzer von Insekten und Schalentieren enthalten (► Abschn. 7.7.7). Dass einige Pilze stark giftige Substanzen enthalten, z. B. der grüne Knollenblätterpilz das **Phalloidin** und der Fliegenpilz das **Muscarin**, darf als bekannt gelten. Unachtsamkeit führt hier immer wieder zu schweren Vergiftungen! Die Speisemorchel enthält das giftige **Gyromitrin**, das sich jedoch nach kurzem Kochen zersetzt (► Abschn. 11.2.8).

Pilze haben die unangenehme Eigenschaft, metallische Kontaminanten (z. B. Quecksilber, Cadmium) in ihrem Gewebe anzureichern, so dass zu häufiger Pilzgenuss vermieden werden sollte. Daneben haben sie die Fähigkeit, mineralisch im Boden abgebundenes Cäsium anzureichern, so dass Pilze auch jetzt noch häufig erhöhte Gehalte an **Cäsium-137** beinhalten (► Abschn. 11.7).

Eine besondere Klasse stellen die **Würzpilze** dar, die sich auf Grund ihres hervorstechenden Pilzaromas zum Würzen von feinen Speisen (z. B. Trüffelleberwurst) eignen. Hierzu gehören u. a. die Perigord oder Französischen **Trüffel** und der **Matsutakepilz**.

20.9 Lagerung

Wegen des hohen Wassergehaltes ist Gemüse nur schlecht lagerfähig. **Kartoffeln**, **Rüben** und **Kohl** können in speziellen Mieten gelagert werden, doch sind die Verluste teilweise sehr hoch (bei Kohl bis 50 %). In der Hauptsache wird dabei die Stärke enzymatisch abgebaut und zu CO₂ veratmet. Die Atmungsintensität der Kartoffeln gehorcht gewissen zeitlichen Gesetzmäßigkeiten. So sind die Verluste an Stärke bei 3–6 °C in den Monaten November bis Dezember gering, in den Monaten Januar bis März steigt die Atmungsintensität dagegen stark an. Werden Kartoffeln sofort nach der Ernte gekühlt, so wird der natürliche Atmungszyklus durchbrochen und der Zeitpunkt verstärkten Stärkeabbaus vorgezogen. Durch das direkte Kühlen wird der Anteil reduzierender Zucker gering gehalten, wodurch das Acrylamid-Bildungspotenzial ebenfalls niedrig gehalten wird. Auch Rot- und Weißkohl sowie Möhren, Sellerie und Zwiebeln können, teilweise in Mieten, monatelang gelagert werden. Für alle anderen Gemüse wirkt sich der Verlust des Wassers aus dem Gewebe negativ aus, so dass spezielle Lagerungsbedingungen eingehalten werden müssen (Temperatur, Feuchte).

In der Regel wird Gemüse möglichst bald nach der Ernte verarbeitet, um Qualitätsminderungen zu vermeiden. ■ Tabelle 20.3 zeigt die Kaltlagerungsbedingungen verschiedener Gemüse.

■ Tab. 20.3 Kaltlagerung verschiedener Gemüse

Gemüseart	Temperatur (°C)	Relative Luftfeuchtigkeit (%)	Lagerungsdauer
Zwiebeln	–2,0 bis 2,5	75–80	8–9 Monate
Tomaten, reif	+1,0 bis +2,0	90	2–4 Wochen
Blumenkohl	0,0 bis –1,0	90	4–6 Wochen
Sellerie	+1,0 bis –0,5	90	bis 9 Monate
Blattspinat	0,0 bis –1,0	90–95	2–4 Wochen
Kartoffeln	+6 bis +10	85–90	6–8 Monate
Erbsen	0,0 bis +1,0	90	4–6 Wochen
Bohnen	+3,0 bis 4,0	85	1–2 Wochen
Möhren	+0,5 bis +2,0	90–95	Bis 8 Monate
Gurken	+1,0 bis +2,0	85–90	2–3 Wochen
Kopfsalat	+0,5 bis +1,0	90	2–4 Wochen

20.10 Gemüsedauerwaren

20.10.1 Tiefkühlware

Um Gemüse durch Gefrieren haltbar zu machen, muss absolut erntefrische Ware eingesetzt werden. Nach Sortieren und Waschen wird normalerweise **blanchiert**, d. h. mit Wasser von 85–93 °C bzw. mit Heißdampf etwa 2–5 min behandelt, um die Enzyme abzubauen. Zur Kontrolle auf ausreichende Hitzebehandlung wird auf Inaktivierung der **Peroxidasen** geprüft, indem Gemüsepresssaft auf ein Reagenzpapier gegeben wird, das mit o-Tolidin (Dimethylbenzidin) und Harnstoffperoxid versetzt worden war. Nicht abgebaute Peroxidasen machen sich durch Entwicklung eines blauen Farbstoffes bemerkbar (► Abschn. 5.6). Die behandelte Ware wird anschließend auf Kühlplatten (z. B. Spinat) oder mittels Kaltluft (geeignet für schüttfähiges Gemüse) auf –30 bis –40 °C gebracht, wobei auf möglichst schnelles Einfrieren geachtet wird. Nach dem Auftauen ist das Gemüse sofort zu verbrauchen, da Enzymaktivität und Mikrobewachstum schnell steigen können.

20.10.2 Dosengemüse

Auch hier werden ausgesuchte und sortierte Gemüse verarbeitet, die ebenfalls blanchiert werden. Nach Füllen der Dosen wird in **Autoklaven** mit Heißdampf von 2,5–3,5 bar auf 108–120 °C erhitzt, wobei die erreichte Temperatur im Inneren des Stapels gemessen wird. In einigen Ländern wird noch **gegrünt**, d. h. zu 100 L Blanchierwasser werden 50 g Kupfersulfat und Kaliumhydrogensulfat zugesetzt. Durch diese Zusätze erhalten grüne Gemüse eine tiefgrüne Farbe, was letztlich durch Austausch des Magnesiums im **Chlorophyll** gegen Kupfer bewirkt wird. Da Kupfer Ascorbinsäure sofort zerstört, ist dieses Verfahren in Deutschland verboten.

Die Vitaminverluste beim Herstellen von Dosenkonserven betragen für:

- β -Carotin 5–30 %
- B2 5–25 %
- B1 10–25 %
- C 10–45 %

Zur Herstellung von **Tomatenmark** werden die Früchte von Schalen und Samen befreit und im Vakuum eingedickt. Tomatenmark gehört ebenso wie Spinat und grüne Bohnen zu den sog. **Zinnlösern**, die die Zinnschicht von unlackierten Weißblechdosen bevorzugt unter Komplexbildung ablösen können. Als Grenze einer toxikologischen Unbedenklichkeit gelten 250 mg Zinn pro kg Füllgut.

20.10.3 Trockengemüse

Zu seiner Herstellung wird das Gemüse sortiert, gereinigt, blanchiert und anschließend geschnitten bzw. gerebelt. Sodann wird in Horden-, Band- bzw. Wirbelschicht-Trocknern bei 50–70 °C getrocknet. Manchmal werden die Produkte zur Vermeidung von Vitamin- und Farbverlusten mit Citronensäure-, Natriumbicarbonat- oder Natriumbisulfit-Lösungen besprüht.

Da der Trocknungsprozess nichts anderes als eine Konzentrierung darstellt, sind chemische Reaktionen oft nicht zu vermeiden. Hierzu gehören Fettoxidationen ebenso wie Protein-Kohlenhydrat-Reaktionen (**Maillard-Reaktion**) und Oxidationen phenolischer Inhaltsstoffe, die ebenfalls zu Dunkelfärbungen führen. Besonders betroffen von Veränderungen sind Aroma und Geschmacksstoffe.

Zur Herstellung von Trockenprodukten aus Kartoffeln werden diese geschält, zerkleinert, gedämpft und bis auf Feuchtigkeitsgehalte von 14 % getrocknet. Zur Herstellung von **Püreepulver** werden die gedämpften Kartoffelstückchen zwischen Walzen zerdrückt.

Hülsenfrüchte werden meist in luftgetrockneter Form angeboten. Neuerdings werden sie unter Druck mit Heißdampf vorgegart, wodurch ihre Zubereitungszeit wesentlich verkürzt werden kann.

20.10.4 Gärungsgemüse

Klassische Beispiele sind **Sauerkraut** und **saure Gurken**. Hier wird die Säuerung durch eine spontane **Milchsäure-Gärung** erreicht. Zu ihrer Herstellung wird in Streifen geschnittener Weißkohl mit 1,5–2,5 % Salz versetzt bzw. unreife Gurken in eine 6–8%ige Kochsalzlösung gelegt. Der durch den osmotischen Druck der Salzlösung austretende Zucker wird dann durch Milchsäurebakterien zu Milchsäure abgebaut. Zuweilen wird zuckerarmen Produkten etwas Zucker zugegeben, um eine störungsfreie Gärung zu gewährleisten. Die entstehende Milchsäure (bei Sauerkraut mindestens 1,5 %, bei sauren Gurken bis 1 %) kann allerdings durch anwesende Kahlmhefen wieder verbraucht werden, so dass dann der konservierende Effekt der Säure nicht mehr gegeben ist.

Zu koreanischen Mahlzeiten wird häufig **Kimchi** als Beigericht angeboten. Hierbei handelt es sich um ein Produkt, das hauptsächlich durch Lactobacillen aus Kohl, Rettich und anderen Gemüsen hergestellt wird und eine spezielle Würzung durch zugefügten Knoblauch, Ingwer, Paprika usw. erfahren kann. Obwohl eine Fermentation durch verschiedene Mikroorganismen vorliegt, wird Kimchi in der Hauptsache durch eine Milchsäuregärung erzeugt. Neben

Winter-Kimchi gibt es verschiedene, jahreszeitlich bestimmte Abarten des Kimchi, die sich hauptsächlich durch die verwendeten Gemüse unterscheiden.

20.10.5 Essiggemüse

Essiggemüse wird durch Einlegen verschiedener Gemüsesorten (Gurken, rote Rüben, Perlwiebeln usw.) in Essiglösung hergestellt. In „Piccadilly“ wird stattdessen eine Essig/Senf-Tunke verwendet.

20.10.6 Oliven (Tafeloliven)

Tafeloliven gehören je nach Herstellungsart eigentlich entweder in die Gruppe der Gärungsgemüse (► Abschn. 20.10.4) oder Essiggemüse (► Abschn. 20.10.5), da sie aber in der Ernährung gerade im mediterranen Bereich (Spanien, Italien, Griechenland, Tunesien) große Bedeutung haben und sich großer Beliebtheit erfreuen, sollen sie hier als eigenständige Gruppe abgehandelt werden.

Unterschieden werden folgende Arten von Tafeloliven:

- Grüne, milchsaure Oliven
- Schwarze, milchsaure Oliven
- Schwarze, unvergorene Oliven
- Trockene Oliven

Je länger Oliven am Baum (Ölbaum, Olivenbaum, *Olea europaea*) wachsen, desto dunkler werden sie.

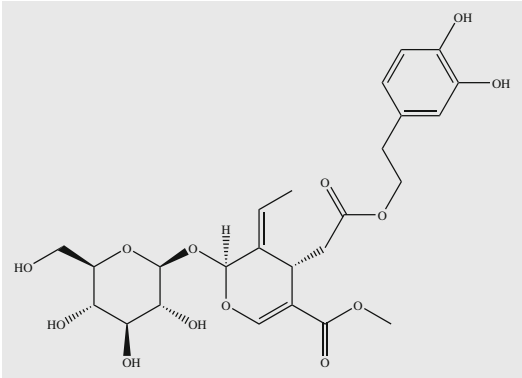
Grüne, milchsaure („milchgesäuerte“) Oliven werden aus unreifen Früchten im gelbgrünen bis gelben Reifzustand geerntet. Da sie viele Bitterstoffe (Hauptanteil hat **Oleuropein**, ■ Abb. 20.9) enthalten, sind frisch gepflückte Oliven nicht genießbar. Erst durch Entbitterung, d. h. durch Einlegen in 1–3%ige Natronlauge für 6–10 h (traditionell mehrere Monate in Salzlake) werden die Bitterstoffe hydrolysiert bzw. abgebaut. Anschließend werden die Oliven gewaschen und in einer 10–12%igen Kochsalzlake einer spontanen Milchsäuregärung unterworfen. Grüne Oliven werden mit Kern oder nach dem Entkernen z. B. mit Knoblauch, Paprika, Mandelkernen, Sardellen u. dgl. gefüllt und in Salzlösung eingelegt (pasteurisiert) verkauft.

Grüne Oliven

Das Fruchtfleisch grüner Oliven ist fester (praller) als das dunkler ausgereifter Oliven. Grüne Oliven enthalten mehr Wasser und weniger Fett als reife Früchte. Der Fettgehalt liegt bei ca. 14 %.

Schwarze, milchsaure Oliven werden aus reifen, dunkelviolet bis schwarzen Früchten die nach dem Waschen in einer 8–10%igen Kochsalzlake einer spontanen Milchsäuregärung unterworfen wurden, hergestellt. Schwarze Oliven werden meistens mit Kern in Salzlösung eingelegt (pasteurisiert) verkauft.

Schwarze, unvergorene Oliven werden aus unreifen Früchten dadurch gewonnen, dass sie mehrmals in 1–2%iger Natronlauge eingelegt, zwischendurch gewaschen und belüftet werden. Dabei wird durch die Phenoloxidasen das Fruchtfleisch schwarz gefärbt. Um die schwarze



■ **Abb. 20.9** Oleuropein

■ **Tab. 20.4** Zusammensetzung des Fruchtfleisches verschiedener Oliventypen in %

Bestandteil	Frisch	Grün, milchsauer
Wasser	50–75	61–81
Fett	6–30	9–28
Protein	1–3	1–1,5
Kohlenhydrat	2–6	–
Ballaststoff	1–4	1,4–2,1
Asche	0,6–1	4,2–5,5
Sonstiges	6–10	–
– keine Angabe		
Quelle: Belitz et al. (2008)		

Färbung zu stabilisieren, werden Eisen-II-Gluconat (E579) und/oder Eisen-II-Lactat (E585) zugegeben. Nach der europäischen Zusatzstoffverordnung beträgt die zugelassene Höchstmenge 150 mg/kg. Die beiden Eisensalze gelten als gesundheitlich unbedenklich und werden in der Zutatenliste bei Fertigverpackungen als (Farb-)Stabilisatoren angegeben. Bei loser Ware ist in diesen Fällen der Hinweis „geschwärzt“ verpflichtend. Die Oliven werden anschließend in 3%ige Kochsalzlake gegeben und pasteurisiert.

Trockene, schwarze Oliven sehen schrumpelig aus, da sie wenig Wasser enthalten. Sie werden am Baum oder auf Netzen getrocknet, gewässert und in Salz gereift. Anschließend wird das Salz entfernt, die Oliven pasteurisiert, gesalzen und trocken oder in Olivenöl eingelegt verkauft.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung der verschiedenen Oliventypen gibt ■ Tab. 20.4.

Literatur

Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Aufl., Springer Verlag Berlin
Block E (1992) Die Organoschwefelchemie der Gattung *Allium* und ihre Bedeutung für die organische Chemie des Schwefels. Angew Chem 104: 1158–1203
Ebermann R, Elmadfa I (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie und Ernährung. Springer-Verlag, Wien, New York
Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., med-pharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart

Obst und Obsterzeugnisse

Reinhard Matissek

21.1 Definition

Obst sind **Früchte** bzw. **Scheinf Früchte** mehrjähriger Pflanzen, die fast immer roh gegessen werden können. Folgende Gliederung ist möglich:

- Kernobst z. B. Äpfel, Birnen
- Steinobst z. B. Pflaumen, Kirschen
- Beerenobst z. B. Johannisbeeren, Weintrauben, Kapstachelbeere (Physalis)
- Schalenobst z. B. Nüsse, Mandeln, Kastanien
- Südfrüchte z. B. Citrusfrüchte, Bananen

Typische Scheinf Früchte sind Erdbeeren und Feigen, andere Früchte wie Gurken, Tomaten und Bohnen werden den Gemüsen zugerechnet. Manchmal werden auch **Wildfrüchte** (Heidelbeeren, Preiselbeeren) als eigene Klasse Obst angesehen.

Unterscheidung von Obst und Gemüse

Die Unterscheidung von Obst und Gemüse ist recht unscharf. Aus Sicht der Lebensmittelwissenschaften stammt **Obst** i. d. R. von mehrjährigen und **Gemüse** von einjährigen Pflanzen. Aus botanischer Sicht entsteht Obst aus der befruchteten Blüte und weist meistens höhere Zuckergehalte auf.

21.2 Chemische Zusammensetzung

Obst enthält meist viel Wasser, so dass sein Nährwert i. d. R. eher gering ist. Allerdings weichen Nüsse davon ab, ihr Nährwert beträgt über 2.800 kJ/100 g.

Die in ■ Tab. 21.1 angegebenen Mittelwerte täuschen über die tatsächlichen Schwankungen, die beim Wassergehalt $\pm 15\%$ bzw. bei den Konzentrationen an Zucker das Drei- bis Siebenfache des niedrigsten Wertes erreichen können. So wurden bei schwarzen Johannisbeeren je nach Jahrgang, Standort und Reifezustand zwischen 2 % und 14 % Gesamtzucker gemessen. In unreifen Früchten kommen als Kohlenhydrate hauptsächlich Stärke vor, die mit zunehmendem Reifegrad in Glucose, Fructose und Saccharose verwandelt wird. Einige Früchte enthalten nur die beiden Monosaccharide, in Ananas kommt Saccharose zusätzlich vor.

Analytisch wichtig ist das Vorkommen von **Sorbit**, das in Kern- und Steinobst, dagegen nicht in Beerenobst enthalten ist, so dass ein positiver Sorbit-Nachweis in Wein das Vorhandensein von Fruchtwein anzeigt.

Cellulose und **Pektine** sind die Bestandteile der Zellwandsubstanz. Sie kommen vor allem in Kern- und Beerenobst sowie in Citrusfrüchten reichlich vor. Das u. a. für die Marmeladen- bzw. Konfitürenherstellung benötigte Pektin wird aus Apfel-Trestern und Citruschalen gewonnen. **Lipide** kommen in Obst nur in geringer Menge vor. Eine Ausnahme machen Nüsse und Avocados. **Protein** ist (mit Ausnahme der teilweise recht gut untersuchten Proteine von Nüssen) in Obst nur in Spuren enthalten. Dennoch lässt sich der Nachweis eines natürlichen Ursprungs von Fruchtsäften manchmal über die in ihnen enthaltenen Aminosäuren, z. B. in Citrus-Säften anhand von Prolin und γ -Aminobuttersäure, führen. Unter den Mineralstoffen nimmt **Kalium** mengenmäßig bei weitem die erste Stelle ein. Daher wird die Ermittlung

■ **Tab. 21.1** Chemische Zusammensetzung von Obst

In 100 g essbarem Anteil sind enthalten (in g)

	Wasser	Eiweiß	Fett	Kohlenhydrate	Rohfaser
Äpfel	85,3	0,3	0,4	11,9	2,3
Pflaumen	83,7	0,6	0,2	11,9	1,7
Johannisbeeren, rot	84,7	1,1	0,2	7,9	3,5
Walnüsse	4,4	14,4	62,5	12,1	4,6
Orangen	85,7	1,0	0,2	9,5	2,2
	Mineralstoffe	Gesamtsäure	Glucose	Fructose	Saccharose
Äpfel	0,3	0,7	1,7	5,9	2,6
Pflaumen	0,5	1,4	2,7	2,1	2,8
Johannisbeeren, rot	0,6	2,4	2,3	2,7	0,7
Walnüsse	2,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Orangen	0,5	k.A.	2,3	2,5	3,5

k.A. keine Angaben

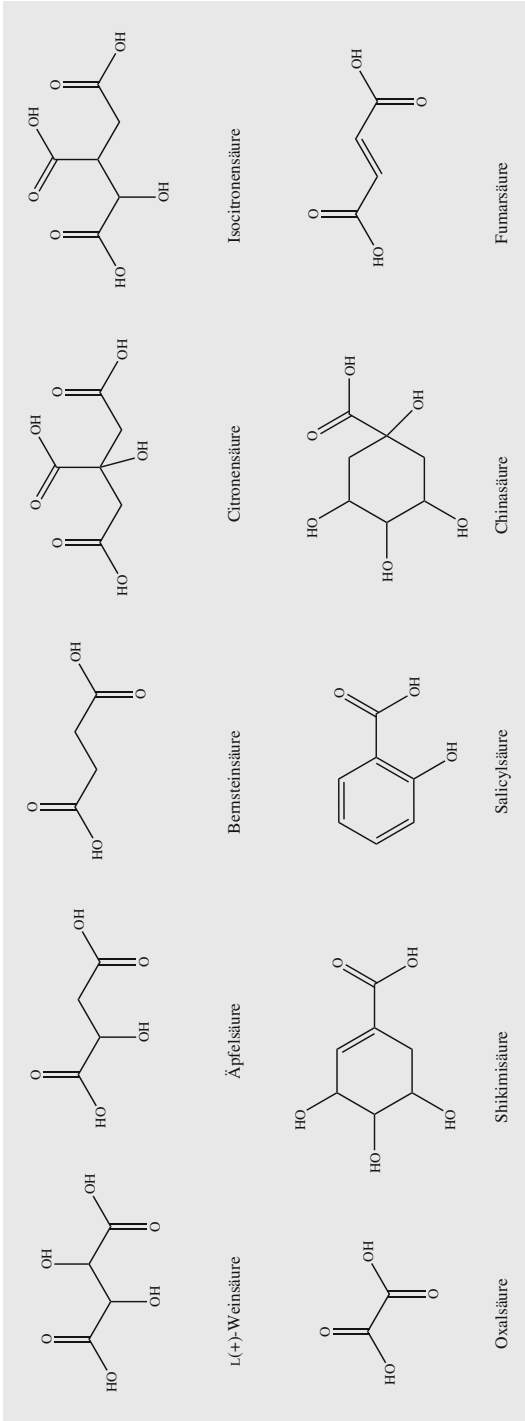
Quelle: Souci et al. 2008

des Fruchtanteils von Lebensmitteln über eine Bestimmung des Kaliumanteils in der Asche geführt.

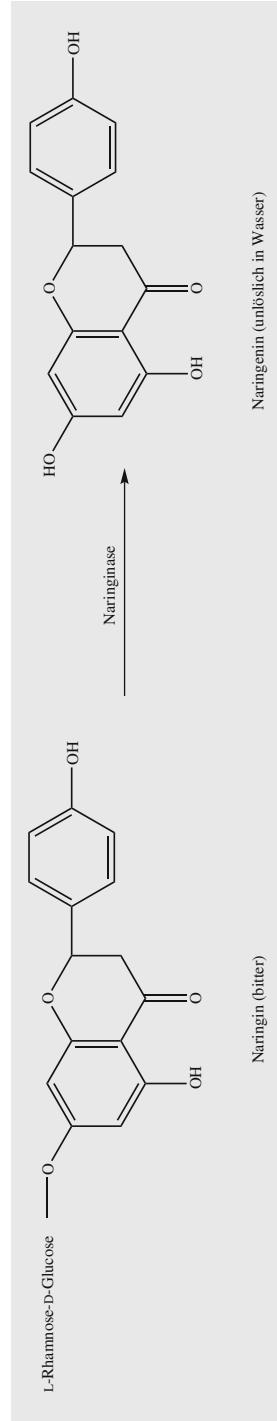
Wie aus Ernährungsstudien deutlich wurde, kann das Herzinfarkttrisiko durch eine Nuss-Diät gesenkt werden (Fraser 1999). Offenbar ist es die Fettzusammensetzung, die den LDL-Cholesterinspiegel im Blut senkt.

Früchte enthalten eine Reihe verschiedener Säuren; die als **Fruchtsäuren** berechnet werden (■ Abb. 21.1). Ihr Gesamtgehalt liegt im Durchschnitt bei 1–3 %; in Zitronen wurden schon über 7 % Gesamtsäure gemessen. In der Hauptsache sind die Säuren des **Citronensäure-Cyclus**, also u. a. Äpfel-, Citronen-, Isocitronen- und Bernsteinsäure, daneben Wein- und Oxalsäure sowie einige cyclische Säuren wie Chlorogen-, China- und Äpfelsäure sowie **Shikimisäure** enthalten. Letztere spielt eine zentrale Rolle sowohl bei der Biosynthese aromatischer Aminosäuren als auch des Lignins. Sie kommt vor allem in Äpfeln und unreifen Stachelbeeren vor.

Interessanterweise enthalten Beerenfrüchte **Salicylsäure** und **Benzoessäure**, die beide glycosidisch bzw. esterartig an Glucose gebunden sind. So wurden in Johannisbeeren, Himbeeren, Rosinen und Sultaninen Salicylsäuregehalte bis über 70 mg/kg nachgewiesen. Auch **p-Hydroxybenzoessäure** kommt in der Natur vor, u. a. in Erdbeeren (10 mg/kg) und Pflirsichen (etwa 2 mg/kg). In Preiselbeeren wurden 140 mg/kg nachgewiesen, was möglicherweise ihre gute Haltbarkeit erklärt. **Gallussäure** und **Protocatechusäure**, die zu den **Gerbstoffen** gehören, kommen ebenfalls in fast allen Früchten vor. Die **Aromastoffe** der Früchte werden erst während des **Reifevorgangs** gebildet, indem sich hier der anabole Stoffwechsel auf eine katabole



■ Abb. 21.1 Fruchtsäuren



■ Abb. 21.2 Enzymatische Spaltung von Naringin

Stoffwechsellaage umstellt (► Abschn. 14.1). Da aber auch die gebildeten Aromastoffe weiter abgebaut werden können, ergibt sich zwangsläufig, dass optimale Aromagehalte in Früchten nur über relativ kurze Zeiträume gewährleistet sind. Je nachdem, welche „Precursoren“ und welche enzymatischen Stoffwechselwege in der betreffenden Frucht vorhanden sind, bilden sich unterschiedliche Stoffgemische, die das Aroma der betreffenden Frucht charakteristisch prägen. So finden wir in Aromen von Kirschen vorwiegend Alkohole, Säuren und Ester aus dem Zucker- bzw. Aminosäure-Stoffwechsel, während in Citrusfrüchten Terpene dominieren. Im Himbeeraroma spielt der β -Carotin-Abbau offensichtlich eine gewisse Rolle, und das Apfelaroma enthält Verbindungen, die einer Fettoxidation entstammen können.

Farbstoffe der Früchte sind neben **Chlorophyll**, **Riboflavin** (Vitamin B₂) und **Carotinoiden** vor allem die **Anthocyane**. So weist das **Oenin** aus der Schale blauer Weintrauben und Heidelbeeren eine dem Pelargonidin ähnliche Struktur auf. Oenin ist das 3- β -Glucosid des **Anthocyanidins Oenidin** (Malvidin). Höher polymerisierte Anthocyanidine z. B. vom Typ des Procyanidins (von Epicatechin abgeleitet) kommen in unreifen Früchten vor und bewirken ihren adstringierenden Geschmack. Vermutlich beruht dieser Gerbeffekt auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen OH-Gruppen und den Proteinen im Mund.

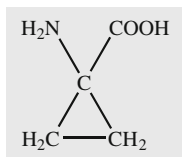
Vor allem in Orangen und Grapefruits kommen das bitterschmeckende **Naringin** und **Hesperidin** vor, die zur Gruppe der **Flavanoglycoside** gehören. **Flavanone** sind ähnlich wie **Flavone** (s. Luteolin, ► Abschn. 20.3) aufgebaut, sie enthalten anstelle des Chromons (Benzopyron) ein Benzodihydropyron-System. Naringin kann enzymatisch durch Naringinase in das Aglykon Naringenin und Rutinose (L-Rhamnosyl-D-Glucose) gespalten werden, wodurch z. B. Orangensaft entbittert wird (■ Abb. 21.2).

Interessanterweise wird der Pyron-Ring durch Hydrierung gespalten, wobei ein Süßungsmittel entsteht, das 300mal süßer als Saccharose ist (**Naringindihydrochalcon**). Auch Hesperidin gibt diese Reaktion, dabei entsteht dann das Neohesperidindihydrochalcon, das die 2.000-fache Süßkraft von Saccharose besitzt (► Abschn. 10.9.5).

Während des **Reifeprozesses** reagieren eine Reihe von Enzymen mit ihren Substraten in der Frucht:

- Stärke wird abgebaut zu Glucose, die teilweise zu Fructose isomerisiert wird
- Cellulose und Pektin werden teilweise abgebaut (Weichwerden von Früchten)
- Chlorophyllasen bauen Chlorophyll ab, wobei zunächst Carotin oder Xanthophyll eine Gelbfärbung bewirken
- Später bilden sich Anthocyane, die die Frucht rot färben
- Schließlich führt Zellwandzerstörung zur Freisetzung von Polyphenoloxidasen, die Katechinsysteme zu o-Chinonen oxidieren, wodurch schließlich durch Polymerisation braune Melanine entstehen.

Eine Begleiterscheinung bei der Reifung ist oftmals, z. B. bei Äpfeln und Tomaten (► Abschn. 20.5), die Freisetzung von **Ethylen** (► Abschn. 21.4). Das aus Methionin gebildete Gas wirkt als **Reifungshormon**, indem es den Reifungsvorgang anderer Früchte in Gang setzt bzw. beschleunigt. Bei der Reifung von **Bananen** wird davon Gebrauch gemacht, die in grünem Zustand importiert und vor dem weiteren Absatz in speziellen Räumen durch Ethylen-Begasung künstlich gereift werden. Auch **Acetylen** und 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure ► Abschn. 12.2.1) wirken als Reifungsbeschleuniger. Auch Ananas, Paprika und Tomaten können durch Begasen mit Ethylen oder durch Behandlung mit Ethylen absplattendenden Verbindungen wie **1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure** (■ Abb. 21.3), der Vorstufe des Ethylens in der Pflanze, einer beschleunigten Reife zugeführt werden.



■ Abb. 21.3 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure

Ein neuer Pflanzenwachstumsregulator ist **Ethephon**, der vielseitig zur Steuerung biologischer Prozesse eingesetzt wird. Es ist die 2-Chlorethyl-phosphonsäure, die in das pflanzliche Gewebe eindringt und dort unter Abspaltung von Ethylen zerfällt. Im Januar 2011 wurden erhöhte Ethephon-Rückstände in spanischen Paprika nachgewiesen.

Kiwis (*Actinidin deliciosa*) zählen zu den Beerenfrüchten. Sie stammen ursprünglich aus dem südlichen China, werden heute aber auch in Italien, Neuseeland, Frankreich, Chile, Griechenland und Japan angebaut. Kiwis enthalten das eiweißspaltende Enzym **Actinidin**, welches durch Erhitzen (Kochen) inaktiviert wird. Werden jedoch frische Kiwis mit Milchprodukten (z. B. Joghurt) vermischt, zersetzt das Actinidin das Milcheiweiß und es entstehen bitter schmeckende Peptide. Diese Zersetzung kann bei der Verdauung eiweißreicher Speisen im Magen helfen, ist bei Milchprodukten jedoch eher unerwünscht. Wird das Enzym aber durch Erhitzen vorher inaktiviert, können dennoch Kiwi-Joghurts hergestellt werden.

Nispero (*Eriobotrya japonica*) auch als Japanische Wollmispel, Mispero, Nespolo, Mispel oder Loquat bekannt, gehört zu den Kernobstgewächsen (*Rosaceae*) und bildet gelb-orangefarbene Scheinfrüchte (Nisperos), die beim Aufschneiden die Verwandtschaft mit dem Apfel zu erkennen geben. Der Aromaeindruck wird von Noten wie Pfirsich, Citrus und Mango geprägt.

21.3 Terpene

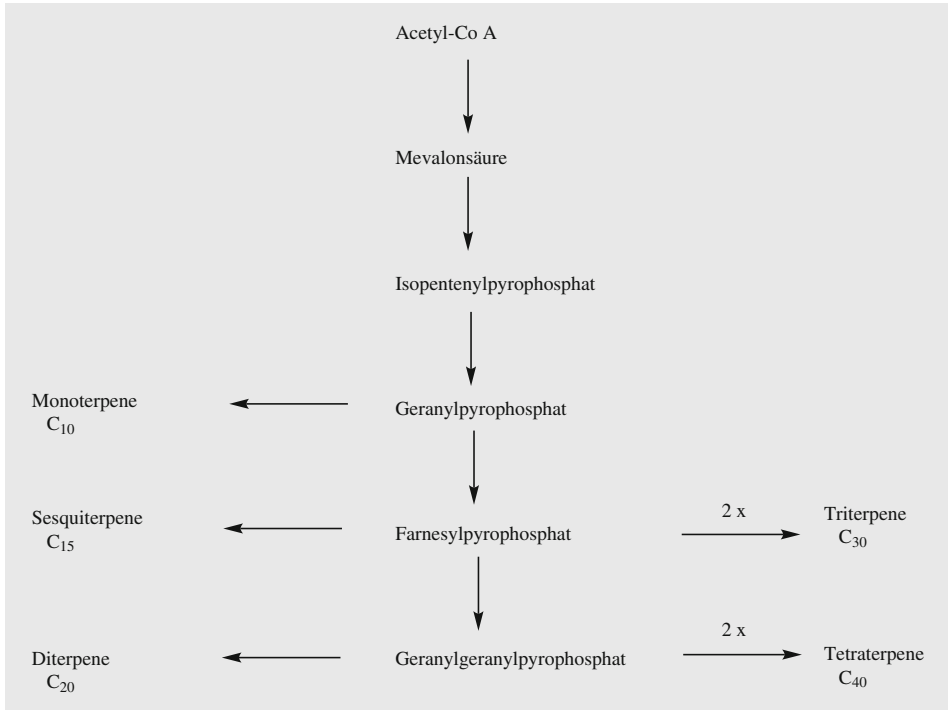
Das Monoterpen **Neral** ist ein Hauptaromastoff des **Zitronenöls**. Der Aldehyd besitzt 10 Kohlenstoffatome und wird in der Natur letztlich aus Acetyl-Coenzym A über Mevalonsäure und Isopentenylpyrophosphat durch Dimerisierung gebildet. Schematisch verläuft die Biosynthese der **Terpene** wie in ■ Abb. 21.4 dargestellt.

Eine Gruppenzuordnung der sowohl cyclischen als auch acyclischen Terpene ist über die Anzahl ihrer Kohlenstoffatome im Molekül möglich. Während Neral also zu den Monoterpenen gezählt wird, ist **Retinol** (Vitamin A) mit 20 Kohlenstoffatomen ein Diterpen, **Cholesterin** und **Squalen** mit 30 C-Atomen sind Triterpene, während das Dimere des Vitamins A, sein Provitamin **β-Carotin**, mit 40 C-Atomen ein Tetraterpen darstellt.

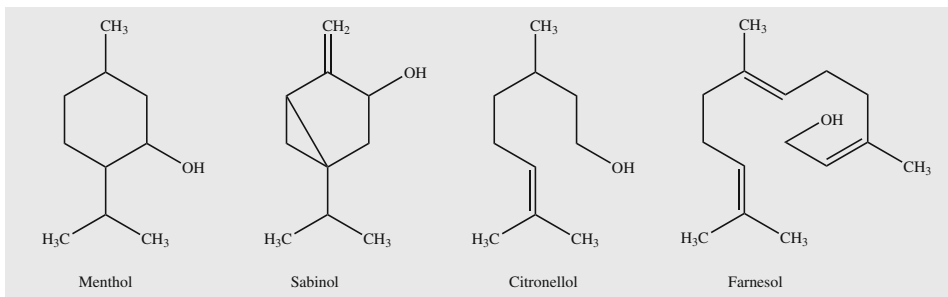
■ Abbildung 21.5 zeigt einige wichtige Terpene. **Citronellol** ist ein offenkettiger Terpenalkohol, der in Zitronenöl gefunden wird. **Menthol** ist ein cyclischer Terpenalkohol, der durch unterschiedliche Anordnung der Methyl- und Hydroxyl-Gruppe verschiedene Isomere bilden kann.

Die optisch aktive L(-)-Form des Menthols ist das **aromatische Prinzip des Pfefferminzöls**. Menthol kommt auch in der Himbeere vor, deren Aroma es allerdings nicht wesentlich prägt. **Sabinol**, ein bicyclischer Terpenalkohol, wurde in Johannisbeeren nachgewiesen. **Farnesol** ist ein offenkettiges Sesquiterpen (C15), das in Citrusölen nachgewiesen wurde. Neral (■ Abb. 21.6) kommt zusammen mit **Geranial**, das die Aldehydfunktion cis-ständig zur Methylgruppe trägt, in Lemongrasöl und Zitronenöl vor.

Das nach Zitronen riechende Öl wird als **Citral** gehandelt. Über die Strukturen weiterer Terpene (■ Abb. 22.1).



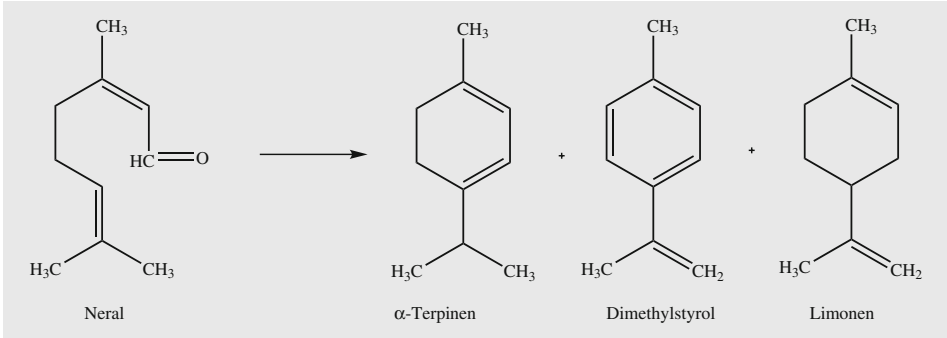
■ Abb. 21.4 Biosynthese der Terpene (schematisch)



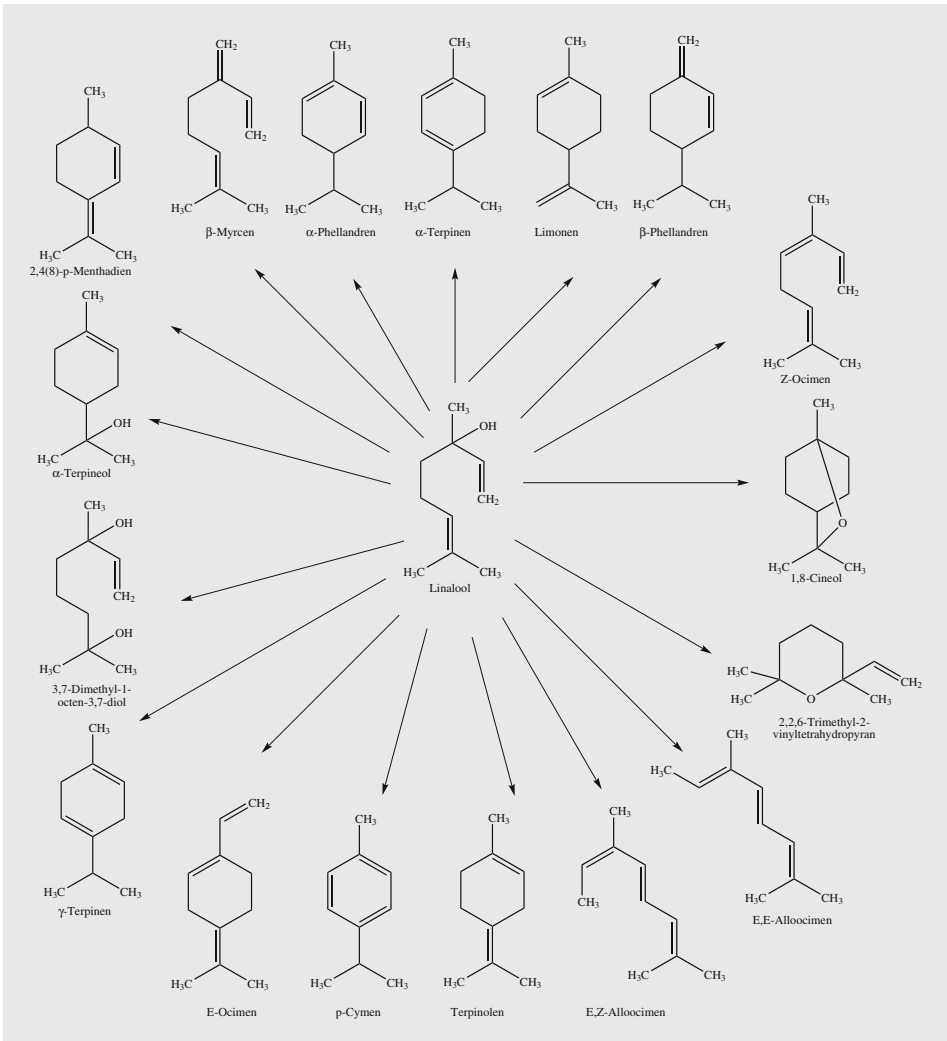
■ Abb. 21.5 In Obst vorkommende Terpene

Terpene sind nicht selten unbeständig gegen Lichteinwirkung und Sauerstoffangriff und unterliegen dann Veränderungen, die sich bei aromatisch wirksamen Komponenten sensorisch schnell bemerkbar machen. So wird die Entstehung eines talgig-rizinusähnlichen Geschmacks nach Wasserdampfdestillation von Citrus-Schalenölen einer Umwandlung des darin enthaltenen Nerals und Geranials (Cital) in **α -Terpinen**, **Dimethylstyrol** und **Limonen** zugeschrieben. Die relativ geringe Beständigkeit vieler Terpene wird durch ■ Abb. 21.7 deutlich, in der die Vielfalt von Isomerisierungsprodukten dargestellt ist, die nach Erhitzen bei pH 3,5 aus **Linalool** entstanden waren. Auch hieraus entstehen Konsequenzen für das Aroma.

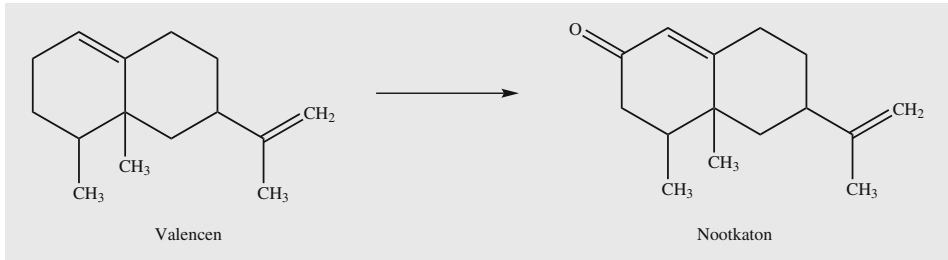
In Orangensaft kommt das Sesquiterpen **Valencen** vor. Es wird bei Sauerstoff-Einwirkung in **Nootkaton** umgewandelt, das Geruch und Geschmack nach Grapefruit besitzt (■ Abb. 21.8).



■ Abb. 21.6 Isomerisierung von Citral



■ Abb. 21.7 Abbauprodukte von Linalool bei pH 3,5



■ Abb. 21.8 Umwandlung von Valencen

21.4 Lagerung von Obst

Nach der Ernte laufen die Atmungs- und Reifungsvorgänge weiter. Einige Früchte werden reif geerntet, weil bei ihnen die Atmungsgeschwindigkeit nach der Ernte stetig abnimmt (Ananas, Bananen, Kirschen und Citrusfrüchte) und die also nicht mehr reifer werden können und anderen, die bei der Lagerung deutlich nachreifen. Hierzu gehören z. B. Äpfel und Birnen, deren Nachreifung sich durch raschen Anstieg der Atmungsgeschwindigkeit äußert. Dabei werden in ihnen enzymatisch Pektine, Chlorophyll und Tannine abgebaut. Nach Auflösung der Zellwände wird das sog. „**Klimakterium**“ ausgelöst, das sich durch maximale Atmungsgeschwindigkeit und einen „Freilauf der Enzyme“ äußert, die nun die Inhaltsstoffe der Frucht schnell abbauen.

Soll daher Obst über längere Zeit gelagert werden, wird es unreif gepflückt und anschließend werden die Reifungsvorgänge durch entsprechende Lagerungsbedingungen verlangsamt. Hierzu wird das Obst bei 0 bis -1°C und relativer Feuchte von etwa 90 % luftig gelagert. Eine zusätzliche Verlängerung der Haltbarkeit wird durch Lagern in Stickstoff-Atmosphäre bzw. durch Zugabe von CO_2 zur Luft erreicht. Dabei wirkt CO_2 als kompetitiver Hemmstoff des Ethylens. Da sich eine zu hohe CO_2 -Konzentration qualitätsmindernd auf das Lagergut (Kernhaus- und Fruchtfleischbräune) auswirken kann, wird diese bei der **CA-Lagerung** (Controlled Atmosphere-Lagerung) in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck eingestellt. Dabei sollen CO_2 - und Sauerstoffkonzentrationen von jeweils 2 bis etwa 5 % (es gibt hier Ausnahmen!) Seneszenz und Klimakterium verlangsamen. Auf diese Weise bleiben Äpfel noch monatelang frisch, und Weißkohl kann für die **Sauerkrautbereitung** das ganze Jahr über lagern. Die meisten Obstarten sind nur kurze Zeit haltbar und müssen möglichst bald zu haltbaren Produkten verarbeitet werden.

21.5 Trockenobst

Eine Möglichkeit zur Verlängerung der Haltbarkeit von Obst ist die Reduzierung des Wassergehaltes. Zur Herstellung von Trockenprodukten werden Äpfel und Birnen geschält und, in Scheiben geschnitten, bei $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Um ein Nachdunkeln zu vermeiden, werden sie vor dem Trocknen, z. B. durch Tauchen in schweflige Säure, „**geschwefelt**“. Auch andere Früchte (mit Ausnahme von Korinthen) werden geschwefelt, so dass sie je nach Art 1–2 g Schwefeldioxid im Kilogramm Ware enthalten können. **Rosinen**, **Korinthen** und **Sultaninen** werden aus verschiedenen Weintrauben hergestellt. Um ein Verkleben zu verhindern, dürfen sie (ausgenommen Korinthen) mit **Wachsen** bzw. **Acetylmono-fettsäureglycerid** behandelt werden.

Zur Herstellung von **Trockenpflaumen** werden die Früchte in heiße verdünnte Natronlauge oder 0,7%ige heiße K_2CO_3 -Lösung getaucht („Dippen“). Um Produkte mit glänzender, dunkler Schale zu erzeugen, werden sie außerdem kurze Zeit bei 70–80 °C gedämpft („**Etuvieren**“).

Trockenobst enthält zwischen 10–30 % Wasser und 65 bis über 70 % Kohlenhydrate. Dementsprechend sind Trockenfrüchte ziemlich nahrhaft.

21.6 Kandierte Früchte

Sie werden aus frischem und auch vorbehandeltem Obst durch weitgehenden Austausch des Wassers gegen Zucker hergestellt. Hierzu eignen sich u. a. Ananas, Kirschen, Birnen, Feigen, Aprikosen und Pfirsiche, während Beerenfrüchte nicht so gut zu behandeln sind. Manche Früchte werden vorher blanchiert, wodurch der Saftaustausch erleichtert wird. Zu ihrer Herstellung werden die zugerichteten Früchte mehrfach in Zuckerlösung steigender Konzentration bei etwa 50 °C im Vakuum behandelt. Um Kristallbildungen zu vermeiden, wird den Zuckerlösungen Invertzucker zugegeben. Zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche werden sie mit Zuckerlösung unter Zusatz von *Gummi arabicum* behandelt und anschließend gedämpft.

Citronat (Sukcade) und **Orangeat** werden auf gleiche Weise aus den Schalen von Zitronen (z. B. den bis zu 3 kg schweren Zedrat-Zitronen), Orangen und Pomeranzen hergestellt. Vor der Dickzuckerbehandlung wird zur Konservierung in 10–20%iger Kochsalzlösung behandelt, dann wieder entsalzt.

21.7 Konfitüren, Gelees und Marmeladen

Der Begriff **Marmelade** hat sich in Deutschland in den letzten Jahren dahin gehend verändert, dass in Übereinstimmung mit den anderen EU-Staaten hierunter ausschließlich Erzeugnisse aus Citrusfrüchten verstanden werden. **Konfitüren** werden aus anderen Früchten hergestellt, **Gelees** ausschließlich unter Verwendung ihrer Säfte. Die Zusatzbezeichnungen „extra“ und „einfach“ beziehen sich auf den Fruchtanteil. Erzeugnisse eigener Art sind u. a. **Apfelkraut**, **Birnenkraut** und **Pflaumenmus** (Zwetschgenmus). Produkte dieser Art werden aus einer oder mehreren Obstsorten unter Zusatz von Zucker, Stärkesirup, Obstpektin, Citronen-, Wein- und Milchsäure hergestellt. Sie enthalten mindestens 60 Gew.-% Trockenmasse (Früchte und Zucker), Ausnahmen sind Apfel- und Birnenkraut (65 %) sowie Pflaumenmus (50 %).

Um das während der Erntezeit in großen Mengen anfallende Obst für die Marmeladenfabrikation bevorraten zu können, wurden früher zunächst Halbfertigerzeugnisse hergestellt: **Obstpulpen** (auch: Obstpülpfen) sind stückig zerkleinerte Früchte, die durch schweflige Säure stabilisiert werden.

Obstmark entsteht durch Passieren von Pulpen und wird ebenso konserviert. Heute werden Pulpen und Obstmark unmittelbar nach der Herstellung auf –20 °C zu Platten gefroren und im Kühlhaus aufbewahrt. Eine chemische Konservierung ist nicht erforderlich.

Zur Herstellung von Marmeladen und Konfitüren werden jeweils nur kleinere Chargen (bis 100 kg) eingesetzt, um die Kochzeiten auf 15–30 min zu begrenzen. Bei längeren Kochzeiten würde nämlich der eingesetzte Zucker invertieren und durch nachfolgende **Maillard-Reaktion** der freigesetzten Glucose und Fructose Farbveränderungen und Karamellgeschmack bewirken. Soweit notwendig, wird dem Kochansatz Wasser durch Anlegen von Vakuum entzogen. Das

erwünschte Eindicken von Marmeladen wird durch Pektin-Zusatz erreicht. Über Aufbau und Modifizierung von Pektinen und die damit erreichten Eigenschaften (► Abschn. 7.7.10 und 10.6).

21.8 Fruchtsäfte, Fruchtnektare

Fruchtsäfte sind flüssige Auszüge aus frischem Obst, die hieraus durch mechanische Verfahren gewonnen werden. Um Transportkosten zu sparen, werden sie häufig mittels spezieller Verdampfer konzentriert, wobei die über Topp abdestillierten Aromastoffe kondensiert und dem Konzentrat wieder zugefügt werden. Vor allem Orangensäfte werden im Erzeugerland konzentriert und im Verbraucherland mit entmineralisiertem Wasser wieder auf die ursprüngliche Konzentration rückverdünnt. Geschmackskorrekturen mit Zucker sind gesetzlich geregelt. Vor oder bei Abfüllung werden die Säfte pasteurisiert.

Zur Herstellung naturtrüber Säfte werden die trüben Keltersäfte unmittelbar zur Enzym-inaktivierung erhitzt. Beerenobst und Kirschen müssen häufig zunächst angären, wobei zur Unterstützung der Gärung Zucker zugesetzt wird. Bei Kirschen werden außerdem die Steine zum Teil zerkleinert.

Einige Säfte müssen durch Zugabe von Zuckerwasser eingestellt werden, um sie trinkfertig zu machen. Der Geschmack eines Saftes gilt im Allgemeinen als ausgewogen, wenn die Zuckerkonzentration zehnmal so hoch ist wie die Menge an Gesamtsäure. Derartige Frucht-saft-Wassergemische werden als **Fruchtnektare** bezeichnet. Die Mindestgehalte an Säure und Fruchtsaft sind geregelt.

Literatur

- Fraser GE (1999) Nut consumption, lipids and risk of a coronary event. Clin Cardiol 22 (s. III): 11–15
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel-Nährwert-Tabellen, 7. Aufl., med-pharm GmbH Scientific Publishers, Stuttgart

Gewürze

Reinhard Matissek

22.1 Einführung

Gewürze sind im engeren Sinne getrocknete Teile von Pflanzen, deren Inhaltsstoffe eine Wirkung von Lebensmitteln bewirken können. Meistens geht diese Wirkung auf ätherische Öle zurück, manchmal wird sie durch scharf schmeckende Ingredienzen ergänzt. Im weiteren Sinne gehören auch Salz und Essig zu den Gewürzen. Einige Gemüse (Zwiebel, Paprika) sind durch ihre Inhaltsstoffe mit den Gewürzen verwandt. Schließlich muss erwähnt werden, dass vor allem im industriellen Bereich wegen der besseren Handhabung Gewürzessenzen angewandt werden, die konzentrierte Auszüge von Gewürzen darstellen. Gewürze können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

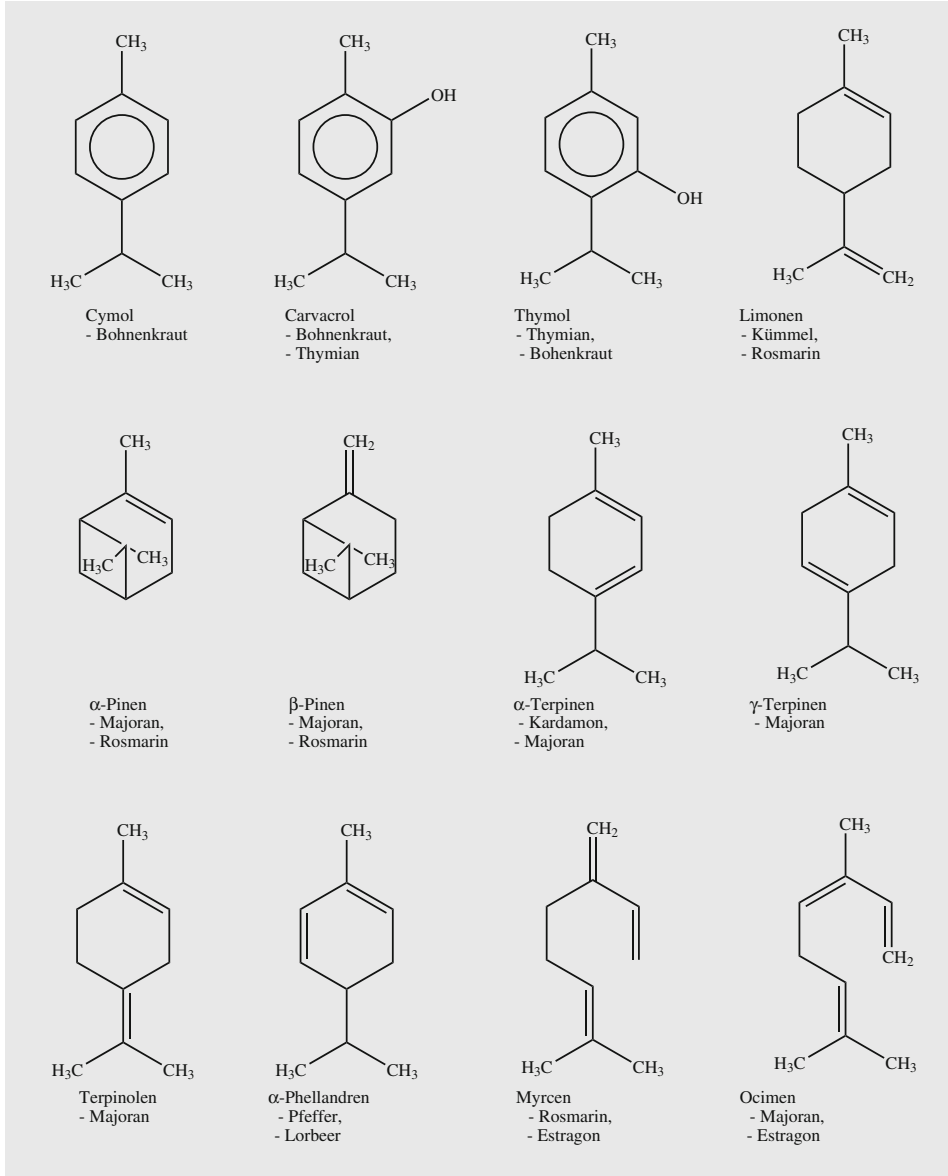
- Fruchtgewürze z. B. Pfeffer, Chili
- Samengewürze z. B. Muskatnuss, Senf
- Blütengewürze z. B. Gewürznelken, Kapern
- Rhizomgewürze z. B. Ingwer, Curcuma
- Rindengewürze z. B. Zimt
- Blatt- und Krautgewürze z. B. Petersilie, Majoran

Soweit nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, enthalten Gewürze im Mittel etwa 2–5 % ätherische Öle, in denen Verbindungen aus der Terpen-Reihe dominieren. In ■ Abb. 22.1 sind die Strukturen einiger derartiger Verbindungen dargestellt. Daneben enthalten ätherische Öle auch aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ester, Ether und Ketone. Das in Ölzellen gespeicherte Pfefferöl enthält als Hauptbestandteil **α -Phellandren**, das auch das Aroma entscheidend beeinflusst. Der scharfe Geschmack wird durch das Alkaloid **Piperin** (Piperinsäure-Piperidid, ■ Abb. 22.2) bewirkt, das in Mengen von 5–9 % im Pfeffer enthalten ist.

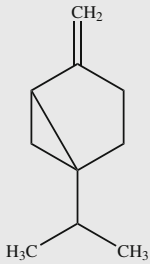
22.2 Fruchtgewürze

Unter den Fruchtgewürzen ist der **Pfeffer** mit Abstand der wichtigste Vertreter. Er ist die Frucht des hauptsächlich in Indien, Indonesien und Sri Lanka vorkommenden Kletterstrauches *Piper nigrum* L., der in etwa 10 cm langen Ähren jeweils 20–30 rot-gelbbraune, beerenartige Früchte hervorbringt.

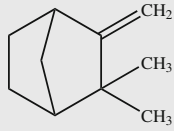
Schwarzer Pfeffer (*Piper nigrum* L.) ist die unreife Frucht, die beim Trocknen eine schrumpelige, schwarze Oberfläche erhält. Es gibt verschiedene Sorten, die meist nach der Herkunft unterschieden werden: z. B. Tellicherry-Pfeffer aus Südindien (Provinz Thalassery) mit seinem würzig-waldigen Aroma. Es wird auch als Spätlesepfeffer bezeichnet, da er fast reif geerntet wird. Farbe der Kugel eher braun als schwarz. Passt besonders gut zu rotem Fleisch (Schwein, Lamm, Rind) und Räucherfisch; auch zu Rindercarpaccio passend. Eine besondere Rarität ist der sog. Voatsiperifery Pfeffer (Bourbonenpfeffer, *Piper Borbonensis*), der einen wildwachsenden „Urwaldpfeffer“ aus Madagaskar darstellt. Sein Aroma wird als „aufregend wie der Urwald“ beschrieben: Pflanzliche und blumige Noten werden von zitrusartiger Schärfe untermalt, mit leicht erdig-waldiger Note. Passt gut zu Fleisch, eingelegtem Gemüse und hervorragend zu Käse-Fondue.



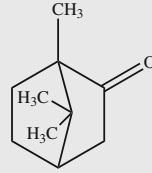
■ Abb. 22.1 In Gewürzen vorkommende aromatische Verbindungen bzw. Terpen-Verbindungen



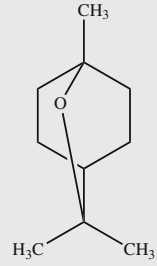
Sabinen
- Petersilie,
- Majoran



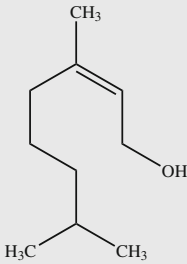
Camphen
- Ingwer,
- Rosmarin,
- Muskat



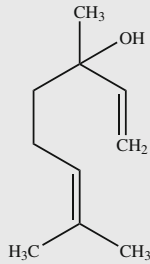
Campher
- Rosmarin



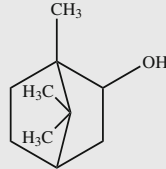
Cineol
- Lorbeer,
- Rosmarin



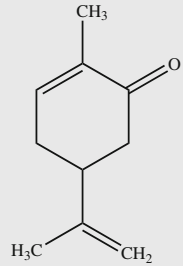
Geraniol
- Melisse,
- Lorbeer



Linalool
- Koriander,
- Basilikum

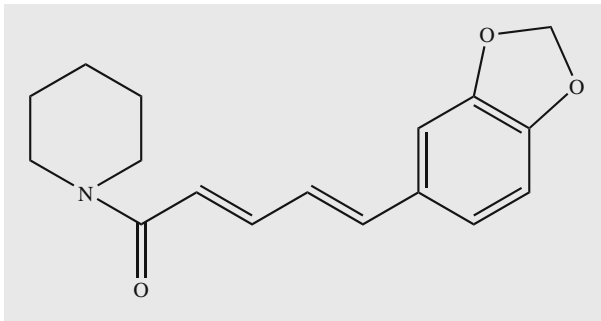


Borneol
- Thymian,
- Rosmarin



Carvon
- Kümmel,
- Dill

■ Abb. 22.1 (Fortsetzung)



■ Abb. 22.2 Piperin

Übersicht zu Pfeffer und pfefferähnlichen Gewürzen

A. Echter Pfeffer

- ***Piper nigrum* L.**
 - schwarzer Pfeffer (z. B. Tellycherry, Voatsiperifery)
 - weißer Pfeffer
 - grüner Pfeffer
 - roter Pfeffer

B. Pfefferähnliche Gewürze

- **Gattung *Piper* (Pfeffer)**
 - langer Pfeffer
 - Kubeben Pfeffer
- **Gattung *Capsicum* (Paprika)**
 - Spanischer Pfeffer
 - Cayenne Pfeffer
- **andere Gattungen**
 - Rosa Pfeffer (Brasilianischer Pfeffer)
 - Szechuanpfeffer
 - Tasmanischer Bergpfeffer (Bergpfeffer, Australischer Pfeffer)
 - Guineapfeffer (Meleguetapfeffer, Paradieskörner)
 - Piment (Nelkenpfeffer, Jamaikapfeffer)

Weißer Pfeffer ist die getrocknete, reife Frucht von *Piper nigrum* L., die durch Abreiben von der äußeren Fruchtwand befreit wurde. Weißer Pfeffer wird insbesondere in Europa traditionell wegen der „weniger auffallenden Optik“ vornehmlich in weißen Soßen verwendet. Er ist weniger scharf und aromatisch als der schwarze oder rote Pfeffer. Passt besonders zu Frikassee, weißen Soßen (Wild, Geflügel, Schwein, Innereien).

Tasmanischer Bergpfeffer, Bergpfeffer oder Australischer Pfeffer (i. d. R. *Tasmania lanceolata*) ist ein immergrüner Strauch, dessen Beeren als Gewürz mit pfefferähnlicher Schärfe verwendet werden. Die blau-schwarzen Beeren weisen Aroma nach Brombeeren, Blaubeeren und Holunderbeeren mit Noten von Lorbeer und Kampher auf. Passt besonders gut zu Wild-, Lamm-, Strauß-, Känguru- bzw. Emufleisch sowie zu Thunfisch und Wildlachs.

Grüner Pfeffer ist die unreife, früh geerntete – grün aussehende – Frucht von *Piper nigrum* L., die üblicherweise frisch in Salzwasser eingelegt oder bei hohen Temperaturen schnell getrocknet oder gefriergetrocknet wird. Auch frischer grüner Pfeffer wird heutzutage gehandelt. Grüner Pfeffer ist besonders mild. Er riecht nach frischem Gras, Kräutern und grüner Paprika. Er passt vornehmlich zu Fisch, Meeresfrüchten, Geflügel und Gerichten mit Kokosmilch. Ideal passend zu Austern, Kaviar und Jakobsmuscheln.

Roter Pfeffer ist die vollreife, ungeschälte Frucht von *Piper nigrum* L., die ähnlich wie grüner Pfeffer üblicherweise in salzige oder saure Laken eingelegt wird. Besonders edle Sorten werden behutsam im Schatten getrocknet, um die Farbe zu schützen. Der rote Pfeffer ist eine Rarität. Er ist aufgrund der vollen Reife recht scharf. Das süßlich-scharfe Aroma wird durch Fruchtnoten ergänzt, die an Kirsche, Hagebutte, Hibiskus und Sanddorn erinnern. Roter Kampot kommt aus Kambodscha, roter Pondicherry aus Indien. Wegen seiner Süße passt er ideal zu Desserts mit Mango, Papaya oder Beeren. Passt sehr gut zu Rinderfilet, Schweinefleisch oder auch zu Thunfisch oder Schwertfisch.

Rosa Pfeffer, auch Brasilianischer Pfeffer genannt (aus der Familie der *Anacardiaceae*) sieht zwar dem roten Pfeffer sehr ähnlich, ist aber mit diesem nicht verwandt. Die Beeren leuchten mit ihrer pinkfarbenen, pergamentartigen Haut. Ganze Beeren duften nur schwach, zerkleinert verströmen sie süßlich-harziges Aroma mit blumigen und holzigen Noten. Im Geschmack erinnern sie an Wacholder. Sie passen gut zu nicht allzu deftigen Gerichten vom Kalb, Huhn, Ente, Wildgeflügel und Fisch. Perfekt passend zu Rotbarsch und Zander sowie zu Schoko- und Nussdesserts.

Szechuanpfeffer (*Zanthoxylum piperitum*), auch als Anispfeffer oder Zitronenpfeffer bezeichnet, ist mit dem echten Pfeffer nicht verwandt. Die fünf Millimeter großen Samenkapseln duften blumig und holzig nach Citrus und Muskat. Er ist nicht sehr scharf und seine Inhaltsstoffe sollen leicht betäubend wirken. Da die Aromastoffe nicht sehr hitzestabil sind, soll erst kurz vor dem Servieren damit gewürzt werden. Er passt hervorragend zu Huhn, Schwein, Ente, Rind, Chinakohl und gegrillten Ananas, aber auch zu Kabeljau und Jakobsmuscheln. Ist in der asiatischen Küche weit verbreitet. Es gibt auch grünen Szechuanpfeffer, der eine sehr frische Limettennote hat und aus China stammt. Er passt gut in Wok-Gerichte und zu gebratenem Fleisch.

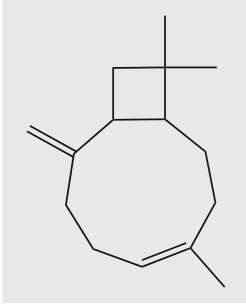
Langpfeffer, langer Pfeffer, sieht aus wie Birken- oder Haselkätzchen und besteht aus den getrockneten, unreifen Früchten von *Piper longum*, eine Art aus der Gattung Pfeffer (*Piper*) in der Familie der Pfeffergewächse (Piperaceae). Sein Aroma erinnert an seine Mischung aus Balsam, Ingwer, Kardamom, Kakao, Leder, Pfeffer und etwas Rauch. Er wird im Ganzen mitgekocht, in Stücke zerbrochen oder in der Mühle zermahlen. Er passt gut zu Rind, Kaninchen, Pasteten, Kalbsleber, Räucherforelle und Räucherlachs sowie zu Desserts, z. B. mit Pflaumen.

Kubebenpfeffer oder Schwanzpfeffer (*Piper cubeba* L.) ist eine Art aus der Gattung Pfeffer, also mit dem echten Pfeffer verwandt. Er ist in Java, Sri Lanka und anderen indonesischen Inseln beheimatet. Die Früchte werden grün geerntet und dann getrocknet. Die Beeren sind braunschwarz, haben einen kurzen Stängel, der wie ein Schwänzchen aussieht, und weisen ein Aroma auf, das an Nelkenpfeffer erinnert. Das ätherische Öl enthält **Cubebin**, Piperidin, Piperin, Copaen, β -Bisabolon, β -Caryophyllen (■ Abb. 22.3), δ -Cadinen, Cubebol, Nerolidol, α -Thujen, Sabinen, Myrcen, α -Pinen, Camphen und Limonen. Kubebenpfeffer passt besonders gut zu Fleisch- und Gemüsegerichten. Er wird traditionsgemäß in Gewürzmischungen wie **Ras el Hanout** und vornehmlichen in der indonesischen Küche verwendet.

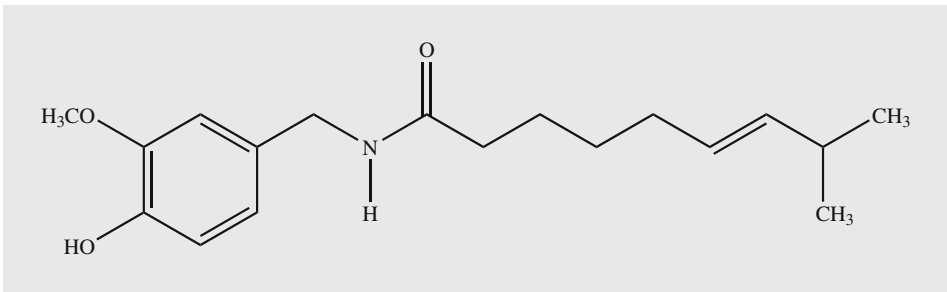
Chili sind die etwa 2 cm langen, spitzen Früchte des Cayenne-Pfefferstrauches (*Capsicum frutescens* L.), der in tropischen Gegenden angebaut wird. Der morphologische Aufbau der Chili ist etwa mit dem der Paprika vergleichbar, der scharfe Geschmack wird durch **Capsaicin** bewirkt. Der Capsaicin-Gehalt von Chili liegt bei 0,2–0,8 %. Gemahlene Chilis werden als **Cayenne-Pfeffer** bezeichnet.

Paprika (engl. bell pepper) ist die Frucht verschiedener Varietäten von *Capsicum annum* L. Das ursprünglich aus Südamerika stammende Nachtschattengewächs wird vor allem in Balkanländern angebaut. Alle enthalten als scharfes Prinzip **Capsaicin** (■ Abb. 22.4), das in Mengen von 0,01–0,03 % in den Scheidewänden der Frucht lokalisiert ist. Die Mengen sind jedoch unterschiedlich. So kommt es in Gemüsepaprika nur in Spuren vor. Rosenpaprika wird durch Vermahlen von Paprikafrüchten hergestellt. Bei schärfreier Paprika werden vorher die Scheidewände mit dem Capsaicin entfernt.

Piment (Nelkenpfeffer) wird aus den getrockneten, beerenartigen Früchten des in Mittel- und Südamerika heimischen Pimentbaumes (*Pimenta officinalis*) hergestellt. Das ätherische Öl enthält zu 75 % **Eugenol** (■ Abb. 22.5), das auch in Nelkenöl reichlich vorkommt.



■ Abb. 22.3 Caryophyllen



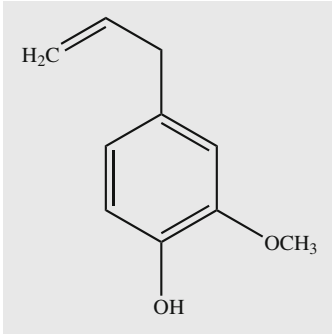
■ Abb. 22.4 Capsaicin

Kardamom (*Elettaria cardamomum*) gehört eigentlich zu den Samengewürzen, weil nur die Samen der aus Südostasien stammenden Kapselfrucht Würzkraft besitzen. Dennoch werden die ganzen Früchte gehandelt, da die Fruchtschale die Verdampfung des an α -Terpinen und α -Terpineol reichen ätherischen Öls verhindert.

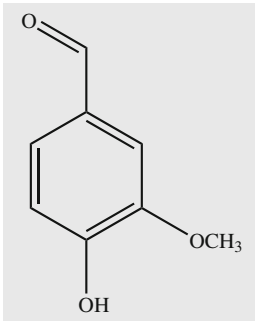
Vanille (*Vanilla planifolia*) ist die unreif geerntete und getrocknete Frucht einer vor allem in Madagaskar vorkommenden Kletterpflanze aus der Familie der Orchideen. Die häufig als Schoten angesprochenen Früchte sind in Wirklichkeit Kapseln, die aus drei Fruchtblättern bestehen. Beim Fermentieren verwandelt sich ihr Milchsaft in eine intensiv nach **Vanillin** (■ Abb. 22.6) duftende Masse, wobei sich gleichzeitig die Früchte dunkel färben. Der daneben in der Frucht enthaltene **Vanillylalkohol** sowie Ester verschiedener Phenolcarbonsäuren bedingen das feinere Aroma der Frucht, das sich dadurch vom Aroma des reinen Vanillins abhebt.

Anis (*Pimpinella anisum*) gehört wie die nachfolgend beschriebenen Gewürze in die Familie der Umbelliferen, die in zwei Teilfrüchte zerfallende Spaltfrüchte hervorbringen. Umbelliferengewächse kommen vor allem im östlichen Mittelmeerraum vor. Anisfrüchte sind 3–5 mm lang und von birnenförmiger Gestalt. Ihre Anwendung für Backwaren und in der Likörindustrie verdanken sie dem in ihnen enthaltenen ätherischen Öl, dessen Hauptkomponente **Anethol** (■ Abb. 22.7) ist. Es ist isomer mit **Estragol** (**Methylchavicol**, ■ Abb. 22.7), einer Hauptkomponente der ätherischen Öle von Estragon und Basilikum.

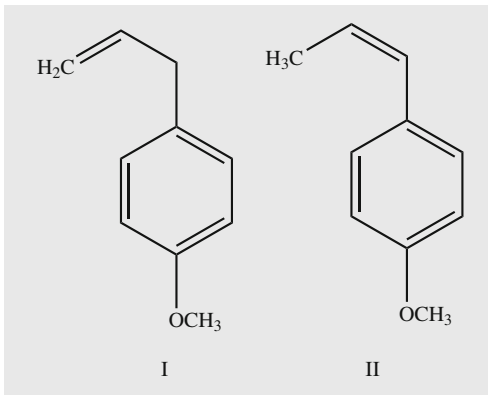
Koriander (*Coriandrum sativum*) wird aus kugeligen, etwa 5 mm dicken Früchten hergestellt. Das Gewürz, das zur Herstellung von Curry, Brot- und Wurstgewürzen verwendet wird, enthält ein an **Linalool** reiches ätherisches Öl.



■ Abb. 22.5 Eugenol



■ Abb. 22.6 Vanillin



■ Abb. 22.7 Estragol (I) und Anethol (II)

Kümmel (*Carum carvi*) wird auch in Deutschland und den Niederlanden angebaut. Sein ätherisches Öl enthält vor allem **D-Carvon** und **D-Limonen**. Kümmel inhibiert die Gasbildung im Körper und wird deshalb gerne schweren Speisen (Kohl, dunklem Brot) zugesetzt.

Fenchel (*Foeniculum vulgare*) besitzt ein angenehmes Aroma neben schwach süßem Geschmack und enthält in seinem ätherischen Öl u. a. **Anethol**. Die Früchte sind zylindrisch und etwa 5–8 mm lang und finden u. a. in der Bäckerei oder zur Teebereitung Verwendung.

Dill (*Anethum graveolens*) wird als Gurkengewürz oder zum Aromatisieren von Fischgerichten und Essig verwendet.

22.3 Samengewürze

Muskatnuss (*Myristica fragrans*) ist der getrocknete Samenkern des in der Südsee heimischen Muskatbaums. Die aus einer aprikosenähnlichen Frucht stammenden Kerne werden von ihrem rot gefärbten Samenmantel (**Arillus**) sowie von einer Steinschale befreit und zum Zwecke der Konservierung vor dem Trocknen gekalkt. Neben fettem Öl (Trimyristin) enthält die Muskatnuss ein ätherisches Öl, das sich vorwiegend aus einigen Terpenkohlenwasserstoffen zusammensetzt. Auf die in der Muskatnuss vorkommenden Verbindungen **Myristicin** und **Elemicin** und ihre halluzinogene Wirkung wurde schon hingewiesen (► Abschn. 11.2.13).

Macis ist der getrocknete Arillus der Muskatnuss.

Senf ist der Samen verschiedener in Europa und Nordamerika heimischer **Brassica**- und **Sinapis**-Arten. Unterschieden wird vor allem zwischen dem Weißen Senf (*Sinapis alba*) und dem von verschiedenen *Brassica*-Arten hervorgebrachten schwarzen und braunen Senf. Die Samen enthalten neben viel Protein und Fett vor allem zwei **Senfölglycoside**: **Sinigrin** und **Sinalbin**. Beide machen nach Einwirkung des in speziellen „Myrosinzellen“ enthaltenen Enzyms Myrosinase in schwarzem Senf **p-Hydroxybenzylsenfö**l und in weißem Senf vor allem **Allylsenfö**l frei, die den scharfen Geschmack hervorrufen (► Abschn. 5.6.3.2).

Zur Herstellung von **Speisesenf** werden Senfkörner mit Wasser, Öl und verschiedenen Gewürzen (Pfeffer, Estragon, Koriander, Paprika, Meerrettich usw.) vermahlen und etwa 24 h eingemaischt. Schließlich wird die Paste fein vermahlen und abgefüllt. Senf verliert seine Schärfe innerhalb von mehreren Monaten. Extra scharfer Senf wird aus geschälten schwarzen Senfkörnern hergestellt. Die Schalen des schwarzen Senf dienen zur Bereitung von süßem Senf.

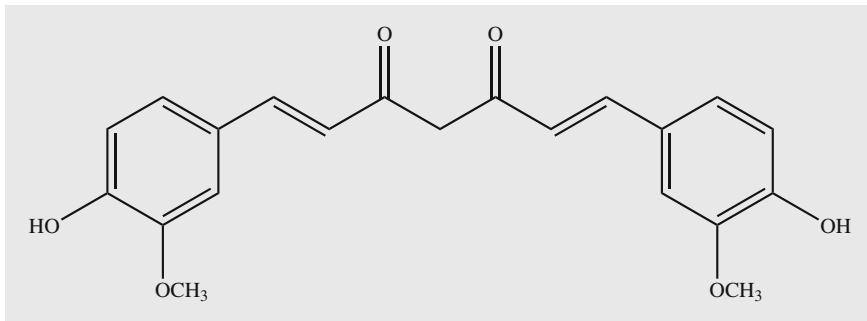
Bockshornkleesamen (*Trigonella foenum-graecum* L.) stammen von einer etwa 60 cm hohen, im Mittelmeerraum und in der Schweiz angebauten Pflanze aus der Familie der *Fabaceae*. Sie werden u. a. als Bestandteil von Curry verwendet. Auch in Soßen und Würzen werden sie in gemahlener Form zusammen mit Sojasoße, Salz und Liebstöckel eingesetzt.

22.4 Blütengewürze

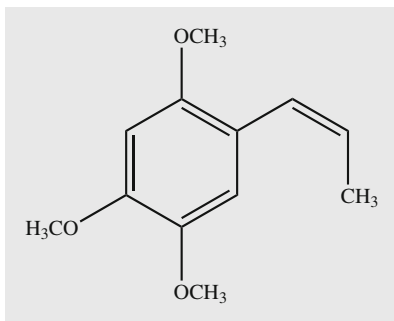
Gewürznelken (*Syzygium aromaticum*) sind die getrockneten Blütenknospen des vorwiegend in Indonesien und Madagaskar wachsenden Gewürznelkenbaumes. Besonders in den Blütenknospen sind bis 25 % eines ätherischen Öls enthalten, das seinerseits wiederum zu 85 % aus Eugenol (■ Abb. 22.5), bis zu 15 % aus Eugenolacetat und bis zu 10 % aus dem Sesquiterpen Caryophyllen (■ Abb. 22.3) besteht. Gewürznelken werden in Punsch und Weihnachtsgebäck eingesetzt.

Kapern (*Capparis spinosa*) sind die in Essig oder Salzwasser eingelegten Blütenknospen des in Mittelmeerländern wachsenden Kapernstrauches. Ihr senfähnlicher Geschmack entsteht durch **Senfölglycoside**, die ebenfalls durch Myrosinase gespalten werden.

Safran (*Crocus sativus*) wird aus den orangefarbenen Blütennarben der in Südeuropa, Iran und dem Mittleren Osten kultivierten Safranpflanze gewonnen. Der Farbstoff setzt sich aus den Carotinoiden **Crocetin**, **Lycopin** und **Zeaxanthin** zusammen. Zum Würzen wird Safran relativ wenig herangezogen, da es ein sehr teures Gewürz ist, z. B. im „Safranreis“.



■ Abb. 22.8 Curcumin



■ Abb. 22.9 Asaron

22.5 Wurzel- und Rhizomgewürze

Curcuma wird aus dem Rhizom einer in Südostasien vorkommenden Pflanze (*Curcuma longa* L.) gewonnen. Nach Brühen und Trocknen wird aus dem Wurzelstock ein gelbes Pulver gewonnen, das einen scharfen Geschmack haben kann, jedoch als Gewürz nicht eingesetzt wird. Vielmehr wird Curcuma wegen des in ihm enthaltenen Farbstoffs **Curcumin** (■ Abb. 22.8) in Gewürzmischungen wie z. B. Curry verwendet.

Kalmus (*Acorus calamus*) wird aus dem Rhizom einer in Indien wild wachsenden Pflanze gewonnen. Das graurote Pulver wird vielerorts in Gewürzmischungen verwendet. Wegen des darin enthaltenen toxischen **Asarons** (■ Abb. 22.9) darf Kalmus in vielen Ländern nicht verwendet werden oder ist bestimmten Mengenbeschränkungen unterworfen.

Ingwer ist das Rhizom der in Ostasien vorkommenden Ingwerpflanze (*Zingiber officinale*), die der gleichen Familie wie die Curcumpflanze angehört. Um Schädlingsbefall zu verhindern, wird das geschälte Rhizom mit schwefliger Säure behandelt und damit gebleicht, oder in Kalklösung eingelegt. Ingwer ist ein Bestandteil des **Currypulvers**. Kandiert wird er als Süßware angeboten.

Galgant (*Alpinia galanga*) auch als Galangal oder Thai-Ingwer bezeichnet, ist das Rhizom einer in Ostasien vorkommenden krautigen Pflanze und gehört zur Familie der Ingwergewächse (*Zingiberaceae*). Es hat einen scharf-bitteren Geschmack und wird häufig in der thailändischen Küche (z. B. in Gewürzpasten, Thai-Curry oder in Suppen) verwendet. Das Rhizom enthält **Galangin**, ein Flavon, und **Alpinol**, zwei scharfschmeckende Stoffe.

Bei **Wasabi** (*Wasabia japonica* syn. *Eutrema japonica* oder auch *Cochleria wasibi*) handelt es sich um den beblätterten Wurzelstock einer Pflanze aus der Familie der Kreuzblütengewächse

(Brassicaceae). Er wird auch (botanisch nicht korrekt) japanischer Meerrettich, Wassermeerrettich oder Bergstockrose genannt. Diese Bezeichnungen sind deshalb nicht ganz korrekt, weil es sich beim Meerrettich um eine unterirdisch wachsende Wurzel handelt. Echter Wasabi ist deutlich schärfer als Meerrettich. Für den scharfen Geschmack sind die in den Pflanzen enthaltenen Senföle (Isothiocyanate) verantwortlich. Die Pflanze kommt in Japan und auf der Insel Sachalin (Russland) vor.

22.6 Rindengewürze

Zimt gilt als eines der ältesten Gewürze überhaupt und wurde angeblich schon 3000 v. Chr. in China verwendet. Der Portugiese Vasco da Gama brachte 1502, nach seiner Landung im Jahre 1498 auf der südindischen Insel Ceylon, dem heutigen Sri Lanka, dieses Gewürz schließlich nach Europa. Ähnlich wie bei Pfeffer, Muskat und Gewürznelken gab es im Mittelalter um den monopolartigen Besitz des Zimts heftige Auseinandersetzungen. Die arabischen Händler hatten die Herkunft des Zimtbaums lange geheim gehalten. Um 1536 eroberten die Portugiesen mit der Besetzung Ceylons das „Zimtmonopol“. 130 Jahre später verloren sie ihr Monopol an die Holländer. Diese wurden 1796 von den Briten verdrängt, die das Zimtmonopol bis 1833 besaßen. Erst durch die Kultivierung des Zimtbaums auf Java durch die Holländer wurde das Monopol gebrochen. Im Europa des 16. bis 18. Jahrhunderts galt Zimt als eines der besonders teuren und kostbaren Gewürze.

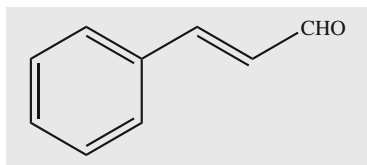
Der Zimtbaum ist ein immergrüner (d. h. er wirft nie alle seine Blätter zur gleichen Zeit ab), etwa 6 bis 12 m hoher Baum mit rötlicher Rinde. Er zeichnet sich dadurch aus, dass seine großen, rechteckigen nach **Zimtöl** duftenden Blätter im jungen Stadium leuchtend rot sind und später dunkelgrün mit weißen Blattadern werden.

Zimtarten

Zwei Arten werden wirtschaftlich genutzt: der **Ceylon-Zimtbaum** (*Cinnamomum ceylanicum*, *Cinnamomum verum*, auch als Echter Zimtbaum oder **Kaneel** bezeichnet) und der **Chinesische** oder **Kassia-Zimtbaum** (*Cinnamomum aromaticum*, *Cinnamomum cassia*). Beide gehören zu der Familie der Lorbeergewächse (*Lauraceae*). (vgl. auch ► Abschn. 11.2.13).

Ceylon-Zimt ist in Europa wegen seines feinen Aromas bekannt, während **Kassia-Zimt** wegen seiner höheren Gehalte an ätherischen Ölen sowie des höherem Cumarin-Gehaltes ein deutlich intensiveres Aroma hat (Kassia-Zimt enthält im Mittel ca. 3.000 mg/kg (bis zu 8.800 mg/kg), Ceylon-Zimt enthält nur Spuren bis ca. 10 mg/kg, ► Abb 11.15).

Andere Zimtarten, wie z. B. Padang-Zimt, Vietnam-Zimt etc., sind von eher untergeordneter wirtschaftlicher Bedeutung. Die Heimat des Zimtbaums liegt in Sri Lanka, dort wird er von der Ebene bis in eine Höhe von 2.000 m über Normalnull angebaut. Heute wird der Zimtbaum in vielen tropischen Ländern Westindiens bzw. Südamerikas kultiviert. Zur Zimtgewinnung werden die etwa zweijährigen Schösslinge des Zimtbaumes abgeschlagen und die durch einen Längs- und Rundschnitt entrindeten zarten inneren Rindenschichten genutzt. Die etwa ein Meter langen Rindenstücke werden über Nacht – in Matten eingeschlagen – fermentiert. Während



■ Abb. 22.10 Zimtaldehyd

bei Zimtkassie meist die Rinde als solche verwendet wird, werden beim Ceylon-Zimt am anderen Tag die äußeren Rindenschichten bis auf die innersten abgeschabt. Diese besitzen den stärksten Gewürzgehalt. Kaneel rollt sich dabei von zwei Seiten, die dickere Rinde der Zimtkassie nur von einer Seite ein. Acht bis zehn Stücke Kaneel werden zu sogenannten Quills ineinander gesteckt und erst im Schatten und dann in der Sonne getrocknet. Dabei entsteht die charakteristische rotbraune Farbe. In Metallfolien verpackt gelangt Zimt so in den Handel.

Als Gewürz – vor allem für Süßspeisen, Gebäck und Glühwein – wird die Rinde (lat. *Cortex cinnamomi*) des Ceylon-Zimtbaums verwendet und zwar deren dünne Innenschicht, die sich röhrenartig zusammenrollt. Neben diesem sogenannten Stangenzimt ist auch gemahlener Zimt im Handel. Zimt ist im Curry enthalten und neben Nelken das am häufigsten gebrauchte Gewürz in der Likörindustrie. Das aus den Blättern und der Rinde des Zimtbaums gewonnene Zimtöl findet zudem Anwendung in der Parfümindustrie.

Unterschieden wird das ätherische Öl aus den Blättern und aus der Rinde, das mittels Wasserdampf-Destillation gewonnen wird. Das **Zimtblätteröl** besteht aus 80 % Phenolen, Sesquiterpenen, Aldehyden und Ester. Das **Zimtrindenöl** (bis zu 4 % in der Rinde) hat ca. 70 % Zimtaldehyd (■ Abb. 22.10) (bei Kassia-Zimt bis zu 95 %), 10 % Phenole, Monoterpene, Sesquiterpene, Ester und Monoterpenole als Inhaltsstoffe. Im Gegensatz zum Kassia-Zimt enthält Ceylon-Zimt ca. 10 % Eugenol.

22.7 Blatt- und Krautgewürze

Hier handelt es sich in der Hauptsache um heimische Gewürzpflanzen, deren Blätter oder Stängel häufig getrocknet und gerebelt werden. Da die Menge an ätherischen Ölen, die zum großen Teil aus Terpenen bestehen, niedriger liegt, ist ihre Würzkraft entsprechend geringer.

Eine Untergliederung der Gewürze aus dieser Gruppe ist insofern möglich, als die ätherischen Öle entweder in Exkretblättern (Lorbeer) oder in Drüsenhaaren (Labiaten, Compositen) enthalten sind (■ Tab. 22.1).

In **spanischem Salbei** kommt interessanterweise kein Thujon vor.

Eine gewisse Ausnahmestellung nimmt **Petersilie** (*Petroselinum crispum*) ein, die überwiegend in frischem Zustand angewendet wird. Ihre Inhaltsstoffe sind u. a. **Apiol** (■ Abb. 22.11), **Thujen**, **Sabinen** und **Pinen**.

In diesem Zusammenhang müssen auch **Schnittlauch** (*Allium schoenoprasum*), **Sellerie** (*Apium graveolens*) und **Dill** (*Anethum graveolens*) genannt werden, deren Würzkraft ebenfalls auf ihrem Gehalt an ätherischen Ölen beruht.

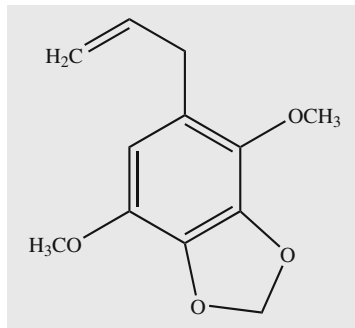
Rosmarin (*Rosmarinus officinalis*) und **Salbei** (*Salvia officinalis*) werden auch gerne wegen ihrer antioxidativen Inhaltsstoffe (**Carnosol** und **Carnosolsäure**, dies sind Diterpenphenole) verwendet.

■ Tab. 22.1 Blatt- und Krautgewürze und ihre Inhaltsstoffe

	Ätherische Öle	
	Menge (%)	Hauptsächliche Inhaltsstoffe
Lorbeerblätter	0,8–3	Cineol, Eugenol, Pinen, Phellandren
<i>Labiaten</i>		
Basilikum	Bis 0,5	Estragol, Linalool, Methyleugenol
Bohnenkraut	0,3–1,7	Carvacrol (30–40 %) ^a , Cymol (ca. 20 %) ^a , Thymol
Majoran	0,9–2,6	cis-Sabinenhydrat (bis 40 %) ^a , α - und γ -Terpinen, α - und β -Pinen, Thujon, α -Phellandren, Ocimen, Terpinolen
Melisse	0,05–0,2	Citral, Citronellal, Citronellol, Geraniol, Linalool
Rosmarin	1–2,3	α - und β -Pinen, Camphen, Borneol, Campher, Cineol, Limonen, Myrcen
Salbei	1,4	Thujon (50 %) ^a , Cineol, Campher, Borneol
Thymian	1,4	Thymol (30–70 %) ^a , Carvacrol, Cineol, Borneol, Linalool
<i>Compositen</i>		
Beifuß	0,02–0,2	Cineol, Thujon
Estragon	0,1–2	Estragol, Ocimen, Myrcen

^a bezogen auf das ätherische Öl

■ Abb. 22.11 Apiol



Basilikumblätter werden vielfach frisch verwendet, z. B. auch zur Herstellung von Pesto. Der Methyleugenolgehalt (s. ► Abschn. 11.2.13) kann innerhalb der Basilikumpflanze stark variieren, wobei die Konzentration in den Blättern am höchsten ist. Unter dem Begriff Basilikum verbirgt sich eine Vielzahl von Arten, deren Phenylpropanolgehalte ebenfalls stark variieren. Das in Europa vorwiegend verzehrte süße Basilikum (*Ocimum basilicum* L.) enthält meistens weniger als 0,2 % Methyleugenol, wogegen die Unterart *O. basilicum* ssp. *mimum* L. Gehalte bis 55 % aufweist.

Pesto

Pesto ist eine sämige Soße (Paste) und besteht in seiner Ursprungsform, dem „Pesto alla genovese“ aus zerstoßenen Basilikumblättern und Pinienkernen mit Olivenöl vermennt und verfeinert mit Knoblauch und Käse.

22.8 Gewürzmischungen

Hierbei handelt es sich um gebrauchsfertig zubereitete Mischungen verschiedener Gewürze, deren Zusatz den Speisen ein bestimmtes Aroma verleiht. Das klassische Mischgewürz ist **Currypulver**, das unterschiedlich zusammengesetzt ist und folgende Gewürze enthalten kann: Curcuma, Cayennepfeffer, Koriander, Kardamom, Bockshornkleesamen, Ingwer, Nelken, Pfeffer, Piment und Paprika.

Worcester-Sauce wird durch Verkochen von Currypulver mit Essig und Sherry-Wein hergestellt. Braten- und Gulaschgewürze enthalten neben Gewürzen auch **Glutamat**, evtl. **Inosinat** und Auszüge von Fleischaromen.

22.9 Sojasoße

Sojasoße (japanisch: **Shoyu**) besitzt fleischartigen Geschmack. Sie wird zunehmend auch in Europa zum Würzen von Suppen, Fleisch-, Fisch- und Geflügelspeisen eingesetzt. Sojasoße enthält 18 % Kochsalz, 1,2–1,3 % Glutaminsäure, 2–4 % reduzierende Zucker (meist Glucose) und 1,5–2,1 % Ethanol.

Zu ihrer Herstellung werden gekochte Sojabohnen 1:1 mit gebrochenem Weizen vermischt und nach Zusatz des Koji-Starters (*Aspergillus oryzae* oder *A. soyae*) 23 Tage lang bei 25–30 °C gehalten. Anschließend wird 18 % Kochsalz zugegeben, um das Wachstum unerwünschter Bakterien zu unterbinden, mit Milchsäurebakterien (z. B. *L. delbrueckii*) und Hefen (z. B. *S. rouxii*) versetzt und etwa ein Jahr lang unter Belüften bei 28–30 °C gehalten. Dabei wird Sojaprotein zu Peptiden und Aminosäuren, Weizenstärke zu Glucose, Milchsäure, Ethanol und weiteren Aromastoffen abgebaut. Das Filtrat ist Sojasoße, die häufig auch in verdünnter Form gehandelt wird.

22.10 Essenzen

Gewürze verlieren nicht nur an Wirksamkeit, wenn sie über längere Zeit gelagert werden, gewisse Probleme ergeben sich auch bei tropischen Gewürzen durch mikrobiellen Verderb. Es hat sich daher schon sehr bald als vorteilhaft herausgestellt, die ätherischen Öle der Gewürze durch Extraktion zu gewinnen, zu konzentrieren und diese Produkte als **Essenzen** auf dem Markt anzubieten.

Die Extraktion wird durch Wasserdampfdestillation oder mittels organischer Lösungsmittel durchgeführt. Zum Lösen bzw. zur Bindung der Aromastoffe sind spezielle Lösungsmittel (z. B. Ethylcitrat, Ethyllactat, Benzylalkohol, Glycerinacetat, Carrageen, Agar Agar, Methylcellulose) zugelassen. In einigen Fällen ist es sinnvoll, die erhaltenen Essenzen durch einzelne

synthetisch hergestellte „naturidentische“ Aromastoffe zu verstärken. Dies muss kenntlich gemacht werden.

22.11 Gewürze im weiteren Sinne

22.11.1 Speisesalz (Kochsalz)

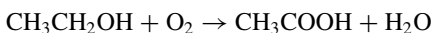
Kochsalz (auch als **Tafelsalz** bezeichnet) kommt in Salzstöcken sowie gelöst in Meerwasser oder in unterirdischer Sole vor. Aus den Salzstöcken wird es, soweit es rein genug ist, bergmännisch abgebaut und vermahlen (Hüttensalz). Sind zu viele Verunreinigungen enthalten, wird der unterirdische Salzstock in Wasser aufgelöst und die Lösung über Tage eingedampft. Hierzu werden u. a. Gradierwerke eingesetzt, in denen die Sole über mit Reisig verflochtene Gerüste geleitet wird, wobei sie eine Konzentrierung erfährt und ein Teil der Verunreinigungen auskristallisiert („Dornstein“). Die endgültige Verdampfung wird in speziellen Eindampf-Pfannen bzw. in Vakuumverdampfern vorgenommen. Die möglichen Verunreinigungen sind gesetzlich begrenzt: Die Gehalte an Natrium- und Kaliumsulfat sollen nicht mehr als 1 %, an Kalium- und Magnesiumchlorid nicht mehr als 0,5 % betragen. Um die Rieselfähigkeit zu steigern, wird kolloidale Kieselsäure oder bis 20 mg Kaliumhexacyanoferrat (II) (gelbes Blutlaugensalz) /kg zugefügt. Letzteres muss deklariert werden. Über Kochsalzersatz s. ► Abschn. 10.9.2.

Iodiertes Speisesalz enthält 15–25 mg Iod/kg zur Vorbeugung gegen Iodmangel (Kropfprophylaxe). Das Iod wird in Form von Natriumiodat (NaIO_3) oder Kaliumiodat (KIO_3) zugesetzt, weil diese stabiler als Iodid ist.

In letzter Zeit sind ganz spezielle Salze im Angebot z. B. **Fleur de Sel** als das „beste Meersalz“ oder **Himalayasalz**, ein durch geringe Eisenoxidverunreinigungen rosagetöntes Steinsalz (welches allerdings nicht aus der Himalayaregion entstammen soll, sondern eher aus Pakistan). Interessant ist auch ein als **Kala Namak** („Schwarzsatz“) bezeichnetes salziges, stechend riechendes vulkanisches Mineral aus Indien bzw. Pakistan. Dieses Würzmittel hat einen dunkel-violetten Farbton und weist einen charakteristischen schwefeligen Geruch/Geschmack (nach „faulen“ Eiern) auf, der wohl durch in Natriumchlorid eingeschlossene Verunreinigungen von Natriumsulfat, Eisensulfid und Schwefelwasserstoff hervorgerufen wird. Es wird traditionell in der indischen Küche verwendet.

22.11.2 Essig

Essig ist verdünnte wässrige Essigsäure, die in 100 mL 5–15,5 g reine Essigsäure enthält. Produkte mit Gehalten von 15,5–25 g/100 mL werden als **Essigessenz** bezeichnet. Essig kann durch Essigsäuregärung aus Alkohol (**Gärungsessig**) oder durch Verdünnen von synthetischer Essigsäure bzw. von Essigessenz mit Wasser hergestellt werden. Unter der Deklaration „Essig“ wird Gärungsessig verstanden, während das Zumischen von Essigsäure kenntlich gemacht werden muss. Essig entsteht chemisch durch Oxidation von Ethylalkohol:



Dabei wird zunächst der Alkohol zum Aldehyd dehydriert und anschließend sein Hydrat nochmals durch Dehydrierung in die Säure verwandelt. Zur Bereitung von Gärungsessig werden

Acetobacter-Kulturen (z. B. *Acetobacter xylinoides*, *A. suboxydans* bzw. *A. rancens*) eingesetzt. Technisch werden heute vorwiegend folgende Verfahren angewandt:

- **Fesselgärung**, bei der die Bakterien auf Holzspänen angesiedelt („gefesselt“) sind, über die die Maische tropft (Schützenbach- bzw. Umpump-Verfahren), während Luft von unten zuströmt.
- **Submersverfahren**, bei dem sich die Mikroorganismen frei schwebend in der Alkohol-Lösung befinden. Der für die Umsetzung benötigte Sauerstoff wird durch ständige Belüftung zugeführt.
- Für die Herstellung spezieller Delikatessessige wird das alte **Orleans-Verfahren**, bei dem sich die Maische in halb gefüllten, mit Löchern versehenen, liegenden Fässern befindet (Oberflächengärung), angeblich immer noch angewandt.

Als Maischen werden Weine (**Weinessig**), vergorene Kartoffel- und Getreidemaissen sowie Melassesprit und ähnliche alkoholreiche Produkte verwendet. **Aceto Balsamico** (Balsamessig) wird u. a. in der Provinz Modena aus spät gelesenen Trabbianotrauben hergestellt. Die Maische wird ohne Gärung auf 30–70 % Trockenmasse eingedickt und mehrere Monate lang in Fässern aus verschiedenen Holzarten gelagert. Das Produkt wird erst nach einer 12-jährigen Lagerzeit in den Handel gebracht.

22.12 Fruchtsäuren

Einige **Fruchtsäuren** sind unentbehrlich als Säuerungsmittel im Lebensmittelverkehr. Es handelt sich hierbei insbesondere um Wein-, Citronen- und Milchsäure.

Weinsäure (■ Abb. 21.1) kommt in vier Formen vor: der optisch aktiven D(-)- und L(+)-Form, des Racemats und der optisch inaktiven meso-Weinsäure. In der Natur existiert vorwiegend die D-Form und zuweilen das Racemat („Traubensäure“). Weinsäure wird zur Säuerung von Limonaden und Konditorwaren, in Backpulvern und Kutterhilfsmitteln angewandt. Technisch wird sie aus Trestern und Weinhefen hergestellt, indem sie zunächst in ihr unlösliches Calciumsalz verwandelt und dann freigesetzt.

Citronensäure (■ Abb. 21.1) wird ebenfalls über ihr unlösliches Calciumsalz gereinigt. Zur Herstellung werden *Penicillium*-Arten aus der Gattung *Citromyces* oder heute bevorzugt *Aspergillus niger*-Stämme eingesetzt, die die Säure aus zuckerhaltigen Kulturen (Zuckerrübenmelasse, Molke) entsprechend dem Citronensäure-Cyclus bilden (aus Acetyl-Coenzym A und Oxalacetat). Citronensäure wird u. a. in der Getränke- und Konservenindustrie eingesetzt.

Milchsäure (■ Abb. 7.18) wird in der Fleischwaren- und Fischkonservenindustrie, zur Herstellung von Trockensauer bei der Brotbereitung und als Ersatzprodukt für Weinsäure, z. B. in Limonadensirupen, eingesetzt. Wir unterscheiden die rechtsdrehende L(+)-Fleischmilchsäure, die bei Sauerstoffmangel im Muskel aus Glykogen gebildet wird, von der linksdrehenden D(-)-Milchsäure, die in Sauermilcherzeugnissen vorkommt. Technisch interessant ist das Racemat („D-L-Milchsäure“), das beim Beimpfen von verschiedenen zuckerhaltigen Maischen mit *Leuocobacillus delbrueckii* entsteht und über das Calciumsalz isoliert wird.

Trinkwasser

Reinhard Matissek

23.1 Herkunft

Der **Trinkwasserverbrauch** pro Person liegt in Deutschland derzeit bei etwa 120 L täglich. Noch höher ist der Wasserbedarf der Industrie, wobei die Lebensmittelindustrie insofern eine Sonderrolle einnimmt, als hier auch das Brauchwasser Trinkwasserqualität haben muss. Zur Herstellung von 1 L Bier werden z. B. 20 L, von 1 kg Feinpapier 400–1.000 L Wasser benötigt.

In Deutschland wird Trinkwasser zu etwa 64 % aus Grundwasser und zu etwa 9 % aus Quellwasser gewonnen. Der Rest stammt zu etwa gleichen Teilen aus künstlich angereichertem **Grundwasser**, aus **Uferfiltraten** und **Oberflächenwasser** (Fluss-, See- und Talsperrenwasser).

Oberflächenwässer unterliegen in ganz besonderem Maße dem Einfluss der Umwelt. So werden Flusswässer häufig industriell als Betriebs-, vor allem als Kühlwasser verwendet. In besonderem Maße sind anthropogene Einleitungen ein Problem für unser Wasser. Vor allem flache Seen sind besonders dadurch gefährdet, dass die Einleitung von Nährstoffen (Phosphate, Nitrate) zur übermäßigen Entwicklung von Biomasse führt, die letztlich nicht abtransportiert werden kann und eine **Eutrophierung** bewirkt. Bei einer Eutrophierung erfolgt eine Anreicherung von Nährstoffen im Wasser, wodurch die pflanzliche Produktion besonders gesteigert wird. Die Nährstoffe werden von den absterbenden Pflanzen immer wieder zur Verfügung gestellt, so dass schließlich eine Vermoorung bzw. Verlandung der Gewässer über einen zunehmenden Uferbewuchs eintritt. Deshalb wurden bei Trinkwassertalsperren, die für die Fernversorgung mit Trinkwasser vorgesehen sind, spezielle Schutzzonen eingerichtet. Andere Talsperren sind für die Beeinflussung des Grundwasserspiegels eingerichtet worden. Abwassereinleitungen von Industrie sowie Städten und Gemeinden werden heute generell überwacht.

Grundwasser kommt in porösen Gesteinsschichten, manchmal auch in mehreren, übereinander liegenden Horizonten vor, die durch undurchlässige Tonschichten voneinander getrennt sind. Grundwasser entsteht durch Versickerung von Niederschlagswasser. Die sehr geringen Fließgeschwindigkeiten (1–10 m/d) bewirken seine relativ konstante Zusammensetzung, ferner zeichnen sich Grundwässer durch Keimarmut aus. Angereicherte Grundwässer, die durch Versickerung von Oberflächenwasser durch entsprechende Versickerungsbecken oder als „Uferfiltrat“ im Bereich von Flüssen entstehen, werden dagegen wegen ihrer Zusammensetzung den Oberflächenwässern zugerechnet.

Quellwässer sind spezielle Grundwässer, die teilweise sehr tiefen Schichten entstammen. In Gebirgsgegenden gewonnenes Quellwasser bedarf nicht selten wegen unzureichender Transportbedingungen einer zusätzlichen hygienischen Kontrolle und Aufbereitung.

23.2 Zusammensetzung

Trinkwasser soll appetitlich, klar, farblos und geruchlos sein. Es soll frei von Stoffen sein, die eine spätere Trübung bewirken könnten (z. B. Eisen- und Mangansalze oder Huminsäuren). Darüber hinaus darf Wasser keine metall- und mörtelangreifenden Eigenschaften besitzen, um das Leitungsnetz nicht zu gefährden. Nicht zuletzt aber muss das Wasser in hygienischer Hinsicht einwandfrei sein, um eine Übertragung von Krankheiten, z. B. von Salmonellen (Typhus, Paratyphus), von Amöbenruhr, Cholera und infektiöser Hepatitis, von Milzbrand, spinaler Kinderlähmung oder von Wurmkrankheiten bzw. Bindehautentzündungen auszuschließen. Daher ist die Entkeimung unseres Trinkwassers eine der wichtigsten Aufgaben bei seiner Aufbereitung.

■ Tab. 23.1 Mikrobiologische Anforderungen an Trinkwasser

Parameter	Koloniebildende Einheiten (KbE) (Anzahl/100 mL)
<i>Escherichia coli</i> (E. coli)	0
Enterokokken	0
Coliforme Bakterien	0

Die gesetzlichen Vorschriften für den hygienischen Zustand nehmen u. a. Bezug auf das **Infektionsschutzgesetz** und die **Trinkwasserverordnung**. Dabei werden als Indikatorkeime *Escherichia coli* und *coliforme Keime* zahlenmäßig begrenzt, indem diese Keime in 100 mL Trinkwasser nicht nachweisbar sein dürfen. *Enterokokken* dürfen in 100 mL Trinkwasser nicht enthalten sein. Darüber hinaus muss Trinkwasser ohnehin frei von Krankheitserregern sein. Ferner muss dafür Sorge getragen werden, dass schädliche chemische Verbindungen im Wasser gewisse Grenzwerte nicht überschreiten. In den ■ Tab. 23.1, 23.2, 23.3 und 23.4 sind die mikrobiologischen Anforderungen, die chemischen Parameter und die sog. Indikatorparameter gemäß der z. Z. gültigen Trinkwasserverordnung zusammengestellt.

Die toxikologischen Eigenschaften der meisten hier genannten Verbindungen wurden bereits den in den ► Kap. 11 und 12 besprochen. Nitrit, Ammonium und Sulfid sind Indikatoren für möglichen bakteriellen Befall des Wassers. Eisen und Mangan-Ionen stören in verschiedenen Zweigen der Lebensmittelfabrikation, z. B. in Brennereien, Likörfabriken, in der Konserven- und Stärkeindustrie. Zu hohe Nitratgehalte im Wasser führen zu Störungen im Gärungsgewerbe und bei der Zuckergewinnung. Außerdem muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass Nitrat enthaltendes Wasser nicht zur Nahrungsaufbereitung für Kleinkinder verwendet wird, da sonst möglicherweise mit einer Erkrankung an **Cyanose** gerechnet werden muss, die besonders leicht bei Säuglingen in den ersten drei Lebensmonaten auftritt (► Abschn. 11.2.2). Unter den organischen Chlorverbindungen sind vor allem **1,1,1-Trichlorethan** (Verwendung zur Entfettung metallischer Werkstoffe sowie als Lösemittel in der Textilfärberei), **Trichlorethylen** (Entfettungsmittel), **Tetrachlorethylen** (als **Perchlorethylen** in der chemischen Reinigung verwendet) und **Dichlormethan** (zur Entcoffeinierung von Kaffee) gemeint. Kolloidal im Wasser gelöste organische Stoffe (z. B. Huminsäuren aus Torfschichten) werden chemisch durch den Verbrauch von Kaliumpermanganat beim Erhitzen des angesäuerten Wassers bestimmt.

23.3 Wasserhärte

Außerordentlich wichtig für die Beurteilung eines Wassers ist seine Härte. **Wasserhärte** ist die in einem Wasser gelöste Menge an Calcium und Magnesium-Ionen. Die Bedeutung dieser Erscheinung geht u. a. auch daraus hervor, dass für ihre Bewertung eine eigene Einheit geschaffen wurde:

Wasserhärte
1° deutscher Härte (d.H) $\hat{=}$ 10,00 mg CaO/L Wasser $\hat{=}$ 7,1 mg MgO/L Wasser

Tab. 23.2 Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht

Parameter	Grenzwert (mg/L)
Acrylamid	0,0001
Benzol	0,001
Bor	1
Bromat	0,01
Chrom	0,05
Cyanid	0,05
1,2-Dichlorethan	0,003
Fluorid	1,5
Nitrat	50
Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte	0,0001
Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte insgesamt	0,0005
Quecksilber	0,001
Selen	0,01
Tetrachlorethen und Trichlorethen	0,01
gemäß Trinkwasserverordnung Anlage 2, Teil 1	

Tab. 23.3 Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann

Parameter	Grenzwert (mg/L)
Antimon	0,005
Arsen	0,01
Benzo[a]pyren	0,00001
Blei	0,01
Cadmium	0,005
Epichlorhydrin	0,0001
Kupfer	2
Nickel	0,02
Nitrit	0,5
PAK	0,0001
Trihalogenmethane	0,05
Vinylchlorid	0,0005
gemäß Trinkwasserverordnung Anlage 2, Teil 2	

■ Tab. 23.4 Indikatorparameter

Parameter	Einheit	Grenzwert/Anforderung
Aluminium	mg/L	0,2
Ammonium	mg/L	0,5
Chlorid	mg/L	250
<i>Clostridium perfringens</i> (inkl. Sprossen)	Anzahl/100 mL	0
Eisen	mg/L	0,2
Färbung	m ⁻¹	0,5
Geruchsschwellenwert		2 bei 12 °C
		3 bei 25 °C
Geschmack		Für den Verbraucher annehmbar und ohne anormale Veränderung
Koloniezahl bei 22 °C		Ohne anormale Veränderung
Koloniezahl bei 36 °C		Ohne anormale Veränderung
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm ^a	2.500 bei 20 °C
Mangan	mg/L	0,05
Natrium	mg/L	200
Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC ^b)		Ohne anormale Veränderung
Oxidierbarkeit	mg O ₂ /L	5
Sulfat	mg/L	240
Tritium	Bq/L ^c	100
Gesamtrichtdosis	mSv/Jahr	0,1

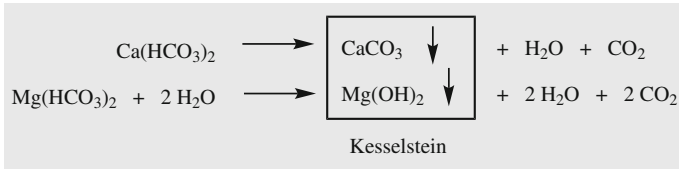
gemäß Trinkwasserverordnung Anlage 3

^a µS/cm Mikro-Siemens pro cm; die Leitfähigkeit des Wassers gibt Auskunft über Salzgehalt (genauer: den Gehalt an Ionen)

^b TOC Total Organic Carbon

^c siehe ► Abschn. 11.7

1 Grad deutscher Härte ist also die Menge an Calcium- und Magnesium-Ionen im Liter Wasser, die 10 mg Calciumoxid oder 7,14 mg Magnesiumoxid entsprechen. Ihre Summe ist die **Gesamthärte**. Der Ausdruck „Wasserhärte“ dürfte dabei aus der Reaktion von Calcium- und Magnesium-Ionen mit Seife herrühren, die mit diesen Ionen unlösliche Niederschläge (Calcium bzw. Magnesiumseifen) ergeben, wodurch die eigentliche Seifenwirkung aufgehoben und das Wasser als „hart“ empfunden wird. Trinkwasser besitzt normalerweise Härtegrade von 8–12 °dH, Wasserproben mit niedrigeren Werten werden als „weich“, mit höheren Gehalten als „hart“ bezeichnet. Während ein zu weiches Wasser als ungesund gilt, verhindert z. B. zu hartes Wasser das Erweichen von Erbsen und Linsen beim Kochen, da die Pektinstoffe ihrer Mittellamellen



■ Abb. 23.1 Bildung der Carbonathärte. ↓ fällt unlöslich aus

unlösliches Calciumpektinat bilden. Auch Kaffee und Tee verlieren in hartem Wasser viel von ihrem Wohlgeschmack. Calcium und Magnesium sind in Wasser durchweg in Form ihrer **Hydrogencarbonate** gelöst. Da ihr Erhitzen zum Absetzen von Kesselstein führt, wird die durch Hydrogencarbonate von Calcium und Magnesium verursachte Härte als **temporär** oder besser als **Carbonathärte** (■ Abb. 23.1) bezeichnet.

Liegen Calcium und Magnesium in Form ihrer Sulfate, Silicate, Nitrate oder Chloride vor, werden sie durch einfaches Erhitzen meist nicht abgeschieden. Sie verursachen eine **permanente Härte**, die heute zutreffender als **Nichtcarbonathärte** bezeichnet wird.

Gesamthärte		

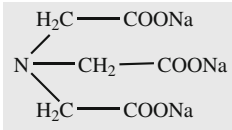
Gesamthärte = Carbonathärte + Nichtcarbonathärte

Die Kontrolle der Wasserhärte ist vor allem dann wichtig, wenn Wasser zur Dampferzeugung verwendet werden soll, weil der sich absetzende Kesselstein den Wirkungsgrad der Dampfkessel erheblich herabsetzt. Da eine Auflösung des abgesetzten Kesselsteins, z. B. mit Säure, nicht immer möglich ist (z. B. verhält sich ein aus CaSO_4 und CaSiO_3 zusammengesetzter Kesselstein fast wie Porzellan), wird sie darauf getestet, Calcium- und Magnesium-Ionen vor dem Erhitzen des Wassers zu beseitigen oder zu maskieren. Hierfür gibt es mehrere Verfahren:

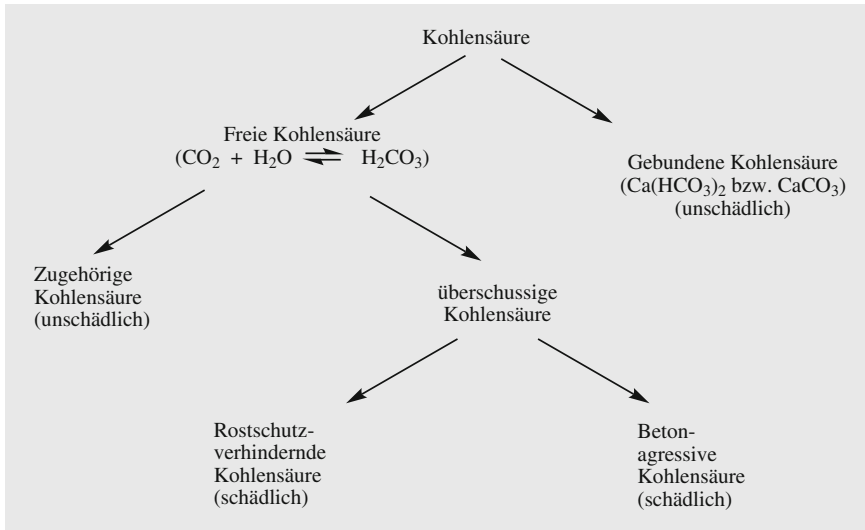
- Versetzen mit Na_3PO_4 :
 $\rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ und $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ in Form eines lockeren Schlammes
- Ionenaustauscher:
 Austausch von Ca^{2+} bzw. Mg^{2+} gegen Na^+ .
- Kalk-Soda-Verfahren:
 $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mg(HCO}_3)_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- Polyphosphate: Maskierung von Ca^{2+} und Mg^{2+}

Das letztgenannte Verfahren wird besonders von der Waschmittelindustrie ausgenutzt, die ihren Produkten als Komplexbildner früher vorwiegend **Pentanatriumtriphosphat** in Mengen von 25–40 % zugesetzt hat. Pentanatriumtriphosphat kann Calcium-Ionen komplex binden und so dem Waschmittel zu seiner vollen Stärke verhelfen. Da andererseits die Freisetzung zu großer Mengen Phosphat eine Eutrophierung der Gewässer bewirkt, werden den Verbrauchern Dosierungshinweise für die Waschmittel in Abhängigkeit von der Wasserhärte gegeben.

Nach der Phosphathöchstmengen-Verordnung wird Pentanatriumtriphosphat stufenweise durch andere Komplexbildner ersetzt. Dies sind vor allem **Aluminium-Silikate** des **Zeolith-Typs**, die aus Wasserglas und Aluminiumsilikat hergestellt werden:



■ Abb. 23.2 Nitrilotriacetat (NTA)



■ Abb. 23.3 Kohlensäure – „Formen“ im Wasser. Der Begriff „schädlich“ bzw. „unschädlich“ bezieht sich nicht auf toxikologische Aspekte, sondern ausschließlich auf den zerstörerischen Angriff auf Materialien wie z. B. Beton.



Außerdem befindet sich das **Nitrilotriacetat** (NTA, ■ Abb. 23.2) immer noch in der Erprobung. Es wirkt außerordentlich stark komplexierend, wird allerdings selbst nur äußerst langsam biologisch abgebaut. Daher besteht die Gefahr, dass es in die Flüsse gelangt, dort bereits abgesetzte Schwermetalle wie Blei, Cadmium und Zink wieder auflöst und somit wieder remobilisiert. Zur Entlastung der Gewässer wurde inzwischen dazu übergegangen, das in die Seen gelangte Phosphat, das zu etwa 40 % aus Waschmitteln, 27 % aus Haushalten, 17 % aus ländlichen Abflüssen und zu 13 % aus Industrieabwässern stammt, in speziellen Phosphat-Fällungsanlagen an Eisen- und Aluminiumionen zu binden.

Für das Verhalten des Wassers im Leitungsnetz sind die in ihm gelösten Sulfat-Ionen und Kohlensäure (■ Abb. 23.3) entscheidend. So zerstören Wasser mit Sulfat-Gehalten über 250 mg/L Beton durch einen Austausch von Carbonat gegen Sulfat („Gipstreiben“, „Zementbazillus“). Auch hohe Kohlensäuregehalte wirken betonaggressiv, weil dadurch das CaCO_3 des Betons in Form von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in Lösung geht. Dies ist **aggressive Kohlensäure**; jene Menge an H_2CO_3 , die das **Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht** übersteigt.

Während ein Liter dest. Wasser bei 18 °C etwa 13 mg Calciumcarbonat auflösen kann, steigt dieser Betrag in kohlensäuregesättigtem Wasser (etwa 2 g CO_2/L) auf über ein Gramm. Daraus wird deutlich, dass Calcium-Ionen einen gewissen Überschuss an freier Kohlensäure benötigen, um als Hydrogencarbonate in Lösung zu bleiben. Da freie Kohlensäure andererseits betonaggressiv ist, muss differenziert werden:

- **Zugehörige Kohlensäure** ist jene Menge an freier Kohlensäure, die Calciumhydrogencarbonat in Lösung hält. Ihre Menge steigt an mit der Wasserhärte, gleichzeitig sinkt der pH des Wassers (durch die steigende Menge an Kohlensäure).
- Eine über der Menge an zugehöriger Kohlensäure liegende Konzentration an CO_2 entspricht **überschüssiger Kohlensäure**; sie ist in jedem Falle aggressiv.

Im **Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht** entspricht also der Betrag an freier Kohlensäure gerade der erforderlichen Menge an zugehöriger Kohlensäure. Ist die Kohlensäure-Konzentration niedriger, scheidet das Wasser Kalk ab. Dies wird z. B. auch in eisernen Wasserrohren beobachtet, in denen sich dann CaCO_3 abscheidet und so vor Rost schützt. Ist dagegen die Kohlensäure-Konzentration höher, so verhält sich das Wasser aggressiv aufgrund seines Gehaltes an **rostschutzverhindernder Kohlensäure**, die sogar die Eisenschicht im Rohr angreifen kann. Natürlich greift diese überschüssige Kohlensäure auch Beton an (**betonaggressive Kohlensäure**). Da durch dessen Auflösung zusätzliches $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ gebildet wird, das wiederum zugehörige Kohlensäure benötigt, sinkt somit ihr Betrag. Die Mengen an rostschutzverhindernder und betonaggressiver Kohlensäure in einem Wasser sind also nicht gleich!

23.4 Aufbereitung

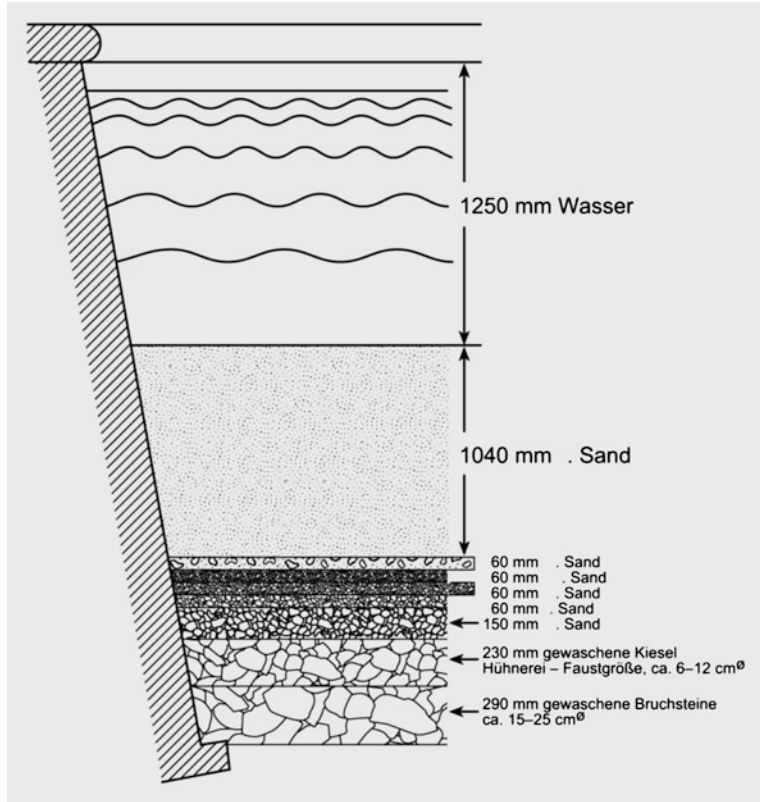
Oberflächenwässer und teilweise auch Grundwässer sind zum Teil erheblich durch Verunreinigungen kontaminiert, so dass spezielle Reinigungsschritte bei der Herstellung von Trinkwasser erforderlich werden. In der EU sind Richt- und Grenzwerte für eine Reihe von Stoffen in Oberflächenwässern festgelegt, die für die angewandte Technologie bei der Trinkwassergewinnung bindend sind. Insofern ist das hierfür benutzte Rohwasser zunächst zu beurteilen nach

- physikalischen Kenndaten: Trübung, Leitfähigkeit, Temperatur, Radioaktivität
- sensorischem Verhalten: Farbe, Geruch, Geschmack
- chemischen Stoffen: pH, gelöste Gase, Abdampfrückstand, anorganische Verbindungen und Spurenstoffe (Phenole, chlororganische Verbindungen, Mineralöle, Detergentien, Pestizide, PCB)
- bakteriologischem Habitus: Mikroorganismen aller Art

Daher umfasst die **Wasseraufbereitung** folgende Schritte:

- Entfernung von Trübungen
- Entfernung unerwünschter anorganischer Bestandteile wie Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_3^-
- Entfernung unerwünschter organischer Bestandteile
- Stabilisierung: Belüftung, pH-Einstellung
- Entfernung geruchlich und geschmacklich aktiver Stoffe
- Entkeimung

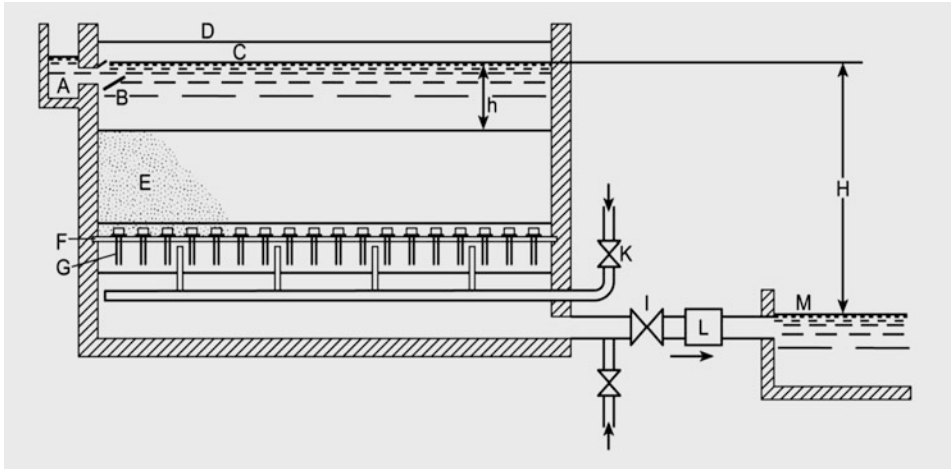
■ **Abb. 23.4** Typischer Aufbau eines Langsamfilters



23.5 Entfernung von Trübungen

Suspendierte Grob- und Feinstoffe werden in **Sedimentationsbecken** abfiltriert, die aus Quarzsand, Quarzkies, Bimsstein, Filterkoks, Anthrazit und Ilmenit (FeTiO_3) aufgebaut sein können. Diese Materialien werden nun so geschichtet, dass die spezifisch schwereren Filtermaterialien unten und die leichteren oben liegen. Grundsätzlich unterscheiden sich Langsam- und Schnellfilter. Erstere sind aus Kies und Sand aufgebaut (■ Abb. 23.4) und befinden sich in wasserdichten Becken, an deren Boden eine Drainage das gereinigte Wasser ablaufen lässt. Bei Filterhöhen von 3–4 m werden Filtriergeschwindigkeiten von 5–30 cm/h erreicht. Auch kolloiddisperse Stoffe werden dabei in der Regel abgeschieden. An der Oberfläche solcher Filter kann sich ein „biologischer Rasen“ aus Mikroorganismen bilden, der andere Bakterien adsorbiert, evtl. durch eisen- und manganspeichernde Bakterien Fe^{2+} und Mn^{2+} -Ionen bindet und nicht zuletzt auch organische Spurenstoffe abbaut. Daher können **Langsamfilter** bei wenig belasteten Rohwässern als einziger Aufbereitungsschritt ausreichend sein.

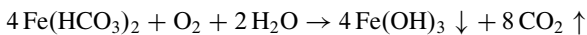
Sehr viel schneller arbeiten **Schnellfilteranlagen** (■ Abb. 23.5), ihre Fließgeschwindigkeit beträgt mehrere Meter in der Stunde. Solche Anlagen werden heute zunehmend eingesetzt, um einem temporär stark steigenden Wasserbedarf besser Rechnung tragen zu können. Sie können allerdings kolloiddisperse Stoffe meist nur nach vorheriger Flockung (mittels Aluminium- und Eisensalzen bewirkt) abscheiden. Entkeimung und Klärung des Wassers ist auch mit anderen Verfahren erreichbar. So können spezielle Saug- und Druckfilter angewendet werden,



■ **Abb. 23.5** Schnitt durch eine Schnellfilteranlage („Aquazur“, Firma Degremont/Suresnes, Frankreich). A Rohwasserzuleitung, B Rohwassereinlaufklappe, C Wasserspiegel bei der Filtration, D Spülwasserüberlauf, E Filterbett, F Filterboden, G Düsen, I Filtratschieber, J Einlassschieber für das Spülwasser, K Inlassventil für die Spülluft, L Filterregler, M Wasserspiegel im Filtratbehälter, H hydraulisches Gefälle (hier etwa 2 m), h Überstau (hier etwa 40 cm)

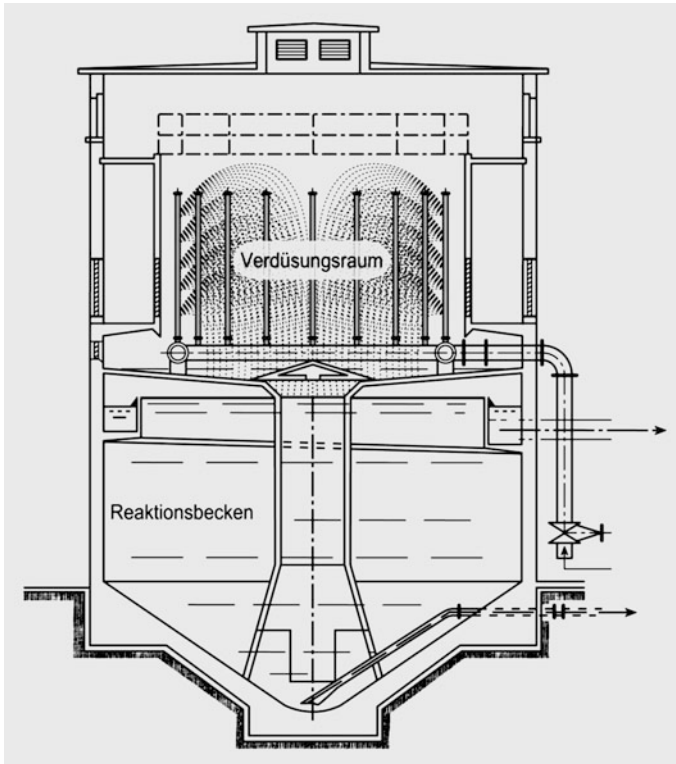
die unter Einbeziehung spezieller Filterkerzen aus Infusorienerde (Berkefeld-Filter) eine sog. Entkeimungsfiltration (EK-Filtration) gewährleisten. Mit solchen Methoden kann einem plötzlich steigenden Wasserbedarf flexibler nachgekommen werden, während der Durchsatz durch Kiesschichtenfilter nicht zu stark beschleunigt werden darf, wenn nicht Qualitätseinbußen in Kauf genommen werden sollen.

Belüftung. Das Rohwasser wird meistens zunächst durch Verdüsen belüftet, um seinen Sauerstoffgehalt zu erhöhen. Eine genügende Sauerstoffkonzentration ist notwendig, um im Wasser gelöste Eisen- und Manganionen von der zwei- in die drei- bzw. vierwertige Oxidationsstufe zu bringen, wo sie als Oxidhydrate ausfallen, z. B.



Gleichzeitig entweichen dabei CO_2 und andere flüchtige Verbindungen (z. B. Geruchsstoffe). Bei Sauerstoffkonzentrationen über 6 mg O_2 im Liter Wasser kann dieses ferner in Eisenleitungen eine Kalk-Rost-Schutzschicht erzeugen, sofern die Gesamthärte hoch genug und keine rostschutzverhindernde Kohlensäure zugegen ist. Nicht zuletzt fördert Sauerstoff im Wasser das Wachstum des biologischen Rasens auf den Filterbecken, wo er z. B. von Bakterien aller Art zur Verstoffwechselung organischen Materials und von nitrifizierenden und denitrifizierenden Bakterien zur Ammoniak-Elimination (unter Bildung von Nitrat oder Stickstoff) gebraucht wird.

■ **Abbildung 23.6** zeigt im Schnittbild eine **Turm-Verdünsungsanlage** für die Belüftung von Rohwasser. Als deutliches Ergebnis der Belüftung entstehen meist am Rand dieser Anlage Ablagerungen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Bei Eisengehalten unter 10 mg im Liter Wasser wird eine Flockungsstufe in speziellen Reaktionsbecken bzw. der Einsatz von eisenoxidbedeckten Kiesen im Filterbecken empfohlen, die die Abscheidung von Eisenoxidhydrat katalysieren. In ähnlicher Weise wirken Mangankiese, die auf ihrer Oberfläche einen Belag von Braunstein (MnO_2) besitzen. Sie werden generell eingesetzt, da die Oxidation von Mn^{2+} durch Sauerstoff erst bei pH 9–10 beginnt.

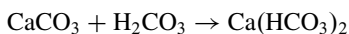


■ Abb. 23.6 Turm-Verdüngungsanlage mit Reaktionsbecken (Fa. Wabag, Kulmbach)

Natürlich bewirken auch Chlor, Chlordioxid oder Ozon die Oxidation schon im Neutralen, was aber zu kostenaufwändig wäre.

23.6 Entsäuerung

Zur Entfernung überschüssiger Kohlensäure wird Wasser verdüst oder über Kaskaden bzw. Kunststoffhürden rieseln gelassen, wenn seine Gesamthärte hoch genug ist. Weiche Wässer können dagegen mit Marmor oder halb gebranntem Dolomit (beides CaCO_3) behandelt werden, um so das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht einzustellen:



Denkbar ist auch ein Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („**Kalkhydrat-Verfahren**“). Hier muss aber beachtet werden, dass Wasser mit pH-Werten über 8 bereits Bleileitungen angreifen kann, wobei es selbst mit Bleiionen kontaminiert wird.

23.7 Entfernung geruchlich und geschmacklich störender Stoffe

Hier handelt es sich meist um organische Verbindungen, die in Oberflächenwässern und Uferfiltraten vorkommen. Zu ihrer Entfernung eignen sich in der Regel Aktivkohlefilter, die der Kiesfiltration vorgeschaltet sind. Dabei ist eine vorherige Oxidation, z. B. durch Ozon vorteilhaft. Auch mit Chlor kann oxidiert werden. Es ist zu beachten, dass Phenole dann zu Chlorphenolen umgewandelt werden, die außerordentlich geschmacksaktiv sind. Der Bildung unerwünschten Geruchs in Staubeckenwässern (durch Algenwachstum bedingte Eutrophierung!) kann durch Einleitung von KMnO_4 entgegengewirkt werden. Bei der Grundwasseranreicherung durch Uferfiltrat oder Oberflächenwasser wird heute generell eine Reinigung durch Versickerung in Langsamfiltern durchgeführt.

23.8 Nitrat-Entfernung

Vor allem durch Überdüngung besitzen häufig auch schon Grundwässer so hohe Nitratgehalte, dass daraus hergestelltes Trinkwasser den gesetzlichen Ansprüchen nicht mehr genügt. Hier müssen spezielle Verfahren für eine Denitrifikation eingesetzt werden. Im Aufbau bzw. Versuch befinden sich derzeit Anlagen zum biologischen Nitratabbau. Dies kann zum einen mit **heterotrophen Bakterien** geschehen, die ihre Energie aus der Zufuhr organischen Materials (Ethanol, Essigsäure, Methanol) schöpfen. Problematisch dürfte hier die Entfernung überschüssigen Nährstoffes sein, der eine Verkeimung des Wassers begünstigen würde. Vorzuziehen sind daher autotrophe Organismen, die ihre Energie aus der Reaktion selbst gewinnen:

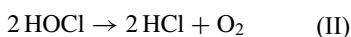


Die Reaktion findet in Festbettreaktoren statt, in denen die Mikroorganismen angesiedelt sind. Reaktionsprodukte sind gasförmiger Stickstoff und Wasser.

23.9 Entkeimung/Desinfektion

Nach der Reinigung gelangt das Wasser in Reinwasserbehälter, von wo es in das Leitungsnetz eingespeist wird. Um die hygienische Sicherheit garantieren zu können, kann eine Entkeimung/Desinfektion mittels **Chlorung** (Chlor Cl_2 , Chlordioxid ClO_2 , Natriumhypochlorit NaOCl), **Ozonierung** (O_3 , UV-Strahlung), **Ultrafiltration** (Membrantechnologie) bzw. **anodischer Oxidation** stattfinden.

Während früher die preiswerte Chlorierung praktisch flächendeckend angewendet wurde, haben aus geschmacklichen Gründen heute die anderen Verfahren die Überhand gewonnen. Nach der Chlorierung müssen noch 0,1 mg Chlor im Liter Wasser nachweisbar sein, in Ausnahmefällen bis 0,3 mg. Chlor setzt sich mit Wasser zu unterchloriger Säure um:



Unterchlorige Säure spaltet leicht Sauerstoff (Gl. (II)) und Chlor (Gl. (I)) ab, die beide Bakterien abtöten können. Geeignete organische Verbindungen können ebenfalls mit Chlor, z. B. über eine Haloform-Reaktion zu Chloroform reagieren, worauf also zu achten ist. Mit Phenolen, die durch industrielle Abwässer oder durch Ligninabbau entstehen, reagiert Chlor zu äußerst geschmacksaktiven Chlorphenolen, die bereits in Konzentrationen um 0,001 mg/L wahrnehmbar sind.

Eine Entkeimung ist auch durch Ozon (O_3) möglich (Ozonierung). Hierzu wird Ozon in speziellen Reaktoren entwickelt und in Wasser eingeleitet, wo es sehr schnell zu O_2 gespalten wird. Dabei werden Bakterien sehr viel schneller als durch Chlor abgetötet und gleichzeitig Eisen- und Mangan-Ionen oxidiert, so dass die Oxidhydrate ausfallen. Nachteilig ist hier ferner das Fehlen einer Fortwirkung, so dass kein Schutz vor einer Wiederverkeimung im Rohrnetz vorliegt.

Das **Katadyn**- und das **Cumasima**-Verfahren, die beide auf der keimtötenden Wirkung geringer Konzentrationen an Silber beruhen, werden heute bestenfalls noch zur Konservierung von Wasser in Tanks, z. B. auf Schiffen angewandt. Beim Katadyn-Verfahren wird kolloidales Silber durch entsprechende Präparate oder durch Filtration des Wassers über gesilberte, keramische Filterkerzen bzw. gesilberten Sand zugegeben. Beim Cumasima-Verfahren geschieht die Silberzugabe elektrolytisch.

23.10 Trinkwasser aus Meerwasser

Weltweit sind einige tausend Anlagen in Betrieb, wobei die auf Schiffen installierten Entsalzungsgeräte nicht mitgezählt sind. Die meisten dieser Anlagen arbeiten nach dem Prinzip der **Membranentsalzung** durch **Umkehrosmose**. Alle Großanlagen, die auch das meiste Trinkwasser aus Meerwasser erzeugen, arbeiten allerdings thermisch, d. h. durch Destillation. Um Energie zu sparen, wird das Rohwasser zunächst zur Kühlung verwendet, wobei es selbst bereits vorgewärmt wird. Bei der Membranentsalzung (Umkehrosmose) wird das Meerwasser unter Druck gegen eine Membran aus Celluloseacetat gepresst, die für Wasser, nicht aber für Salzmoleküle durchlässig ist.

Erfrischungsgetränke

Reinhard Matissek

24.1 Mineralwasser

In Deutschland gibt es eine große Anzahl von Heilquellen, deren Wasser aufgrund der in ihnen gelösten Mineralstoffe verschiedene Krankheiten lindern bzw. heilen können. Bei Wässern mit mehr als 1 g gelöster Mineralstoffe im Liter wird zwischen Chlorid-, Hydrogencarbonat- und Sulfatwässern unterschieden. Andere Wässer werden unabhängig von ihrem Mineralstoffgehalt nach ihren wirksamen Bestandteilen als Eisen-, Arsen-, Iod-, Schwefel und Radonwässer bzw. besonders kohlensäurehaltige Wässer als Sauerlinge bezeichnet. In ihrer Anwendung als Heilwässer unterliegen sie dem Arzneimittelgesetz.

Viele von ihnen werden indessen ebenso wie eine Reihe anderer, natürlicher Quellwässer mit mehr als 1 g/L gelöster Mineralstoffe oder mindestens 250 mg freiem Kohlendioxid pro Liter wegen ihrer erfrischenden Wirkung getrunken. Damit unterliegen sie dem Lebensmittelrecht. Dieses fordert, dass sie mit konstanter Zusammensetzung aus einer oder mehreren Quellen gewonnen werden. Ihre Mineralstoff-Zusammensetzung muss angegeben werden. Für **Mineralwasser** gibt es ähnlich dem Trinkwasser, Grenzwerte für bestimmte Stoffe. Sie liegen z. B. für Arsen und Blei um 0,04 mg/L höher als für Trinkwasser. Bestimmend für diese Regelung mag das natürliche Vorkommen dieses Stoffes in einigen Mineralwässern sowie die Abschätzung gewesen sein, dass Mineralwasser in geringeren Mengen als Trinkwasser konsumiert wird.

Mineralwässer werden, soweit Bedarf besteht, auch durch Luftoxidation von überschüssigem Eisen, das in der Flasche Trübungen verursachen würde, befreit. Das Wasser wird einige Zeit in Belüftungsbecken stehen oder über Rieselkörper laufen gelassen, während zur Entschwefelung (Austreiben von Schwefelwasserstoff) versprüht werden muss. Bei diesen Prozessen geht die Kohlensäure verloren. Sie kann komprimiert und dem Wasser durch Imprägnieren wieder zugeführt werden. Die moderne Abfülltechnik lässt ohne Schwierigkeit Kohlensäuremengen über 12 g CO₂ im Liter Wasser zu, wenn das Wasser vorher im Vakuum entlüftet wurde. Um einem möglichen Bersten der Flaschen (z. B. bei Erwärmung) vorzubeugen, wird allerdings meist die Kohlensäuremenge auf 8 g/l Wasser begrenzt. Das Erhitzen bzw. Zufügen von Kohlensäure ist kenntlich zu machen. Ebenso sind Fluoridmengen über 1,5 mg/L anzuzeigen und bei 5 mg/L oder mehr durch einen Warnhinweis zu ergänzen (► Abschn. 3.2).

In den letzten Jahren findet bei Mineralwässern sowie anderen Erfrischungsgetränken vermehrt eine Abfüllung in Kunststoffflaschen (meistens aus PET, Polythylenterephthalat) statt. In so abgefüllten Mineralwässern mit Kohlensäure kann oftmals **Acetaldehyd** nachgewiesen werden, der in Konzentrationen ab 15–20 µg/L als Fremd-/Fehlgeschmack wahrgenommen werden kann. Ein Migrationswert von maximal 6 mg Acetaldehyd/kg Lebensmittel ist gesetzlich erlaubt. Acetaldehyd kann bereits beim PET-Herstellungsprozess gebildet werden bzw. zusätzlich durch Abbaureaktionen des PET-Materials bei der Lagerung gebildet werden. Bei stillen Mineralwässern findet offenbar kaum Migration statt. Die Anwesenheit von Kohlensäure fördert die Migration des Acetaldehyds aus den PET-Einwegmaterial. In Mineralwässern aus Glas- oder PET-Mehrwegflaschen ist Acetaldehyd nicht nachweisbar. Während Acetaldehyd im vorgenannten Fall als unerwünschter Stoff (Kontaminante) auftritt, ist es auch als Aromastoff in Lebensmitteln bekannt. So entsteht der Stoff bei der Fruchtreifung und Fermentation natürlicherweise in z. B. Obst und Gemüse (s. ► Abschn. 5.3, 14.2 und 18.1). Wegen der fruchtig-süßlichen Note wird es auch als Aroma zahlreichen Lebensmitteln zugesetzt.

Acetaldehyd ist eine genotoxische, mutagene Substanz und gilt im Zusammenhang mit Alkohol nach Einstufung durch die International Agency for Research on Cancer (IARC) als „krebserregend für den Menschen“ (Gruppe 1). Trotz dieser Einstufung sind die gesundheitlichen Risiken von Acetaldehyd nicht allgemein anerkannt. Dies zeigt sich besonders deutlich

an der weiterhin bestehenden Zulassung als Aromastoff in Lebensmitteln mit einem „Generally Recognized As Safe“ (GRAS)-Status. Auch im europäischen Aromastoffverzeichnis ist Acetaldehyd bisher aufgeführt. Bei der gesundheitlichen Bewertung ist zu berücksichtigen, dass Acetaldehyd im Körper beim Abbau von Alkohol entsteht. Allerdings besitzt der Körper auch ein Enzym, das Acetaldehyd in der Leber zu Essigsäure abbaut und somit über den Urin ausgeschieden werden kann. Menschen, denen dieses Enzym jedoch fehlt, vertragen weniger Alkohol und können schon durch relativ kleine Mengen Schaden nehmen.

Als **Quellwasser** bezeichnete Produkte stammen ebenso aus natürlichen Quellen, erfüllen aber bezüglich ihrer Mineralstoff- bzw. Kohlensäuregehalte nicht die an Mineralwässer gestellten Anforderungen. Bezüglich der Grenzwerte für toxische chemische Stoffe oder solche, die das Wasser nachteilig beeinflussen können, entsprechen sie der Trinkwasser-Verordnung. Für Quellwässer sind allerdings einige Grenzwerte zusätzlich festgesetzt worden (z. B. für Selen und Quecksilber). Das gleiche gilt für **Tafelwässer**. Hier handelt es sich um Trinkwasser, das mit Mineralwasser oder Auszügen davon bzw. mit Meerwasser oder mit kohlensauen Salzen von Natrium, Magnesium oder Calcium oder mit Natrium- oder Calciumchlorid sowie mit Kohlensäure versetzt wurden.

24.2 Süße, alkoholfreie Erfrischungsgetränke

Diese Produkte werden aus Trinkwasser, Mineral-, Quell- oder Tafelwässern durch Zusatz von Fruchtsaft, Frucht- und Genusssäuren oder sonstigen Zusätzen hergestellt. Dazu werden die Ingredienzien als Sirup entweder in die Flasche vordosiert und mit kohlensäurehaltigem Wasser aufgefüllt oder die beiden Anteile werden kontinuierlich vorgemischt (Intermix-Verfahren) und als fertiges Getränk in die Flasche gefüllt. Der Alkoholgehalt muss unter 0,5 % liegen. Sie werden unterteilt in Fruchtsaftgetränke, Brausen und Limonaden.

Fruchtsaftgetränke bestehen aus Fruchtsaft oder seinen Konzentraten, die mit Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser vermischt werden. Citrussaft-Getränke können zusätzlich mit natürlichen Citrusessenzen und Schalenölen, Kernobstsftgetränke mit Wein- oder Citronensäure versetzt werden.

Brausen sind kohlensäurehaltige Erfrischungsgetränke. Sie enthalten keine oder nur wenige natürliche Stoffe und dafür künstliche und/oder naturidentische Aromastoffe sowie evtl. Farbstoffe und Süßstoffe. Obwohl die Verkehrsbezeichnung „Brause“ ist, wird in manchen Regionen Deutschlands umgangssprachlich „Limonade“ als Synonym verwendet.

Unter der Bezeichnung „**Fassbrause**“ sind Produkte unterschiedlicher Zusammensetzung im Markt:

- Getränke mit Malzzusatz, die natürliche Aromastoffe jedoch keine Farbstoffe enthalten
- Erzeugnisse, die „Brausen“ gemäß den Leitsätzen für Erfrischungsgetränke entsprechen
- Mischgetränke aus alkoholfreiem Bier und Limonade

Nach Auffassung der Überwachungsbehörden sind Produkte der letzten Kategorie, insbesondere durch Zusatz alkoholfreier Biere, nicht unter der Bezeichnung Fassbrause in den Verkehr zu bringen, sondern benötigen eine beschreibende Verkehrsbezeichnung.

24.3 Limonaden

Limonaden werden aus natürlichen Essenzen, Zucker und kohlenensäurehaltigem oder -freiem Wasser hergestellt. Natürliche Limonaden enthalten mindestens 50 % des Fruchtsaftes, der für die Herstellung von Fruchtsaftgetränken vorgeschrieben ist. Sie können auch natürliche Farbstoffe enthalten.

Spezielle Limonaden sind die **Colagetränke**, die als coffeinhaltig zu deklarieren sind, nachdem sie im Liter zwischen 65–250 mg Coffein enthalten. Außerdem ist als Geschmacksstoff bis 700 mg H_3PO_4 /L Getränk zugelassen. Ein besonderes Produkt ist „Coca-Cola Light“, das anstelle von bis zu 11 % Zucker Süßstoff enthält, bzw. „Coca Cola Zero“. **Tonic-Wasser** wird unter Zusatz von Chinin (bis zu 86 mg/L) als Bitterstoff hergestellt. **Energy-Drinks** sind Limonaden, die oftmals Coffein (bzw. auch in Form von coffeinhaltigen Guarana-Pulver, d.h. zu Pulver verarbeitete Samen und Früchte der Guarana-Pflanze (*Paullina cupana*) sowie Taurin und Inosit in höherer Dosierung enthalten und dadurch anregend wirken. Vor übermäßigem Konsum muss aber gewarnt werden.

Eine besondere durch Fermentation von Malz hergestellte Limonade ist die sog. **Bionade®**. Der Zucker im Malz wird hier gemäß eines patentierten Herstellungsverfahrens durch besondere Bakterienstämme wie *Glucuronobacter oxydans* (wie sie auch in **Kombucha** vorkommen) zu Gluconsäure (s. auch ■ Abb. 7.20 und 10.6), aber nicht zu Ethanol, vergoren. Diese sog. Gluconsäurefermentation kann auch mit anderen Mikroorganismenarten durchgeführt werden (z. B. *Aspergillus niger*, *Acetobacter*). Die Gluconsäure wirkt als Säureregulator und Stabilisator.

24.4 Isotonische Getränke

Diese vorwiegend für Sportler angebotenen Erfrischungsgetränke sind Erzeugnisse, die im Grundsatz den gleichen osmotischen Druck wie Blutserum besitzen sollen. Um das zu erreichen, werden diesen Getränken neben Zucker, Citronensäure und Aromastoffen auch Elektrolyte (vorwiegend Na^+ , K^+ und Cl^-) zugesetzt, um Verluste auszugleichen, die durch Schwitzen eingetreten sind. So enthält Schweiß die gleichen Mengen an Kalium und Magnesium wie Blut. Auch die Ausscheidungen an Natrium- und Calciumionen sowie an Chlorid können beachtlich sein. Zum vertiefenden Studium sei auf die spezielle Fachliteratur verwiesen.

Das europäische Lebensmittelrecht

Julia Gelbert

25.1 Entwicklung des deutschen Lebensmittelrechts

Die schnelle Entwicklung der Lebensmittelwirtschaft in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zur Versorgung der rasch wachsenden Bevölkerung machte es notwendig, den Verkehr mit Lebensmitteln rechtlich zu regeln, und zwar vornehmlich im Hinblick auf **gesundheitliche Unbedenklichkeit** und **Schutz des Verbrauchers vor Täuschung**. Nach der Gründung des „Kaiserlichen Gesundheitsamtes“ (1876) wurde am 14. Mai 1879 das erste deutsche **Nahrungsmittelgesetz** verkündet. Dieses Gesetz führte einen vorbeugenden Verbraucherschutz hinsichtlich des Verkehrs mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen ein. Aber erst mit der Schaffung des „Staatlich geprüften Lebensmittelchemikers“ wurde die im Gesetz verankerte Forderung eingelöst, zuverlässige, schnell durchführbare und auf die Eigenart der einzelnen Lebensmittel zugeschnittene Untersuchungsmethoden zu entwickeln. 1894 wurde daher eine spezielle **Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker** erlassen und Lehrstühle für Lebensmittelchemie errichtet.

In diesem ersten deutschen Lebensmittelgesetz wurden auch die rechtlichen Voraussetzungen zum Erlass von Verordnungen geschaffen, um bestimmte Lebensmittel in ihrer Zusammensetzung definieren zu können. Es entstanden besondere Regelungen für einzelne Produkte wie z. B. für Bier, Wein und Milcherzeugnisse. Mit dieser Handhabung wurde der Grundstein dafür gelegt, dass durch die Einführung verschiedener Gesetze und einer Fülle von Verordnungen das Lebensmittelrecht im Laufe der weiteren Entwicklung sehr unübersichtlich geworden ist. Diese Zersplitterung wurde durch die Schaffung von Leitsätzen und anderen Regelungen weiter verschärft. Erst in der weiteren Entwicklung des gemeinsamen **Lebensmittelrechts** der Europäischen Union wurde dieser Trend unterbrochen und für Transparenz bei gleichbleibendem Verbraucherschutz gesorgt.

Das alte Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 wurde am 14. Juni 1927 durch ein neues, umfassenderes **Lebensmittelgesetz** ersetzt. Das vom Deutschen Bundestag am 06. November 1958 verabschiedete Gesetz zur Änderung und Ergänzung des Lebensmittelgesetzes brachte wesentliche Änderungen mit sich. Es definierte zum ersten Mal den Begriff der „**Fremdstoffe**“, auf die das Verbotprinzip mit Erlaubnisvorbehalt angewandt wurde. Fremde Stoffe im Sinne dieses Gesetzes waren „Stoffe, die nach § 1 zu Lebensmitteln werden und keinen Gehalt an verdaulichen Kohlenhydraten, verdaulichen Fetten, verdaulichem Eiweiß oder keinen natürlichen Gehalt an Vitaminen, Provitaminen, Geruchs- oder Geschmacksstoffen haben oder bei denen ein solcher Gehalt nicht dafür maßgebend ist, dass sie als Lebensmittel verwendet werden“.

Diese grundsätzlich verbotenen Fremdstoffe konnten unter bestimmten Bedingungen in Spezialverordnungen, beispielsweise einer Konservierungsstoff- oder Farbstoff-Verordnung, ausdrücklich zugelassen werden. Diese Zulassung erfolgte jedoch nur für spezielle Lebensmittel und mit einer mengenmäßigen Höchstbegrenzung und in der Regel unter Kenntlichmachungsaufgaben wie beispielsweise dem Hinweis „mit Farbstoff“ zusammen mit der handelsüblichen Bezeichnung des Lebensmittels. Um gleichzeitig der schnellen Entwicklung des Lebensmittelwesens Rechnung zu tragen, auch unter Berücksichtigung des internationalen Warenaustausches, fasste der Bundestag gleichzeitig den Beschluss, dass an einer Gesamtreform des Lebensmittelrechts, einschließlich der einschlägigen Spezialgesetze, beschleunigt gearbeitet werden sollte.

Dieses neue Lebensmittelgesetz wurde am 20. August 1974 als **Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-Gesetz (LMBG)** verkündet. Hier wurde – der internationalen Entwicklung folgend – der Fremdstoffbegriff durch den neuen Begriff „Zusatzstoff“ (engl. food additive) abgelöst. Ferner wurde sein Anwendungsbereich erweitert und umfasste in seinen Folgever-

ordnungen neben Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen nun auch kosmetische Mittel und Bedarfsgegenstände. Das LMBG war jahrelang das Dachgesetz des deutschen Lebensmittelrechts.

Der schnelle Fortschritt in der Lebensmittelproduktion sowie einige tiefgreifende Skandale (z. B. der sog. BSE-Skandal) zeigten jedoch, dass eine weitere Anpassung des Lebensmittelrechts notwendig war, bei der auch die **Futtermittel** mit einbezogen werden mussten. Ziel war es, die gesamte Kette der Lebensmittelherstellung, also „vom Acker zum Teller“ („from farm to fork“), in einem Dachgesetz zu erfassen.

Dies erfolgte mit dem **Gesetz zur Neuordnung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts** vom 1. September 2005. Dieses Gesetz beinhaltet in Artikel 1 das **Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB)**, das derzeit gültige Dachgesetz.

25.2 Das europäische Lebensmittelrecht und sein Einfluss auf die deutsche Gesetzgebung

Nach § 189 des EWG-Vertrages unterliegen alle Mitgliedsstaaten, also auch Deutschland, den Verordnungen und Richtlinien des Rates sowie den Verordnungen und Entscheidungen der Kommission der Europäischen Union. **Europäische Verordnungen** haben allgemeine Geltung in allen Ländern der Europäischen Union, während **Richtlinien** nur hinsichtlich des Inhaltes für die Mitgliedsstaaten verbindlich sind und durch nationale Gesetze oder Verordnungen umgesetzt werden müssen. Diese Harmonisierung des europäischen Lebensmittelrechts entspricht den Artikeln 30 und 31 der EWG-Verträge, nach denen „mengenmäßige Einfuhrbeschränkungen“ sowie alle Maßnahmen gleicher Wirkung zwischen den Mitgliedsstaaten verboten sind. Da nach Auffassung des Europäischen Gerichtshofes einzelstaatliche lebensmittelrechtliche Bestimmungen den freien Warenverkehr behindern können, kommt künftig den europäischen Verordnungen und Richtlinien und der Rechtsprechung des Europäischen Gerichtshofes besondere Bedeutung zu.

Für das deutsche und europäische Lebensmittelrecht ist das Urteil des Europäischen Gerichtshofes vom 20. Februar 1979 bezüglich „**Cassis de Dijon**“ besonders wichtig geworden, da neue Grundsätze aufgestellt wurden, die auch durch entsprechende Folgeurteile und insbesondere durch das „**Bier-Urteil**“ untermauert worden sind. Diese Urteile besagen ausdrücklich, dass in allen EU-Ländern ein Produkt immer dann zulässig ist, wenn es der Rechtssituation eines EU-Ursprungslandes entspricht. Allerdings muss der Verbraucher im Importland über die Art des Erzeugnisses entsprechend informiert werden, die ergänzende Bezeichnung darf aber nicht diskriminierend sein. Bei der Bezeichnung dürfen keine Probleme auftreten, wenn es sich um eine nationale Spezialität handelt. Werden jedoch bei gleicher Bezeichnung die Produkte nach unterschiedlichen Rezepturen hergestellt, sollte der Verbraucher über die wahre Natur des Produktes deutlich aufgeklärt werden.

25.3 Der freie Warenverkehr in der Europäischen Union

Zur Erleichterung des freien Warenverkehrs hatte die Kommission in den 1960er Jahren vorgesehen, vertikale Produkt-Richtlinien (s. a. ► Abschn. 25.15) zu erlassen, in denen sehr detailliert die Rezeptur der Erzeugnisse vorgeschrieben werden sollte, z. B. in der Richtlinie 2001/113/EG über Konfitüren und ähnliche Erzeugnisse. Dieses Prinzip hat sich jedoch nicht bewährt. Zudem waren nach Erweiterung der Europäischen Union die Rezepturen in den Ländern zu verschieden, um harmonisiert werden zu können. Daher verzichtete die Kommission darauf,

weiterhin vertikale Produkt-Richtlinien zu erlassen und konzentrierte sich mehr auf horizontale Bereiche, wie z. B. den **Schutz der öffentlichen Gesundheit**, die klare **Kennzeichnung der Lebensmittel** sowie eine effiziente **amtliche Lebensmittelüberwachung**.

25.4 Die europäische Basis-Verordnung zum Lebensmittelrecht

Im **Weißbuch zur Lebensmittelsicherheit** im Jahr 2000 bekannte sich die Kommission zur Abschaffung der Flut von Rechtsvorschriften und zu einem hohen Stellenwert des Verbraucherschutzes, der Transparenz und einer erleichterten Information für Verbraucher und Wirtschaft. Es sollte ein einheitliches Konzept „vom Acker zum Teller“ geschaffen werden. Dazu bedurfte es einer grundlegenden Überarbeitung des Lebensmittelrechts.

Im Januar 2002 wurde die **Verordnung (EG) Nr. 178/2002**, die sog. **Basis-Verordnung** erlassen. Mit dieser Verordnung, die verbindlich in allen Mitgliedsstaaten seit dem 1. Januar 2005 gilt, werden die allgemeinen Grundsätze und Erfordernisse im Umgang mit Lebens- und Futtermitteln festgelegt. Dabei steht ein einheitlich hohes Gesundheitsschutzniveau im Vordergrund.

In der Basis-Verordnung werden folgende Ziele für das Lebensmittel- und Futtermittelrecht in der Gemeinschaft festgeschrieben und in entsprechenden Artikeln formuliert:

- Reibungsloses Funktionieren des Binnenmarktes für Lebensmittel und Futtermittel
- Einheitliche Begriffsbestimmungen, darunter erstmalig auch eine Definition für Lebensmittel
- Bewertung von Lebensmittelfragen durch Risikoanalysen auf der Grundlage des aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstandes
- Anwendung des Vorsorgeprinzips bei unzureichender wissenschaftlicher Kenntnis
- Schutz des Verbrauchers vor Täuschung
- Anspruch des Verbrauchers auf präzise Informationen
- Rückverfolgbarkeit bei Lebens- und Futtermitteln
- Hauptverantwortung von Lebensmittel- und Futtermittelunternehmern
- Verantwortung der Behörden der Mitgliedsstaaten zur Durchsetzung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts

Darüber hinaus wird die Schaffung einer **Europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA – European Food Safety Authority)** vorgegeben, die 2002 gegründet wurde und ihren Sitz in Parma hat. Die Hauptaufgaben der EFSA bestehen in der unabhängigen wissenschaftlichen Beratung und in der Durchführung von Risikobewertungen u. a. auf den Gebieten der Lebensmittel- und Futtermittelsicherheit. Vollzugsaufgaben sollen dagegen nicht wahrgenommen werden. Damit ist eine eindeutige Trennung zwischen Risikobewertung und Risikomanagement festgelegt.

Nicht zuletzt wurde in der Gemeinschaft ein Schnellwarnsystem für die Meldung eines von Lebensmitteln oder Futtermitteln ausgehenden Risikos für die menschliche Gesundheit eingerichtet, um schnellstmöglich auf eventuelle Gefahren reagieren zu können.

25.5 Einfluss des europäischen Rechts auf die nationale Gesetzgebung

Durch die Neuordnung des europäischen Lebensmittelrechts, dessen Kernvorschrift die Basis-Verordnung ist, waren die Mitgliedsstaaten verpflichtet ihre nationalen Vorschriften anzupassen.

Dies erfolgte in Deutschland mit dem am 7. September 2005 in Kraft getretenen Gesetz zur Neuordnung des Lebensmittel- und des Futtermittelrechts. Damit ist die begonnene **Neuordnung des Lebensmittel- und des Futtermittelrechts** auf nationaler Ebene komplettiert worden. Zentraler Punkt des Neuordnungsgesetzes ist das in Artikel 1 enthaltene **Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch, LFGB)**, das das zuvor geltende Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) abgelöst hat.

Seitdem sind für die Lebensmittel- und Futtermittelunternehmer mit der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 und dem Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) zwei parallel geltende Dachregelungen von Bedeutung, die ineinander greifen, sich ergänzen und die grundlegenden Vorgaben des Lebensmittelrechts enthalten. Die Rechtsunterworfenen müssen danach beide Regelungswerke nebeneinander berücksichtigen, um den vollen Geltungsumfang der lebensmittel- und futtermittelrechtlichen Grundanforderungen zu erfassen. Zentrale Vorschriften der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 in Bezug auf Lebensmittel sind vor allem Art. 10 (Information der Öffentlichkeit), Art. 14 (Anforderungen an die Lebensmittelsicherheit), Art. 17 (Zuständigkeiten/Verantwortlichkeiten), Art. 18 (Rückverfolgbarkeit), und Art. 19 (Rücknahme/Rückruf/Meldepflichten). Ergänzend sind die **Leitlinien des Ständigen Ausschusses für die Lebensmittelkette und Tiergesundheit** für die Anwendung der Artikel 11, 12, 16, 17, 19 und 20 der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 zu berücksichtigen. Diese sollen dazu dienen, „allen an der Lebensmittelherstellungskette Beteiligten die Aussagen der Verordnung näher zu bringen, damit sie vorschriftsmäßig und einheitlich angewendet werden können“. In diesem Zusammenhang ist allerdings darauf hinzuweisen, dass die Leitlinien rechtlich nicht verbindlich sind, aber in der Praxis de facto Bedeutung haben.

Das LFGB passt das nationale Lebensmittel- und Futtermittelrecht an die Vorgaben der unmittelbar geltenden Verordnung (EG) Nr. 178/2002 an und ergänzt diese. Diese Verzahnung wird besondere Anforderungen an den praktischen Umgang mit den neuen Dachregelungen des Lebensmittel- und des Futtermittelrechts stellen. In Orientierung an dem einheitlichen Regelungsansatz der Basis-Verordnung „Vom Acker zum Teller“ wird erstmals ein gemeinsames Dachgesetz für Lebensmittel und Futtermittel auf nationaler Ebene geschaffen. Ob das LFGB angesichts seiner Komplexität und seiner Vielzahl von Verordnungsermächtigungen wirklich dem eigenen Regelungsziel einer besseren Handhabbarkeit und einer höheren Transparenz gerecht wird, darf bezweifelt werden.

25.6 Das Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch

Mit dem am 7. September 2005 in Kraft getretenen Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) wurde erstmals ein gemeinsames Dachgesetz für Lebensmittel und Futtermittel auf nationaler Ebene geschaffen.

Von seinem Anwendungsbereich erfasst das LFGB Lebensmittel, einschließlich der Lebensmittelzusatzstoffe, Futtermittel, kosmetische Mittel und Bedarfsgegenstände. Lediglich die noch vom LMBG erfassten Tabakerzeugnisse sind aus dem Anwendungsbereich entfallen und werden jetzt im Tabakgesetz geregelt.

Strukturell gliedert sich das LFGB in elf unterschiedliche Abschnitte, die folgenden Inhalt haben:

- Abschnitt 1 Allgemeine Bestimmungen (§§ 1–4)
- Abschnitt 2 Verkehr mit Lebensmitteln (§§ 5–16)
- Abschnitt 3 Verkehr mit Futtermitteln (§§ 17–25)
- Abschnitt 4 Verkehr mit kosmetischen Mitteln (§§ 26–29)

- Abschnitt 5 Verkehr mit sonstigen Bedarfsgegenständen (§§ 30–33)
- Abschnitt 6 Gemeinsame Vorschriften für alle Erzeugnisse (§§ 34–37)
- Abschnitt 7 Überwachung (§§ 38–49a)
- Abschnitt 8 Monitoring (§§ 50–52)
- Abschnitt 9 Verbringen in das und aus dem Inland (§§ 53–57)
- Abschnitt 10 Straf- und Bußgeldvorschriften (§§ 58–62)
- Abschnitt 11 Schlussbestimmungen (§§ 63–75)

Zweck des LFGB (§ 1 LFGB) ist in erster Linie bei **Lebensmitteln** (sowie Futtermitteln, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen) die **Sicherstellung des Gesundheitsschutzes** durch Vorbeugung und Gefahrenabwehr, der **Täuschungsschutz** und die **Unterrichtung** der Wirtschaftsbeteiligten, der Verbraucher und der Verwender von Futtermitteln. Außerdem dient das Gesetz zur Umsetzung und Durchführung der europäischen Rechtsnormen auf diesem Gebiet.

Demzufolge sind zahlreiche Verbote zum Schutz der Gesundheit formuliert, so beispielsweise das Verbot Lebensmittel für andere derart herzustellen oder zu behandeln, dass ihr Verzehr gesundheitsschädlich ist (§ 5 LFGB). Des Weiteren sind das Verbot mit Erlaubnisvorbehalt für Lebensmittelzusatzstoffe (§ 6 LFGB) und das Bestrahlungsverbot (§ 8 LFGB) verankert. Das LFGB enthält darüber hinaus Vorschriften zum Schutz vor Täuschung (§ 11 LFGB) und das Verbot der krankheitsbezogenen Werbung bei Lebensmitteln (§ 12 LFGB).

Im Hinblick auf den Verkehr mit sonstigen Bedarfsgegenständen wurde neben Verboten zum Schutz der Gesundheit (§ 30 LFGB) ein Verbot irreführender Bezeichnung und Aufmachung von Bedarfsgegenständen (§ 33 LFGB) neu in das LFGB integriert.

Von besonderer Bedeutung ist ferner der neue § 40 LFGB, der die aktive Information der Öffentlichkeit durch die Behörden erstmals in einer bundesweit einheitlichen Regelung zum Gegenstand hat. § 40 LFGB gibt den zuständigen Behörden das Recht, die Öffentlichkeit über bestimmte, näher umschriebene Sachverhalte im Zusammenhang mit Lebens- und Futtermitteln auch unter Nennung von Hersteller- und Produktnamen zu informieren.

Als Konsequenz aus einem weiteren Dioxinskandal wurde mit § 40 1a LFGB eine weitere aktive Informationspflicht der Behörden eingeführt, Verbraucher über Grenzwertüberschreitungen sowie erhebliche, näher bezeichnete Rechtsverstöße zu informieren. § 40 Abs. 1a LFGB bildete die Grundlage für die Errichtung zahlreicher neuer Internetportale auf der Ebene der Bundesländer und stand daher im Mittelpunkt der öffentlichen Berichterstattung.

§ 40 Abs. 1a LFGB stand schon im Gesetzgebungsverfahren der Kritik der Lebensmittelwirtschaft gegenüber und alsbald mehrten sich auch die Bedenken der Gerichte und Bundesländer. Zudem wurden von Obergerichtspräsidenten erhebliche verfassungsrechtliche Zweifel formuliert. Es besteht somit eindeutig Korrekturbedarf im Hinblick auf die Vorschrift des § 40 Abs. 1a LFGB. Bis dahin wird der Vollzug dieser Vorschrift in den Bundesländern ausgesetzt.

Das LFGB regelt die Lebensmittelbeschaffenheit nicht in allen Einzelheiten. Es ist vielmehr wie seine Vorgänger ein Dach- oder Rahmengesetz, welches durch weitere Rechtsvorschriften ergänzt und ausgeführt wird.

25.7 Lebensmittelkennzeichnung

Die **Lebensmittelkennzeichnung**, die seit 1979 europaweit einheitlich geregelt ist, ist das wichtigste Instrument für Verbraucher, um sich über Identität, Zusammensetzung, Haltbarkeit und Zubereitung von verpackten Lebensmitteln zu informieren. Waren die Vorschriften jahrelang

in der Etikettierungsrichtlinie (Richtlinie 2000/13/EG) und der darauf beruhenden nationalen **Lebensmittel-Kennzeichnungsverordnung (LMKV)** verankert, so gilt seit Dezember 2014 europaweit die Verordnung (EU) 1169/2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel, kurz **Lebensmittelinformations-Verordnung (LMIV)**. Die Kennzeichnungselemente sind gut sichtbar, in einer leicht verständlichen, hierzulande in der Regel deutschen Sprache und unverwischbar auf nahezu allen Lebensmitteln anzubringen. Mit der LMIV wird für zahlreiche Angaben eine **Mindestschriftgröße** eingeführt.

- Die **Bezeichnung des Lebensmittels** ist entweder eine in Rechtsvorschriften festgelegte Bezeichnung, die verwendet werden muss, wie z. B. „Konfitüre extra“ oder „Milchschokolade“ oder eine verkehrsbliche Bezeichnung. Falls es auch diese nicht gibt, muss eine Beschreibung des Lebensmittels wie „Rote Grütze“ oder „Pizza mit Pilzen und Schinken“ erfolgen. Schon aus der Bezeichnung sollen die Verbraucher erkennen, um welches Lebensmittel es sich handelt. Phantasiebezeichnungen sind daher nicht ausreichend.
- Mit dem **Verzeichnis der Zutaten** werden die Verbraucher über die zur Herstellung des Lebensmittels verwendeten Zutaten informiert. Die Angabe der Zutaten erfolgt in absteigender Reihenfolge nach dem Gewicht der Zutaten bei der Verarbeitung. Es wird ausdrücklich hervorgehoben, dass auch Zusatzstoffe, Enzyme und Aromen zu den Zutaten gehören, jedoch sind vom Gesetzgeber diesbezüglich Ausnahmen bei der Kennzeichnung vorgesehen. Auch Rückstände gelten nicht als Zutaten.
- Die Verpflichtung zur **Angabe allergener Zutaten**, die erst zum 25. November 2005 eingeführt worden ist, soll Verbrauchern, bei denen eine **Lebensmittelallergie** festgestellt wurde, eine gezielte Kaufentscheidung ermöglichen. Die Kennzeichnungsverpflichtung betrifft Rohstoffe, die allergische oder andere Unverträglichkeitsreaktionen auslösen können und daraus hergestellte Erzeugnisse: glutenhaltiges Getreide, Krebstiere, Eier, Fisch, Erdnüsse, Soja, Milch, Nüsse, Sellerie, Senf, Senfsamen und Schwefeldioxid und Sulfite ab einer Konzentration von 10 mg pro kg oder l. Dabei müssen die Zutaten so bezeichnet werden, dass die betroffenen Allergiker das allergene Potential leicht erkennen können. Darüber hinaus müssen potentielle allergene Zutaten besonders im Zutatenverzeichnis durch Schriftart, -größe oder -farbe hervorgehoben werden, um betroffenen Verbrauchern das Erkennen zu erleichtern.
- Mit der **Mengenkennzeichnung (QUID – quantitative ingredient declaration)** bestimmter wertgebender oder charakteristischer Zutaten soll die Vergleichbarkeit ähnlicher Lebensmittel sichergestellt werden. Die Mengenkennzeichnung erfolgt in der Regel durch Prozentangaben in der Bezeichnung des Lebensmittels oder im Zutatenverzeichnis. Bei Gemüsesuppe wird beispielsweise der Gemüsegehalt angegeben oder bei Fleischerzeugnissen der Fleischanteil.
- **Nettofüllmenge des Lebensmittels** beschreibt die in einer Verpackung enthaltene Menge und wird in Litern, Zentilitern, Millilitern, Kilogramm oder Gramm ausgedrückt, je nachdem, ob es sich um flüssige oder feste Lebensmittel handelt.
- Das **Mindesthaltbarkeitsdatum (MHD)** ist das Datum, bis zu dem das Lebensmittel unter angemessenen Aufbewahrungsbedingungen seine spezifischen Eigenschaften behält. Die Hersteller garantieren, dass das Lebensmittel mindestens bis zu diesem Zeitpunkt haltbar ist. In der Regel sind die meisten Lebensmittel jedoch über dieses Datum hinaus auch noch zum Verzehr geeignet. Anders das **Verbrauchsdatum**, das bei leicht verderblichen Lebensmitteln wie Hackfleisch anzubringen ist. Diese Lebensmittel dürfen nach Ablauf des Verbrauchsdatums nicht mehr verkauft und sollten auch nicht mehr verzehrt werden.

- **Name oder Firma und Anschrift des verantwortlichen Lebensmittelunternehmers.** Durch diese Angabe ist gewährleistet, dass den Verbrauchern und der Lebensmittelüberwachung ein für das Lebensmittel verantwortlicher Lebensmittelunternehmer für Fragen, Beschwerden oder sonstige Auskünfte zur Verfügung steht. Dabei können in der Regel die Angaben von Straße und Hausnummer entfallen, wenn der Adressat ohne weitere Nachforschungen ausfindig gemacht werden kann. Das Ankommen der Post bei üblicher Zustellung ist dabei Voraussetzung.
- **Nährwertdeklaration.** Mit der neuen LMIV wird ab Dezember 2016 die Pflicht zur Nährwertkennzeichnung verpackter Lebensmittel eingeführt. Dabei sind der Brennwert sowie die wichtigsten Nährstoffe, die so genannten „big 7“ (Energie, Fett, davon gesättigte Fettsäuren, Kohlenhydrate, davon Zucker, Eiweiß, Salz), in einer Nährwerttabelle anzugeben.
- **Herkunftskennzeichnung.** Die Angabe des Ursprungslands bzw. Herkunftsorts von frischem, gekühltem oder gefrorenem Schweine-, Schaf-, Ziegen- und Geflügelfleisch ist nur ein erster Schritt beim Thema Herkunftskennzeichnung. Weiterhin wird die verpflichtende Herkunftsangabe bei so genannten primären Zutaten, bei Milch sowie Fleisch und Milch als Zutat diskutiert. Hier ist die Kommission zu einer Folgenabschätzung verpflichtet. In der Praxis dürfte sich jedoch die Frage der Machbarkeit einer solchen Kennzeichnung insbesondere bei verarbeiteten und zusammengesetzten Produkten stellen.

Neben den aufgeführten Kennzeichnungselementen sind darüber hinaus gegebenenfalls besondere Anweisungen zur Aufbewahrung oder Anweisungen für die Verwendung/Gebrauchsanweisungen zu machen. Des Weiteren ist bei alkoholischen Getränken mit einem Alkoholgehalt von mehr als 1,2 Volumenprozent der Alkoholgehalt anzugeben.

Neben den Vorschriften in der LMIV finden sich weitere Vorschriften zur Kennzeichnung beispielsweise in der **Los-Kennzeichnungsverordnung** oder in verschiedensten Produktregelungen, z. B. der Konfitüren-Verordnung.

25.8 Lebensmittelzusatzstoffe, Aromen, Enzyme

Die lebensmittelrechtlichen Vorschriften zu Lebensmittelzusatzstoffen, Aromen und Enzymen wurden 2008 aktualisiert und grundlegend überarbeitet.

25.8.1 Zusatzstoffe

In der **Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 über Lebensmittelzusatzstoffe** werden die bestehenden Regelungen zu Zusatzstoffen zusammengefasst. Die Verordnung erfasst jedoch nur die Zusatzstoffe, die zu **technologischen Zwecken** verwendet werden, beispielsweise Emulgatoren, Farbstoffe oder Konservierungsstoffe, nicht jedoch Stoffe, die zu Ernährungszwecken zugesetzt werden.

Als **Zusatzstoffe** werden Stoffe bezeichnet, die in der Regel weder selbst als Lebensmittel verzehrt noch als charakteristische Zutat eines Lebensmittels verwendet werden und die einem Lebensmittel aus technologischen Gründen beim Herstellen oder Behandeln zugesetzt werden, wodurch sie selbst oder ihre Abbau- oder Reaktionsprodukte mittelbar oder unmittelbar zu einem Bestandteil des Lebensmittels werden oder werden können (s. ► Kap. 10).

Zusatzstoffe sind rechtlich klar geregelt. In Europa gilt einheitlich das **Verbotsprinzip mit Erlaubnisvorbehalt**, d. h. Zusatzstoffe sind grundsätzlich verboten, es sei denn, ihre Verwendung wird ausdrücklich erlaubt. Dies setzt voraus, dass ein Zusatzstoff als gesundheitlich unbedenklich eingestuft wird, seine technologische Notwendigkeit begründet werden kann und der Verbraucher durch die Verwendung des Zusatzstoffes nicht getäuscht wird. Die Zulassungen sind in den meisten Fällen auf bestimmte Lebensmittel beschränkt. Zudem werden vielfach Höchstmengen vorgeschrieben.

Zusatzstoffe gelten als Zutaten und sind in der Regel im Zutatenverzeichnis unter Angabe des Klassennamens, der den Anwendungsgrund nennt, gefolgt von ihrer E-Nummer oder der spezifischen Bezeichnung aufgeführt.

25.8.2 Aromen

Mit der **Verordnung (EG) Nr. 1334/2008** über **Aromen** und **bestimmte Lebensmittel mit Aromaeigenschaften** wurde die Aromengesetzgebung grundlegend überarbeitet und aktualisiert.

Gemäß der allgemeinen Definition sind **Aromen** Erzeugnisse, die Lebensmitteln zugesetzt werden, um einen bestimmten Geruch und/oder Geschmack zu verleihen, zu intensivieren oder zu verändern. Die jahrelang übliche Dreiteilung in **natürliche**, **naturidentische** und **künstliche Aromastoffe** erfolgt nicht mehr. Man spricht von Aromen, die unter definierten Umständen als „natürlich“ ausgelobt werden können.

Ähnlich wie Zusatzstoffe müssen Aromastoffe nun auch zugelassen werden. Zugelassene Aromastoffe sind mit ihren Verwendungsbedingungen in der Unionsliste im Anhang der Verordnung (EG) Nr. 1334/2008 aufgeführt. Auch thermisch gewonnene Reaktionsaromen, Aromavorstufen und Aromaextrakte, sofern sie aus „Nicht-Lebensmitteln“ gewonnen werden, bedürfen einer Zulassung in der Unionsliste.

Aromen sind Zutaten und werden dementsprechend im Zutatenverzeichnis mit der Bezeichnung „Aroma“, einer genaueren Bezeichnung oder einer Beschreibung aufgeführt. Die Kennzeichnungsanforderungen hinsichtlich der Auslobung natürlicher Aromen wurden verschärft.

25.8.3 Enzyme

Lebensmittelenzyme waren bislang in den Mitgliedsstaaten ganz unterschiedlich geregelt. In Deutschland wurden sie als Zusatzstoffe, die keiner Zulassung bedurften, angesehen. Mit der **Verordnung (EG) Nr. 1332/2008** über Lebensmittelenzyme werden diese europaweit einheitlich geregelt. Die neue Enzymverordnung erfasst nur Enzyme, die zu technologischen Zwecken verwendet werden, nicht jedoch solche, die Ernährungszwecken oder der Verdauungsförderung dienen.

Für Lebensmittelenzyme wird ein grundsätzliches **Verwendungsverbot mit Erlaubnisvorbehalt** eingeführt, d. h. Enzyme dürfen nur verwendet werden, wenn sie ausdrücklich zugelassen sind. Dies erfolgt durch die Aufnahme in eine Unionsliste, aus der auch Verwendungsbedingungen und gegebenenfalls Einschränkungen ersichtlich sind. Die Erarbeitung dieser Unionsliste wird jedoch vermutlich nicht vor dem Jahr 2020 abgeschlossen sein. Bis dahin gelten die nationalen Zulassungsbestimmungen.

Enzyme, die eine technologische Wirkung haben, werden im Zutatenverzeichnis unter Angabe der Funktionsklasse aufgeführt (s. ► Kap. 5).

25.9 Rückstände und Kontaminanten

Lebensmittel können unabhängig von ihrer Erzeugung (z. B. konventionelle oder ökologische Landwirtschaft) verschiedene unerwünschte Stoffe enthalten. Grundsätzlich wird dabei zwischen Rückständen und Kontaminanten unterschieden.

Unter **Rückständen** werden Reste von Stoffen verstanden, die während der Produktion pflanzlicher oder tierischer Lebensmittel oder während deren Lagerung bewusst und zielgerichtet eingesetzt werden (s. ► Kap. 12). Dazu gehören beispielsweise **Pflanzenschutzmittel** oder **Tierarzneimittel**. Werden diese Stoffe oder deren Umwandlungsprodukte bis zur Ernte oder während der Lebenszeit der Tiere bzw. bis zum Verzehr des Lebensmittels nicht vollständig abgebaut oder ausgeschieden, können sie als Rückstände im Lebensmittel auftreten.

Kontaminanten sind Stoffe, die nicht bewusst eingesetzt werden, sondern unabsichtlich in das Lebensmittel gelangen (s. ► Kap. 11). Kontaminanten können aus der Umwelt (Luft, Wasser, Boden) stammen (z. B. Dioxine, Schwermetalle) oder während des Herstellungsprozesses in das Lebensmittel gelangen (z. B. aus technischen Geräten) oder auch bei der Verarbeitung im Lebensmittel direkt entstehen (z. B. Acrylamid).

Rückstände und Kontaminanten sind in Lebensmitteln grundsätzlich unerwünscht, in vielen Fällen jedoch nicht völlig zu vermeiden. Um den Verbraucher bestmöglich vor diesen Stoffen zu schützen, ist es eine grundsätzliche Forderung des gesundheitlichen Verbraucherschutzes, Rückstände und Kontaminanten soweit wie möglich zu minimieren. Der Gesetzgeber hat für viele Rückstände und Kontaminanten Höchstwerte festgelegt, um verbindliche Regelungen über die Belastung von Lebensmitteln mit diesen Stoffen zu schaffen. Lebensmittel, bei denen diese Höchstmengen überschritten werden, dürfen nicht in Verkehr gebracht werden.

25.10 Gentechnisch veränderte Lebensmittel

Mit der Verordnung über **gentechnisch veränderte Lebensmittel** und **Futtermittel** und der Verordnung über die **Rückverfolgbarkeit** und **Kennzeichnung von gentechnisch veränderten Organismen (GVO)** und daraus hergestellten Lebensmitteln und Futtermitteln wurden die gemeinschaftsrechtlichen Rahmenbedingen zur Zulassung, Kennzeichnung und Rückverfolgbarkeit von gentechnisch veränderten Lebensmitteln und Futtermitteln neu gefasst (s. ► Abschn. 1.7.5).

Sämtliche gentechnisch veränderten Lebensmittel, die unter den Geltungsbereich der Verordnung fallen, müssen vor ihrer Vermarktung ein einheitliches Zulassungsverfahren durchlaufen. Auch hier gilt das Verbotprinzip mit Erlaubnisvorbehalt. Die Zulassungen sind auf 10 Jahre befristet.

Zudem wurde mit dem neuen Gemeinschaftsrecht der Kennzeichnungsumfang deutlich ausgeweitet. Von Bedeutung ist dabei der Wechsel von der **Produktkennzeichnung**, die auf einem **analytischen Nachweis** gentechnisch veränderter Bestandteile in der Lebensmittelzutat basierte, hin zum **Herkunftsnachweis**, d. h. zu einer **Kennzeichnung sämtlicher Zutaten**, die auf einen gentechnisch veränderten Organismus zurückgehen, völlig unabhängig von der Möglichkeit eines analytischen Nachweises. Die Herkunftskennzeichnung führt zu einer Zutatenskennzeichnung bis in die höchsten Verarbeitungsstufen hinein, ohne dass hier eine gentechnische Veränderung der Zutat im eigentlichen Sinne feststellbar ist (z. B. raffinierte Öle, Lecithin, Glucosesirup und daraus hergestellte Vitamine). Dieser gravierende Systemwechsel hat Auswirkungen auf die Kontrollmöglichkeiten und bedingt insbesondere erhebliche organisato-

rische und finanzielle Konsequenzen für Art und Umfang der Qualitätssicherungsmaßnahmen in den Unternehmen.

Für in der EU nicht zugelassene GVO besteht derzeit ein absolutes Verkehrsverbot mit der Folge, dass im Hinblick auf eventuelle Verunreinigungen eine Nulltoleranz gilt. Dadurch führt jeder noch so geringe Spurennachweis eines nicht zugelassenen GVO in Lebensmitteln zur Nichtverkehrsfähigkeit der betroffenen Charge. Bedingt durch einen weltweiten Handel lassen sich derartige Vermischungen nicht völlig ausschließen. Es besteht daher die Forderung nach einem Schwellenwert.

Auf nationaler Ebene ist die Werbeaussage „ohne Gentechnik“ unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Da die Verwendbarkeit jedoch erheblich eingeschränkt ist, spielt die Werbeaussage in der Praxis nur eine geringe Rolle.

25.11 Novel foods

Als **neuartige Lebensmittel** (novel foods) (s. ► Abschn. 1.7.4) gelten Lebensmittel, die vor dem 15. Mai 1997 in der EU nicht in nennenswertem Umfang verzehrt wurden. Diese Lebensmittel werden vor ihrem Inverkehrbringen in der Europäischen Union einem Genehmigungs- bzw. Notifizierungsverfahren unterworfen, das eine Sicherheitsbewertung der betreffenden Lebensmittel beinhaltet. Nur ausdrücklich genehmigte oder notifizierte neuartige Lebensmittel bzw. Lebensmittelzutaten sind in der EU verkehrsfähig, d. h. dürfen vermarktet werden. Damit sollen ein einheitliches Verbraucherschutzniveau bei sämtlichen neuartigen Lebensmitteln sichergestellt und Wettbewerbsverzerrungen im Handel mit diesen Lebensmitteln in der Europäischen Union vermieden werden.

25.12 Lebensmittelhygiene

Die Gewährleistung der **Lebensmittelhygiene** ist ein wichtiger Teilaspekt der Lebensmittelsicherheit. Es ist die gesetzliche Pflicht aller, die gewerblich Umgang mit Lebensmitteln haben, in ihrem Einflussbereich für die Lebensmittelsicherheit zu sorgen. Auf allen Stufen der Lebensmittelherstellung und -verarbeitung, industriell oder handwerklich, im Lebensmittelhandel und in Verpflegungseinrichtungen – bis zum kleinsten Kiosk – sind die Betreiber dafür verantwortlich, dass hygienisch einwandfrei gearbeitet und die Lebensmittelsicherheit gewährleistet wird.

Seit dem Erlass der **EU-Hygieneverordnungen für Lebensmittel** ist gemeinschaftsweit der Ansatz der Durchgängigkeit der Lebensmittelhygiene realisiert. Hygiene muss von der Erzeugung der Rohstoffe für Lebensmittel bis zur Abgabe an Endverbraucher herrschen („from farm to fork“). Die Einzelmaßnahmen der Lebensmittelhygiene sind dabei sehr vielfältig und umfassen Maßnahmen zum Schutz vor Mikroorganismen, Kontamination und Wachstum von Krankheitserregern, vor Belastungen mit chemischen oder biologischen Rückständen oder Fremdkörpern. In den Vorschriften sind zudem die **Registrierungs-** bzw. **Zulassungspflicht** der einzelnen Betriebe verankert.

Betriebe sind verpflichtet, durch Einhaltung einer angemessenen, spezifischen „**Guten Hygienepaxis**“, d. h. durch geeignete Prozess-, Personal- und Produkthygiene, für die Abwehr aller nachteiligen Einflüsse und die Minimierung potentieller Risiken zu sorgen. Zudem werden individuell ermittelte, präventive Eigenkontrollmaßnahmen nach den anerkannten HACCP-Grundsätzen gefordert.

25.13 Nahrungsergänzungsmittel, functional foods

Nahrungsergänzungsmittel (NEM, s. ► Abschn. 1.7.2) sind dazu bestimmt, die allgemeine Ernährung zu ergänzen. Sie stellen ein Konzentrat von Vitaminen, Mineralstoffen oder sonstigen Stoffen mit ernährungsspezifischer oder physiologischer Wirkung dar und werden in dosierter Form in den Verkehr gebracht. Nahrungsergänzungsmittel sind Lebensmittel. Daher gelten die allgemeinen Vorschriften des Lebensmittelrechts. Darüber hinaus regelt die **Verordnung über Nahrungsergänzungsmittel** u. a. die Zusammensetzung, Kennzeichnung und Anzeigepflicht von Nahrungsergänzungsmitteln.

Die Bezeichnung **functional foods** (s. ► Abschn. 1.7.1) wird für Lebensmittel verwendet, die einen gesundheitlichen Zusatznutzen für den Verbraucher aufweisen, der über die reine Sättigung, die Zufuhr von Nährstoffen und die Befriedigung von Genuss und Geschmack hinausgeht. Für diese funktionellen Lebensmittel gibt es in Deutschland und in der EU zwar keine lebensmittelrechtliche Definition, sie befinden sich dennoch nicht im rechtsfreien Raum. Für funktionelle Lebensmittel gelten die allgemeinen lebensmittelrechtlichen Bestimmungen. So darf die Auslobung des funktionellen Zusatznutzens den Verbraucher nicht täuschen und muss wissenschaftlich hinreichend gesichert sein. Darüber hinaus werden gesundheitsbezogene Angaben durch die **Health-Claims-Verordnung** streng geregelt. Auch hier wurde das **Verbotssprinzip mit Erlaubnisvorbehalt** eingeführt, d. h. nur ausdrücklich zugelassene gesundheitsbezogene Angaben sind möglich.

25.14 Lebensmittel aus ökologischem Landbau

Die Nachfrage nach Bio-Lebensmitteln ist in den vergangenen Jahren stetig gestiegen. Im Jahre 2013 gab es deutschlandweit über 23.000 Erzeugerbetriebe, das entspricht einem Anteil an der Landwirtschaft von ca. 8,2 % (Bund ökologische Lebensmittelwirtschaft 2014). Der Wunsch der Verbraucher nach mehr Lebensmitteln aus ökologischer Landwirtschaft und das starke Markt- und Umsatzwachstum erfordern einen umfassenden rechtlichen Rahmen und entsprechende Kontrollen, die sicherstellen, dass als Bio/Öko beworbene Lebensmittel auch den strengen Anforderungen des ökologischen Landbaus entsprechen. Die wichtigsten sind die Verordnung (EG) Nr. 834/2007 über die ökologische/biologische Produktion und die Kennzeichnung von ökologischen/biologischen Erzeugnissen (**EG-Ökoverordnung**) und deren Durchführungsverordnung (EG) Nr. 889/2008. Sie sorgen für einen fairen Wettbewerb und schützen Verbraucher vor Irreführung und Täuschung bei Bioerzeugnissen. Lebensmittel, die mit den Begriffen biologisch und ökologisch bzw. den Abkürzungen BIO und ÖKO sowie mit Hinweisen darauf versehen sind, dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn die Vorschriften der Verordnung über den ökologischen Landbau und ihre Durchführungsbestimmungen erfüllt sind.

Die EG-Ökoverordnung stellt EU-einheitliche Mindestanforderungen an die Erzeugung und Verarbeitung von Rohstoffen und Lebensmitteln, die mit dem Hinweis auf eine ökologische oder biologische Anbauweise angeboten oder beworben werden. Sie bildet mit einer Vielzahl von Vorschriften ein umfassendes Regelwerk für die Biobranche. Die Verordnung stellt allgemeine Grundregeln für die Erzeugung auf, wie den Einsatz geeigneter Sorten und Fruchtfolgen. Darüber hinaus soll die Verarbeitung der Rohstoffe möglichst schonend erfolgen. Für Bio/Öko-Lebensmittel gilt ein **Gentechnikverbot**, d. h. gentechnisch veränderte Organismen dürfen nicht eingesetzt werden, auch keine Rohstoffe, die mit Hilfe solcher Organismen

hergestellt wurden. Darüber hinaus dürfen Bio/Öko-Lebensmittel und deren Zutaten nicht mit ionisierenden Strahlen behandelt werden. Es gilt ein grundsätzliches Bestrahlungsverbot. Für Düngemittel, Bodenverbesserer, Pflanzenschutz- und Futtermittel, die generell oder in bestimmten Fällen eingesetzt werden dürfen, gibt es **Positivlisten**. Was nicht ausdrücklich zugelassen ist, darf nicht verwendet werden. Die EG-Ökoverordnung enthält zudem Vorschriften zur Tierhaltung, die unter anderem festlegen, wie viele Tiere maximal pro Hektar Fläche gehalten werden dürfen und wie groß Ställe und Auslaufflächen sein müssen. Da die Tiere auch erkranken können, ist für die Behandlung der Vorrang von pflanzlichen und homöopathischen Mitteln vorgeschrieben. Nur wenn dies nicht ausreichen sollte, können auch herkömmliche Tierarzneimittel verabreicht werden, jedoch gilt es gesetzlich vorgeschriebene Wartezeiten vor der Vermarktung einzuhalten. Auch bestimmte Zusatzstoffe, natürliche Aromen, Mikroorganismenkulturen sowie Enzyme sind bei der Herstellung ökologischer erzeugter Lebensmittel zulässig. Allerdings sind die Zulassungen deutlich eingeschränkter als bei konventionellen Lebensmitteln. Eine Positivliste erlaubt rund 50 Zusatz- und Hilfsstoffe, einige davon jedoch nur für bestimmte Anwendungen.

Ein weiterer wesentlicher Punkt der Verordnung ist die Überwachung. Die EG-Ökoverordnung schreibt neben der staatlichen Lebensmittelüberwachung ein eigenes Kontrollsystem vor, dem sich all die unterwerfen müssen, die Bio/Öko-Lebensmittel oder Futtermittel erzeugen, verarbeiten, importieren oder mit solchen handeln. Nur wer sich durch private Kontrollstellen einer solchen Kontrolle unterzieht und nachweisen kann, dass er die Ökoverordnung einhält, darf seine Produkte als ÖKO oder BIO ausloben. Alle Kontrollstellen müssen die Europäische Norm EN 45011 zum Thema Qualitätsmanagement und Dokumentation erfüllen. Damit soll gewährleistet werden, dass die Kontrollen in allen EU Ländern gleichwertig sind. Alle erzeugenden, verarbeitenden, handelnden und futtermittelherstellenden Unternehmen werden mindestens einmal pro Jahr kontrolliert. Zudem werden zusätzliche unangekündigte Kontrollen vorgenommen. Auf den Etiketten verpackter Produkte muss immer die Codenummer der für den jeweiligen Betrieb zuständigen Kontrollstelle angegeben werden. Die strengen Kontrollen sind ein wesentlicher Punkt um sicherzustellen, dass wo ÖKO drauf steht auch ÖKO drin ist.

Seit dem 01. Juli 2010 ist ein **EU-Bio-Logo** verbindlich für alle vorverpackten, ökologisch erzeugten Lebensmittel, die in einem EU Mitgliedsstaat hergestellt werden und die die strengen Normen der Rechtsvorschriften für den ökologischen Landbau erfüllen, vorgeschrieben (siehe auch: ► http://ec.europa.eu/agriculture/organic/downloads/logo/index_en.htm; Stand: Nov 2014). Zusätzlich zum verpflichtenden EU-Bio-Logo können die Hersteller ihre Bio-Lebensmittel auch weiterhin mit dem deutschen Bio-Siegel kennzeichnen.

Die EG Ökoverordnung wurde 1991 beschlossen und seitdem vielfach geändert. Eine grundsätzliche Novellierung der Verordnung erfolgte im Jahre 2007; eine erneute Revision des Rechtsrahmens wurde von der EU Kommission im Jahre 2014 vorgelegt und beraten.

25.15 Vertikale Produktregelungen

Für zahlreiche Produkte sind in speziellen europäischen Richtlinien und Verordnungen Höchst- bzw. Mindestanforderungen und besondere Kennzeichnungsvorschriften enthalten, beispielsweise für Kakao- und Schokoladenerzeugnisse, Zuckerarten, Honig, Fruchtsaft, Konfitüren, Milcherzeugnisse, Mineralwasser, Spirituosen u. a. Diese Produktregelungen ähneln zum Teil Rezepturvorschriften, die die Qualität verschiedener Lebensmittel sicherstellen sollen.

25.16 Weitere Regelungen

Das uns zur Verfügung stehende Lebensmittelangebot ist überaus vielfältig. Neben den genannten Vorschriften gibt es zahlreiche weitere Regelungen, die im Verkehr mit diesen Lebensmitteln den Schutz der Gesundheit und den Schutz vor Täuschung gewährleisten und gleichzeitig den freien Warenverkehr ermöglichen sollen.

Produktinnovationen, neue Technologien oder auch neue Erkenntnisse über unsere Lebensmittel und unsere Ernährung führen u. a. dazu, dass auch das Lebensmittelrecht einem ständigen Wandel unterliegt, Vorschriften immer wieder aktualisiert, neue Regelungen erlassen und andere aufgehoben werden müssen.

Literatur

Bund ökologische Lebensmittelwirtschaft: Zahlen, Daten, Fakten, Biobranche 2014
http://ec.europa.eu/agriculture/organic/downloads/logo/index_en.htm

Serviceteil

Weiterführende Literatur – 658

Stichwortverzeichnis – 660

Weiterführende Literatur

- American Chem Soc (1997) Food, Nutrition and the Prevention of Cancer: A Global Perspective. American Institute for Cancer Research, Washington, DC
- Baltes J (1975) Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Parey-Verlag
- Baltes W (Hrsg.) (2004) Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und ihren Rohstoffen. 3. Auflage, Behr's Verlag
- Bäßler KH, Fekl W, Lang K (1987) Grundbegriffe der Ernährungslehre, 4. Auflage, Springer Verlag
- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Auflage, Springer Verlag
- Berg JM, Stryer L, Tymczko JL (2012) Stryer Biochemie, 7. Auflage, Spektrum der Wissenschaften. Springer
- Beutling DM (1996) Biogene Amine in der Ernährung, Springer Verlag
- Biesalski HK, Bischoff SC, Puchstein C (Hrsg.) (2010) Ernährungsmedizin, 4. Auflage, Thieme Verlag
- Buchner NS (1999) Verpackung von Lebensmitteln, Springer Verlag
- Charalambous G (1986) Handbook of Food and Beverage Stability. Academic Press
- Classen HG, Elias PS, Hammes WP, Winter M (2001) Toxikologischhygienische Beurteilung von Lebensmittelinhalts- sowie Zusatzstoffen sowie bedenklicher Verunreinigungen. Behr's Verlag
- Damodaran S, Parkin K, Fennema OR (Hrsg.) (2011) Fennema's Food Chemistry, 4. Auflage, Dekker-Verlag, New York, NY
- Davidson S (1986) Human Nutrition and Dietetics, 8. Auflage, Churchill-Livingstone-Verlag
- Deutsches Lebensmittelbuch – Leitsätze – Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft
- Dunkelberg H, Gebel T, Hartwig A (Hrsg.) (2007) Handbuch der Lebensmitteltoxikologie, Wiley VCH
- Eisenbrand G (1998) N-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft
- Eisenbrand G, Metzler M (2000) Toxikologie für Chemiker. Thieme-Verlag
- Eisenbrand G, Schreier P (Hrsg.) (2006) Römpp Lexikon Lebensmittelchemie. Thieme-Verlag
- Elmadfa I, Leitzmann C (2004) Ernährung des Menschen, 4. Auflage, Verlag Eugen Ulmer
- Erbersdobler HF, Meyer AH (2002) Praxishandbuch Functional Food, Laufende Blattsammlung. Behr's Verlag
- Ernährungsberichte, Deutsche Gesellschaft für Ernährung, Frankfurt, 1988, 1992, 1996, 2000, 2004, 2008, 2012
- Eskin NAM, Cogan U (2012) Biochemistry of foods, 3. Auflage, Academic Press Inc.
- Finley JW, Schwass DE (Hrsg.) (1983) Xenobiotics in Foods and Feeds.
- Franzke C (Hrsg.) Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4. Auflage, Behr's Verlag, in Vorbereitung
- Frede W (Hrsg.) (2010) Handbuch für Lebensmittelchemiker, 3. Auflage, Springer-Verlag
- Friedman M, Mottram D (Hrsg.) (2005) Chemistry and Safety of Acrylamide in Food, Springer Verlag
- Glandorf K, Kuhnert P, Lück E (1998) Handbuch Lebensmittelzusatzstoffe. Behr's Verlag
- Goldberg I (Hrsg.) (1994) Functional Foods – Designer Foods, Pharmafoods, Nutraceuticals. Chapman & Hall, London
- Hahn P, Muermann B (1986) Lexikon Lebensmittelrecht. Behr's Verlag
- Hahn P, Muermann B (1987) Praxis Handbuch Lebensmittelrecht. Behr's Verlag
- Hamm R (1972) Kolloidchemie des Fleisches. Parey-Verlag
- Heiss R (1980) Verpackung von Lebensmitteln. Springer
- Heiss R (Hrsg.) (2005) Lebensmitteltechnologie, 6. Auflage, Springer Verlag
- Heiss R, Eichner K (1990) Haltbarmachen von Lebensmitteln. Springer
- Herrmann K (1966) Obst, Obstdauerwaren und Obsterzeugnisse. Parey-Verlag
- Herrmann K (1969) Gemüse und Gemüsedauerwaren. Parey-Verlag
- Hoffmann H, Untze W, Mauch W (2004) Zucker, Zuckerwaren, 2. Auflage, Behr's Verlag
- Holl K (1986) Wasser. de-Gruyter-Verlag
- Johnson AH, Peterson MS (1974) Encyclopedia of Food Technology. AVI
- Karlson P (2005) Kurzes Lehrbuch der Biochemie, 14. Auflage, Thieme-Verlag
- Kiermeier F, Lechner E (1973) Milch und Milcherzeugnisse. Parey-Verlag
- Kietzmann M, Nau H, Steinberg P (2002) Lebensmitteltoxikologie: Rückstände und Kontaminanten: Risiken und Verbraucherschutz. Thieme Verlag
- Lang K (1979) Biochemie der Ernährung, 4. Auflage, Steinkopff-Verlag
- Lebensmittelchemische Gesellschaft – Fachgruppe der GDCh (Hrsg.) (1998) Gentechnik im Lebensmittelbereich, Bd. 24 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität. Behr's Verlag
- Lebensmittelchemische Gesellschaft – Fachgruppe der GDCh (Hrsg.) (2001) Funktionelle Lebensmittel – Lebensmittel der Zukunft, Bd. 25 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität. Behr's Verlag
- Lee BH (2015) Fundamentals of Food Biotechnology. 2. Auflage, Wiley Blackwell

- Lee CK (1980) Development in Food Carbohydrates. Elsevier Science & Technology
- Lehmann J (1991) Chemie der Kohlenhydrate. Thieme Verlag
- Lehninger AL, Nelson DL, Cox MM (2009) Lehninger Biochemie, 3. Auflage, Verlag Chemie
- Lexikon der Ernährung (3 Bände). (2001) Spektrum. Akademischer Verlag
- Lindner E (2008) Toxikologie der Nahrungsmittel, 4. Auflage, Deutscher Apotheker Verlag
- Lück E, Jäger M (1980) Antimicrobial Food Additives, 2. Auflage, Springer Verlag
- Macholz R, Lewerenz HJ (1989) Lebensmitteltoxikologie. Akademie-Verlag
- Maier HG (1981) Kaffee. Parey-Verlag
- Matissek R, Wittkowski R (Hrsg.) (1992) High Performance Liquid Chromatography in Food Control and Research. Behr's Verlag
- Matissek R, Steiner G, Fischer M (2014) Lebensmittelanalytik, 5. Auflage, Springer Verlag
- Miller K (Hrsg.) (1987) Toxicological Aspects of Food. Elsevier
- Pfannhauser E (1988) Essentielle Spurenelemente in der Nahrung. Springer Verlag
- Rabe HJ, Horst M (Hrsg.) (2013) Texte zum Lebensmittelrecht für Studium und Praxis. Behr's Verlag
- Rehner G, Daniel H (2010) Biochemie der Ernährung, 3. Auflage, Spektrum Verlag
- Rohrlich M, Brückner G (1956) Das Getreide. Verlag W. Hayns Erben
- Schormüller J (1966) Die Erhaltung der Lebensmittel. Enke-Verlag
- Schormüller J (Hrsg.) (1965–1970) Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 1–9, Springer Verlag
- Searle CE (Hrsg.) (1976) Chemical Carcinogens. American Chem Soc
- Sinell HJ (2003) Einführung in die Lebensmittelhygiene, 4. Auflage, Parey-Verlag
- Souci SW, Fachmann W, Kraut H (2008) Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwerttabellen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft
- Stadler RH, Lineback DR (2009) Process-Induced Food Toxicants. Wiley VCH
- Sulser H (1978) Die Extraktstoffe des Fleisches. Wissenschaftl. Verlagsges, Stuttgart
- Sung Kyu Ji (1998) Biomineral – Absorptive Process of Mineral Nutrients through small Intestine Membrane. KIP Seoul Korea
- Tannenbaum ER, Walstra P (Hrsg.) (1986) Alternative Sweeteners. Dekker-Verlag, New York, NY
- Tegge G (Hrsg.) (2004) Stärke und Stärkederivate, 3. Auflage, Behr's Verlag
- Ternes W (2008) Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung, 3. Auflage, Behr's Verlag
- Ternes W, Täufel A, Tunger L, Zobel M (Hrsg.) (2007) Lexikon der Lebensmittel und Lebensmittelchemie (2 Bände), 4. Auflage, Wissenschaftl. Verlagsges, Stuttgart
- Toth L (1982) Chemie der Räucherung. Verlag Chemie
- Tscheuschner HD (Hrsg.) (2004) Grundzüge der Lebensmitteltechnik, 3. Auflage, Behr's Verlag
- Wittkowski R, Matissek R (Hrsg.) (1992) Capillary Gas Chromatography in Food Control and Research. Behr's Verlag
- Wüding G, Woller R (1989) Chemie des Weines. Ulmer Verlag
- Ziegler H (2007) Flavourings. 2. Auflage, Wiley-VCH

Stichwortverzeichnis

1,1,1-Trichlorethan 627
 1-Desoxyhexoson 153, 154
 1-Octen-3-on 412
 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) 387
 2,3-Propylenglykol 251
 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) 601
 2-Acetyl-4-tetrahydroxybutylimidazol 277
 2-Acetyl-tetrahydroxyimidazol (THI) 331
 2-Methoxy-3-isobutylpyrazin 579
 2-Methylimidazol (2-MEI) 331
 2-Monochlorpropandiol (2-MCPD) 283
 2-Monochlorpropandiol-Ester (2-MCPD-Ester) 328, 329
 2-Nonenal 413
 3-Aminopropionamid (3-APA) 323
 3-Desoxyhexoson 152
 3-Monochlorpropandiol (3-MCPD) 283
 3-Monochlorpropandiol-Ester (3-MCPD-Ester) 328
 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon 412
 4-Methylimidazol 277
 4-Methylimidazol (4-MEI) 331
 5'-Inosinmonophosphat 430
 5-Sulfooxymethylfurfural 336
 6-Palmitoyl-L-Ascorbinsäure 239
 6-trans-Nonenal 119
 10-Hydroxy-2-decensäure 508
 -Aminocyclopropan-1-carbonsäure 601
 α-Amylase 399, 547
 α-Carbolin 340
 α-Furanon 466
 α-Ionon 413
 α-Ketobuttersäure 181
 α-Lactoglobulin 399
 α-Liponsäure 36
 α-Phellandren 610
 α-Pinen 614
 α-Terpinen 603, 615
 α-Terpineol 615
 α-Thujen 614
 α-Tomatin 588, 589
 β-Alanin 182
 β-Bisabolon 614

β-Carotin 47, 108, 113, 121, 218, 269, 337, 338, 435, 438, 443, 477, 481, 483, 492, 578, 588, 601, 602
 β-Glucon 512
 β-Hydroxybuttersäure 478
 β-Lactoglobulin 178, 195
 β-Oxidation 102, 493
 β-Rezeptorenblocker 390, 392
 β-Sitosterin 111
 β-Sitosterol 111
 β-Sympathomimetica 393
 γ-Aminobuttersäure 87, 182, 598

A

Aal 303, 471
 Aalrauchmethode 460
 Abhexon 181, 466
 Absinth 303, 551
 Absinthin 266
 Acceptable Daily Intake (ADI) 231
 Acceptable Daily Intake (ADI-Wert) 336
 Acesulfam 260
 Acesulfam K 260, 264, 266
 Acetal 139, 149
 Acetaldehyd 640
 Acetoin 87, 88
 Acetylcholin 381
 Acetyl-Coenzym A 602, 624
 Acetylen 601
 Acrolein 127, 128
 Acronisations-Verfahren 238
 Acrylamid 127, 128, 155, 213, 283, 321, 323, 325, 326, 333, 420, 446, 560, 592, 628, 652
 – Minimierung 325
 – Signalwert 323
 Actin 193, 200, 250, 399, 451
 Actinfilament 193
 Actinidin 602
 Active Principle 284, 299, 300
 Actomyoglobin 250
 Actomyosin 193, 268, 452
 Adenin 200, 268, 301, 556
 Adenosindiphosphat (ADP) 193, 452, 530
 Adenosinmonophosphat (AMP) 452
 Adenosintriphosphat (ATP) 59, 73, 74, 150, 193, 212, 268, 451, 452, 530
 Adipinsäure 248, 291
 ADI-Wert 46, 145, 369
 Advanced Glycosylation Endproducts (AGE) 157
 Affnade 498
 Aflatoxin 33, 283, 310, 311, 493
 Agar Agar 171, 246, 247, 622
 Agaritin 295
 Aglykon 83, 149, 291, 296, 585
 Agmatin 202
 Ahornsafte 158
 Ahornsirup-Krankheit 408
 Ahornzucker 500
 Ajoen 582
 Akarizid 283, 376
 Akute Referenz-Dosis (ARfD) 375
 Alanin 155, 191, 202, 331, 340, 467
 Albumin 192, 194, 483, 488
 Aldohexose 134
 Aldolase 530
 Aldopentose 134
 Aldose 136, 148
 – Stammbaum 136
 Aldotetrose 134
 Aldotriose 133
 Aleuron 511, 512
 Aleuron-Schicht 515
 Algen 63
 Alginat 148, 170, 174, 246, 431
 Alginsäure 159, 170, 247
 Alitam 263
 Alkalische Phosphatase 484
 Alkaloid 290, 308, 397, 409, 494, 556, 557
 Alkaloidpurin 556
 Alkohol 546, 552
 Alkoholdehydrogenase (ADH) 75, 79, 302, 532
 Alkoholische Gärung 75, 82, 87, 201, 214, 417, 530, 532, 552
 Alkoholisches Getränk 335, 343, 650
 Allergen 200, 397, 649
 – Kennzeichnung 649
 – Pflanzen- 200
 Allergie 395, 396, 397, 649
 Allicin 579
 Alliinase 417, 579, 581
 Allurarot 270
 Allylcysteinsulfoxid 579
 Allylmethylidisulfid 579

- Allylmethylsulfid 579
 Allylsenföhl 85, 438, 582, 617
 Alpinol 618
 Altbackenwerden 160, 242, 527
 Alternaria-Toxin 311, 314
 Alternarium-Arten 311
 Aluminium 56, 57, 344, 346
 Alveole 480
 Amadori-Produkt 152, 156
 Amadori-Umlagerung 145, 152, 153, 195, 420
 Amadori-Verbindung 333
 Amaranth 270, 271, 519
 Ameisensäure 237, 239, 462
 Ames-Test 231, 339
 Amidosaure 178
 Aminocarbonsäure 178
 Aminogramm 198
 Aminosäure 36, 61, 73, 82, 86, 87, 177, 178, 179, 180, 182, 183, 184, 187, 189, 195, 200, 208, 220, 236, 251, 266, 278, 284, 307, 317, 326, 331, 340, 406, 408, 409, 417, 420, 430, 454, 458, 466, 468, 476, 478, 480, 492, 519, 560, 588, 598
 – Bedarf 184
 – essenzielle 36, 182, 195, 476, 519, 588
 – kanonische 178, 184
 – limitierende 184
 – nicht-essenzielle 184
 – nicht-kanonische 184
 – proteinogene 178, 184
 – semi-essenzielle 183
 – Sequenz 179, 187
 – Struktur 180
 Aminosäureanalysator 195, 198
 Aminosäuresequenz 73
 Aminosäure-Stoffwechsel 531
 Aminozyucker 166
 Amino- α -carbolin 340
 Amitrol 388
 Ammelid 358
 Ammelin 358
 Ammonium 627
 Amonisäure 179
 – nicht-proteinogene 179
 Amprolium 391
 Amygdalin 159, 284, 338, 343
 Amylase 76, 80, 83, 84, 164, 198, 217, 502, 517, 521, 522
 Amyloglucosidase 83
 Amylograph 516
 Amylopektin 83, 159, 160, 161, 243
 Amylose 83, 159, 160, 161, 243, 525
 Anabolika 392, 449
 Ananas 87, 412, 467, 598, 601, 605, 606
 Ananas-Furanon 412
 Anandamid 567
 anaphylaktischer Schock 396
 Androgen 393
 Anethol 615, 616
 Angkak 276
 Anis 301, 545, 549, 550, 615
 Annatto 269, 270
 Annatto-Frucht 114
 Anomer 139
 Anserin 466
 Anthocyan 150, 270, 271, 537, 585, 601
 Anthranilsäuremethylester 412
 Antibiotika 485, 490
 Antibiotikum 237, 283, 389
 Antigen 397, 399
 Antikörper 397, 399
 antinutritiv 2
 Antioxidantien 114, 126, 239, 337, 438, 443, 546, 587
 Antiparasitika 391, 392
 Antivitamin 40
 Apfel 57, 147, 200, 212, 284, 311, 340, 404, 417, 549, 583, 598, 599
 Apfelkraut 606
 Apfelsaft 314
 Äpfelsäure 254, 541
 Apiol 299, 620
 Apoenzym 74
 Aprikose 216, 284, 338, 404, 606
 Aprikosenkern 505
 Arabinose 135, 168, 171
 Arachidonsäure 97, 99, 441
 Arachidonsäurestoffwechsel 407
 Arachinsäure 97, 436
 Arganöl 438
 Arginin 86, 181, 194, 199, 202, 290
 Arillus 617
 Armagnac 550
 Aroma 80, 154, 217, 220, 277, 283, 286, 299, 337, 430, 503, 551, 649, 651
 – thermisches 154
 Aromabildung 80, 87, 100, 411, 446, 474, 578
 Aromastoff 86, 87, 152, 188, 230, 299, 301, 337, 412, 430, 443, 454, 459, 477, 489, 493, 502, 505, 520, 549, 560, 566, 640, 642
 – künstlicher 430
 – naturidentischer 430
 – natürlicher 430
 Aromaverlust 208, 242
 Aromawert 413, 420
 Arrak 550
 Artischocke 578, 587
 Arzneimittel 485, 490
 Asaron 301, 618
 Ascorbigen 590
 Ascorbinsäure 49, 50, 59, 74, 81, 126, 148, 149, 218, 239, 319, 326, 337, 438, 516, 522, 546, 578, 588, 590
 Asparagin 181, 195, 197, 321, 565
 Asparaginsäure 181, 199, 202
 Asparogesen 167
 Aspartam 260, 264
 Aspergillus-Arten 127, 310, 311, 314
 Aspergillus flavus 33
 Aspergillus ochraceus 33
 Astaxanthin 269, 470, 473
 Ätherisches Öl 299, 300, 565, 610, 614, 617, 620
 Atopie 398
 Atrazin 388
 Aubergine 588
 Aufmerksamkeits-Defizit-Syndrom (ADS) 269
 Auster 473
 Auswuchsmehl 84
 Autotrophie 182
 Autoxidation 82, 104, 122, 223, 239, 429, 446
 Avidin 40, 476
 Avitaminose 44, 516
 Avocado 598
 a_w -Wert 32, 552
 Azofarbstoff 271, 356
 Azorubin 270, 551
 Azospaltung 357
- ## B
- Babynahrung 144
 Bacillus-Arten 207, 234, 305
 Bacillus cereus 305
 Bacitracin 389
 Backaroma 154
 Backfett 116, 121, 434, 445
 Backhefe 521
 Backmargarine 444
 Backmittel 277, 518, 522
 Backpulver 522, 624
 Backtriebmittel 358

- Backware 31, 72, 80, 104, 170, 174, 233, 239, 242, 329, 335, 428, 438, 615, 518, 519, 243
- Wassergehalt 31
- Bakterien 79, 82, 83, 85, 206, 496
- thermophile 79
- Bakterientoxin 208, 225, 283, 304, 387, 397, 409
- Balenin 466
- Ballaststoff 2, 4, 58, 165, 168, 171, 173, 512, 513, 578, 590, 591
- Banane 283, 382, 409, 598, 601, 605
- Barbe 303
- Barrique-Ausbau 539
- Basentriplett 200
- Basilikum 226, 301, 369, 615, 621
- Baudouin-Reaktion 115
- Baumwolle 165
- Baumwollsaatöl 97, 101, 109, 114, 435
- Bedarfsgegenstand 344, 645
- Beerenobst 598
- BEFFE-Wert 455
- Begasungsmittel 376
- Behensäure 97, 436
- Beifuß 621
- Benzaldehyd 284, 337
- Benzo[a]anthracen 317
- Benzo[a]pyren (BaP) 235, 283, 317, 340, 460, 628
- Benzo[b]fluoranthren 317
- Benzoessäure 233, 337, 407, 599
- Benzol 283, 337, 338, 377, 422, 628
- Benzopyron 601
- Benzylalkohol 622
- Bergamotte-Öl 297
- Bergapten 297, 298
- Beri-Beri 36
- Beriberi-Krankheit 516
- Bernsteinsäure 478, 599
- Beruhigungsmittel 390
- Bestrahlung 208, 221, 232, 655
- Betain 182, 499
- Betanin 270, 271, 588
- Betastrahlen 221
- Betenrot 270, 271
- BET-Gleichung 32
- Bie 143
- Bienenkrankheit 509
- Bier 84, 87, 239, 266, 276, 311, 316, 319, 333, 419, 518, 546, 547, 548, 552, 558, 626, 644
- alkoholfreies 548
- obergärges 547
- Reinheitsgebot 546
- untergärges 547
- Bierhefe 61
- Bier-Urteil 645
- Bifidusbakterien 167, 257
- Bifidus-Faktor 487
- Bindegewebe 181, 192, 454
- Bindemittel 163, 245
- Biogenes Amin 87, 201, 202, 208, 283, 305, 307, 397, 409, 468, 492, 556
- Biokonservierung 224
- Bio-Lebensmittel 654
- biologische Halbwertszeit 350
- biologische Wertigkeit 186, 476
- Biotin 40, 235, 476
- Biphenyl 238
- Birne 147, 200, 340, 404, 549, 598, 606
- Birkenkraut 606
- Bisphenol A (BPA) 367, 393
- Bitterblocker 266
- bittere Mandel 284
- Bittergeschmack 251, 547, 579
- Bitterkomponente 301
- Bittermandel 159
- Bittermandelaroma 337
- Bittermandelöl 202, 284
- Bitterschokolade 569
- Bitterspirituose 550
- Bitterstoff 80, 266, 548, 591, 595, 642
- Bixin 114, 269, 270
- Blanchieren 81, 215, 218
- Blattgemüse 578
- Blattgewürz 610, 620
- Blausäure 282, 284, 285, 343, 431
- Blauschimmelkäse 316
- Blaunungsmittel 499
- Blei 57, 283, 344, 628
- Blei-210 283, 349, 355
- Bleichung 434
- Blumenkohl 211, 213, 216, 217
- Blütengemüse 578
- Blütengewürz 610, 617
- Blütenhonig 508
- Böckser 544
- Bockshornklee 617, 622
- Bohne 57, 164, 195, 213, 216, 217, 282, 290, 353, 369, 598
- Bohnenkraut 226, 621
- Bonbon 84, 502, 503
- Bor 56, 57
- Borneol 621
- Borretsch 294
- Borsäure 233, 237
- Botulinum-Toxin 283, 305, 388
- Botulismus 307
- Botulismus-Toxin 207, 208, 235
- Bovine Spongiforme Enzephalopathie (BSE) 199, 449, 645
- Bowman-Birk-Inhibitor 290
- Branntwein 84, 266, 342, 535, 549, 552
- Brataroma 154
- Bratfett 121, 265, 329
- Bratwurst 462, 466
- Brauchwasser 626
- Braugerste 514
- brauner Senf 617
- Brause 641
- Brennspiritus 549
- Brennwein 550
- Brennwert 92, 132, 148, 266
- physiologischer 266
- Brenzcatechin 582
- Brenztraubensäure 87, 88, 531
- Brillantschwarz 270
- Brilliantblau 270, 276
- Brillantsäuregrün 276
- Brix 501
- Broken Tea 565
- Brokkoli 41, 61, 213, 216, 369, 590
- Bromelain 76, 87
- Bromelin 467
- Bromessigsäure 237
- Brot 31, 61, 150, 154, 160, 163, 234, 276, 308, 316, 320, 326, 335, 339, 419, 420, 518, 519, 527, 552
- Wassergehalt 31
- Brühwürfel 182
- Brühwurst 249, 452, 457, 462, 464, 465
- Brühwürze 466
- Bt-Mais 578
- Buchweizen 508, 519
- Büffelmilch 489
- Bufotoxin 388
- Bulgur 510
- Bulking Agent 258
- Bulk Sweetener 254
- Butter 41, 109, 111, 127, 216, 217, 434, 441, 444, 487, 505
- Buttermilch 487
- Buttersäure 96, 483
- Butylhydroxyanisol (BHA) 240
- Butylhydroxytoluol (BHT) 240

C

C3-Pflanze 133

- C4-Pflanze 133
 Cachaça 550
 Cadaverin 202, 305, 307
 Cadmium 57, 283, 344, 345, 393, 592, 628
 CA-Lagerung 605
 Calcdiol 49
 Calciferol 36, 41, 48
 Calcium 56, 57, 58, 59, 61, 65, 67, 68
 Calmus 551
 Calvados 549
 Calvin-Cyclus 545
 Camembert 493
 Camphen 614, 621
 Campher 621
 Cancerogen 302, 312, 357, 466
 Cancerogenität 231
 Canthaxanthin 269, 270, 470
 Caprinsäure 97, 126
 Capronsäure 96, 483
 Caprylsäure 96, 126, 483
 Capsaicin 579, 614
 Capsanthin 269, 270
 Carazolol 391
 Carbat 376, 381
 Carbamoylphosphat 343, 344
 Carbonatation 498
 Carbonathärte 630
 Carboxylase 76
 Carboxymethyllysin 156
 Carnitin 36, 52, 182
 Carnosin 188, 458, 466
 Carnosol 114, 242, 620
 Carnosolsäure 114, 620
 Carotin 113, 270, 419, 437, 601
 Carotinoid 2, 4, 47, 112, 113, 269, 326, 357, 419, 601, 617
 Carrageen 246, 247, 431, 546, 568, 622
 Carrageenan 171
 Carubin 246
 Carvacrol 621
 Carvon 616
 Casein 86, 155, 156, 187, 192, 195, 196, 244, 246, 399, 443, 481, 483, 489, 492, 495, 541
 Cashew 316
 Cäsium-134 283, 350, 353, 356
 Cäsium-137 283, 350, 353, 356, 592
 Cassavamehl 525
 Cassavastärke 525
 Cassis de Dijon-Urteil 645
 Catechin 564, 567, 585
 Cayenne-Pfeffer 614, 622
 Cellobiose 83
 Cellulase 83, 85, 517
 Cellulose 83, 133, 135, 159, 165, 167, 168, 171, 174, 178, 235, 247, 265, 336, 419, 448, 462, 578, 592, 598, 601
 – Methyl- 165
 – mikrokristalline 165, 265
 – Na-Carboxymethyl- 165
 Cellulosefaser 359
 Cerealien 509
 Cereulid 305, 306
 Ceylon-Zimt 619
 Chaconin 291
 Champagner 546
 Champignon 213, 225, 295, 412, 582
 character impact compound 412, 414, 425, 427
 Chicorée 167, 382
 Chili 357, 369, 614
 Chinakohl 590
 China-Restaurant-Syndrom 266, 409
 Chinin 266, 579, 642
 Chinolingelb 270, 276
 Chitin 159, 166, 271, 592
 Chlor 56, 57, 62, 636
 Chloramphenicol 390
 Chlorat 283, 369
 Chloressigsäure 239
 Chlorhydroxyfurfural (CMF) 333
 Chlormethylfurfural (CMF) 283
 Chlorogensäure 419, 557, 559, 582, 587, 599
 Chlorophyll 104, 113, 122, 133, 215, 270, 271, 588, 593, 601, 605
 Chlorophyllase 601
 Chlorphenoxyalkansäure 383
 Chlorpropanol 326
 Chlortetracyclin 389
 Chlorzuckerzahl 484
 Cholecalciferol 48, 112
 Cholesterin 48, 64, 102, 265, 434, 476, 483, 522, 582, 599, 602
 Cholesterinbiosynthese 582
 Cholesterol 102, 107, 109, 111, 121, 172, 434, 444
 Cholin 4, 36, 38, 52, 109
 Cholinesterase 82, 381
 Cholinesterasehemmer 303, 381, 388
 Chondroitinschwefelsäure 148
 Chrom 56, 57, 58, 64, 69
 Chromon 601
 Chromoproteid 193, 473
 Chrysen 317
 Chylomikronen 109, 112
 Chymosin 76, 86
 Chymotrypsin 86, 198
 Chymotrypsin-Inhibitor 86, 282, 290, 588, 591
 Cidre 549
 Ciguatera-Vergiftung 303
 Cineol 621
 Citral 413
 Citratcyclus 62
 Citrinin 283, 311, 314
 Citronat 606
 Citronellal 621
 Citronellol 602
 Citronensäure 59, 81, 126, 221, 239, 249, 254, 258, 494, 523, 546, 624, 642
 Citronensäure-Cyclus 104, 531, 599, 624
 Citrullin 182, 199
 Citrusfrucht 284, 598, 605
 Citrusöl 602
 Claviceps-Arten 308, 311
 Clean Label 225
 Clenbuterol 393
 Clostridium-Arten 207
 Clostridium botulinum 33, 221, 235, 305, 306
 Clostridium perfringens 305, 306, 629
 Clupanodonsäure 97
 Cobalamin 40, 42, 45, 51, 64, 74
 Cobalt 56
 Coccidiostatika 391, 392
 Cochenille 270, 276
 Cochenillerot A 270
 Codon 200
 Coenzym A 36, 51, 62, 74, 104, 135, 201, 202, 532
 – A 74, 104
 Coenzym Q 36, 49
 Coenzym Q10 52
 Coffein 266, 556, 559, 562, 565, 566
 – Metabolismus 562
 Cognac 549, 550
 Colagetränk 642
 Colamin 109
 Colamin-Kephalin 109
 coliformer Keim 627
 Colour Index (CI) 271
 Conche 569
 Convenience-Erzeugnis 230
 Convenience Food 215
 Convicin 289

Corned beef 460
 Couscous 512, 524
 Creutzfeld-Jakob-Syndrom 449
 Criollo-Kakao 566
 Crocetin 269, 617
 Crocin 159, 269
 Cruciferen 582
 Cruciferenfett 97
 CTC-Verfahren 565
 Cubebin 614
 Cucurbitacin 579
 Cumarin 283, 301, 550, 619
 Cupuacú 566
 Curare 388
 Curcuma 618, 622
 Curcumin 271, 618
 Curry 271, 615, 617, 618, 620, 622
 Cutin 172
 Cyanhydrin 284
 Cyanin 585
 Cyanocobalamin 284
 Cyanose 627
 Cyanursäure 358
 Cycasin 296
 Cycaspalme 296
 Cyclamat 260
 Cyclodextrin 163
 Cyclooxygenase 407, 582
 Cyclopeptid 187
 Cycloserin 40
 Cymol 621
 Cypermethrin 383
 Cysteamine 62, 202
 Cystein 60, 179, 183, 184, 202, 424, 426, 522
 Cystein-S-oxid 417
 Cysteinsulfoxid 579
 Cystin 179, 189, 192, 522
 Cytochrom 74, 122
 Cytochromoxidase 340
 Cytochrom P450 302
 Cytosin 200

D

Daidzein 587, 591
 Darjeeling 566
 Dauererhitzung 209
 Dazomet 382
 Decarboxylase 87, 208, 323
 Decoquinat 391
 Dehydroascorbinsäure 50
 Delphinidin 537
 Deltamethrin 383
 Denaturierung 194, 220

Deoxynivalenol (DON) 283, 312, 315, 316
 Depsid 582
 Depsipeptid 306
 Desodorierung 329
 Desodorisierung 434
 Desoxymyoglobin 455
 Desoxyoson 420
 Desoxyribonucleinsäure (DNA) 150, 194, 231, 295, 301, 312
 Desoxyribonucleinsäure (DNS) 143, 200
 Desoxyribonucleotid 201
 Desoxyribose 143, 150, 200
 Desoxyzucker 143, 150
 Dessertwein 545
 Dextri 174
 Dextrin 80, 83, 502, 547
 Dextroseäquivalent (DE) 84
 Dhurrin 284
 Diabetes mellitus 49, 67, 69
 Diacetyl 87, 441, 502
 Dialdehydstärke 160, 162
 Diarrhetic Shellfish Poisons 304
 Diastereomer 413
 diätetisches Lebensmittel 46, 230
 Dichlordiphenyllessigsäure (DDA) 377
 Dichlordiphenylethen (DDE) 376
 Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) 375, 393
 Dichlormethan 627
 Dichlorophenyldichlorethan (DDD) 377
 Dichlorpropanol 466
 Dickungsmittel 163, 527
 Dicumarin 49
 Dienöströl 393
 Diethylenglycol (DEG) 283, 359
 Diethylnitrosamin 319
 Diethylstilböstrol (DES) 393
 Diglycerid 118, 242, 244, 329, 445
 Dihydrocholesterin 121
 Dihydroxyacetone 133
 Diisopropyl-naphthalin (DIPN) 283, 360
 Diketopiperazin 557
 Dill 616, 620
 Dimethylamin 468
 Dimethylnitrosamin 319
 Dimethylstyrol 603
 Dinkel 510, 517
 Dinoflagellate 303
 Dinophysistoxin 304
 Dioxin 348, 652

Dipeptid 187, 260
 Diphosphorsäureester 83
 Diphtherie-Toxin 388
 Disaccharid 132, 157, 158, 530
 Dissimilation 530
 Dithiophosphorsäureester 381
 Dorsch 468
 Dosengemüse 593
 Dressing 170
 Dulcit 147
 Düngemittel 655
 Dust 566

E

Edelbranntwein 549
 Edelfäule 542
 Edelkakao 566
 Edestin 192
 Ei 41, 52, 62, 83, 194, 212, 217, 218, 233, 305, 347, 348, 353, 377, 390, 391, 475, 551, 649
 – Tiefgefrieren 217
 Eicosanoid 100
 Eieralbumin 178, 192
 Eierlikör 551
 Eigelb 41, 108, 111, 242, 475, 477
 Eiklar 85, 111, 193, 195, 475, 477
 Einfachbier 548
 Einzellerprotein 496
 Eiprodukt 82
 Eipulver 358
 Eiscreme 216
 Eisen 56, 57, 58, 59, 60, 63, 64, 65, 66, 67, 627
 Eiweiß 178
 Elaidinsäure 97, 106, 120
 Elastin 192, 454
 Elektrolyt 642
 Elemicin 299, 617
 Embden-Meyerhoff-Parnas-Schema 533
 Embden-Meyerhof-Weg 530
 Emulgator 52, 109, 238, 242, 246, 247, 503, 521, 522, 650
 Emulsin 150, 284
 Enantiomer 413
 Endivie 582
 Endoamylase 83
 Endoglycosidase 83
 endokriner Disruptor 365, 392, 587
 Endokrine Wirksamkeit 348
 Endokrine Wirkung 4
 Endopeptidase 86, 198

Stichwortverzeichnis

Endorphin 567
 Endotoxin 305
 Energy-Drink 642
 Entenei 478
 Enterokokken 627
 enteropathogene Escherichia coli 305, 307
 Enterotoxin 33
 Enzian 550
 Enzym 59, 71, 72, 75, 76, 79, 133, 208, 230, 323, 375, 508, 513, 517, 522, 649, 651, 655
 – Aktivator 79
 – Aktivität 76
 – Inhibitor 79
 – Nomenklatur 75
 – Struktur 72
 – Wirkweise 72
 enzymatische Bräunung 80, 81, 583
 Enzymdefekt 407
 Epicatechin 567, 601
 Epitop 399
 Epoxyfettsäure 104
 Erbse 164, 185, 213, 215, 216, 217, 267
 Erdbeere 211, 216, 222, 225, 412, 598
 Erdbeerton 544
 Erdnuss 52, 104, 311, 312, 398, 400, 419, 495, 649
 Erdnussfett 97
 Erdnussöl 41, 101, 436, 445
 Erfrischungsgetränk 236, 239, 254, 266, 332, 337, 639, 641
 – alkoholfreies 641
 Ergocalciferol 48, 112
 Ergometrin 308
 Ergosterin 112
 Ergosterol 112
 Ergot-Alkaloid 283, 308, 309, 311
 Ergotismus 308
 Ernährung 2
 – Bedeutung 2
 Erucasäure 97, 98, 438
 Erythrit 257, 258
 Erythrose 134, 135, 413
 Erythrosin 270, 276
 Erythrulose 135, 137
 Escherichia coli 207, 627
 ESL-Milch 209
 Essig 311, 610, 616, 623
 Essigessenz 623
 Essiggemüse 595
 Essigsäure 233, 254, 462, 520, 523
 Esterase 82, 338

Estragol 301, 615, 621
 Estragon 301, 615, 617, 621
 Ethanol 343, 532, 622, 642
 Ethanolamin 202
 Ethephon 602
 Ethion 381
 Ethylcarbamat 342, 343, 549
 Ethylen 589, 601, 605
 Ethylenoxid 238, 239
 Ethyl-Lauryl-Arginat 236
 Ethylmaltol 268
 Ethylvanillin 427, 430
 Ethylvinylketon 591
 Eugenol 614, 617, 620, 621
 Eutrophierung 626, 630, 636
 Exoamylase 83
 Exoglycosidase 83
 Exopeptidase 86, 198
 Exopolysaccharid 174
 Exotoxin 305

F

Falcarinol 297
 Fanning 566
 Farbstoff 188, 340, 503, 601, 644, 650
 Farinograph 516
 Farnesol 602
 Fassbrause 641
 Favismus 289, 408
 Federweißer 539
 Fehlaroma 152, 224, 420, 428, 429, 543
 Feige 87, 311, 598, 606
 Feine Backwaren 552
 Feinkostprodukt 467
 Feinkostsalat 236
 Fenchel 286, 301, 545, 550, 616
 Fenoxycarb 393
 Fermentation 564, 566, 594, 640
 Ferulasäure 582
 Fett 2, 4, 64, 80, 82, 92, 102, 106, 115, 118, 121, 122, 125, 126, 127, 208, 239, 282, 417, 419, 430, 458, 463, 489, 503, 559
 – Autoxidation 82
 – Härtung 106, 115, 118
 – ranziges 82, 126
 – Ranzigkeit 463
 – Spaltung 126
 – tierisches 127
 – Umesterung 115
 – Verderb 80, 125
 – Verseifung 102
 – β -Oxidation 121, 122
 Fettalkohol 113
 Fettbegleitstoff 92
 Fettersatzstoff 264, 265
 Fettglasur 569
 Fettmodifikation 93
 Fettoxidation 106, 219, 594
 Fettreif 109, 242, 569, 573
 Fettsäure 36, 82, 92, 93, 98, 99, 115, 126, 127, 182, 239, 242, 265, 278, 326, 430, 434, 435, 436, 438, 442, 443, 446, 470, 483, 486, 495, 512, 519, 560
 – essenzielle 36, 99, 443
 – freie 126, 127, 446
 – gesättigte 93, 265, 436
 – Muster 98
 – Stoffwechsel 182
 – trans- 93, 127, 442, 483
 – ungesättigte 93, 239, 265, 278, 326, 435, 436, 438, 495, 512, 519, 560
 – ω -3- 470
 Fettstoffwechsel 172, 493
 Fettverderb 121
 Feuchthaltemittel 250, 257, 502
 Fibrin 457
 Fibrinogen 457
 Ficin 87
 Fisch 40, 41, 57, 61, 63, 80, 82, 211, 216, 219, 223, 225, 233, 235, 237, 239, 283, 303, 305, 307, 321, 340, 346, 389, 399, 409, 450, 467, 472, 495, 616, 649
 – Krankheit 472
 Fischer-Projektion 134, 140
 Fischerzeugnis 473
 Fischextrakt 466
 Fischleberöl 106, 441
 Fischöl 97, 113, 441
 Fischproteinkonzentrat 495
 Flavanol 563, 567
 Flavanon 587, 601
 Flavanonglycosid 601
 Flavinadeninindinucleotid (FAD) 74, 81, 82
 Flavinmononucleotid 74
 Flavon 150, 587, 601
 Flavonoid 36, 340, 583
 Flavonol 150, 563, 587
 Flavonolglucosid 563
 FlavrSavr®-Tomate 200
 Fleisch 31, 52, 58, 61, 63, 80, 82, 87, 127, 150, 181, 184, 192, 198, 202, 206, 209, 211, 219, 220, 221, 223, 233, 235, 239, 251, 283, 305,

307, 317, 319, 339, 347, 353, 377,
389, 390, 399, 419, 420, 422, 423,
448, 449, 450, 454, 458, 467,
495, 650

- Aroma 422, 423, 426
- Dark Firm Dry (DFD) 449
- Pale, Soft, Exsudative (PSE) 450
- Reifung 454
- Wassergehalt 31
- Zubereitung 458

Fleischbeschau 448
Fleischerzeugnis 458
Fleischextrakt 466
Fleischreifung 87, 451
Flowery Orange Pekoe 563
flüchtige Säure 541
Fluor 56, 57, 60, 63
Fluorchlorkohlenwasserstoff
(FCKW) 283, 349
Fluorid 67
Flüssigzucker 501
Folat 40, 42, 43, 50, 74
Folsäure 4, 50, 79
Folsäuresynthese 391
foodborne toxicant 283, 317, 326
Forastero-Kakao 566
Forelle 57, 471
Formaldehyd 182, 468
Formschinken 459
Fremdaroma 208
Fremdstoff 644
Frischkäse 490, 493
Frischmilch 209
Frittierfett 104, 121, 329, 434, 445
Frittieröl 116, 265, 445
Frucht 598
Fruchtaufstrich 144
Fruchtgemüse 578
Fruchtgewürz 610
Fruchtnektar 339, 607
Fruchtreifung 640
Fruchtsaft 80, 85, 143, 158, 169,
236, 320, 335, 339, 598, 607, 641,
642, 655
Fruchtsaftgetränk 641
Fruchtsäure 599, 624, 641
Fruchtsirup 551
Fructosan 167
Fructose 80, 88, 135, 140, 145,
158, 167, 171, 254, 257, 258, 323,
333, 397, 407, 498, 502, 530, 537,
598, 606

- Intoleranz 407

Fructose-Aminosäure 152
Fructose-Glucose-Sirup 502
Fructose-Prolin 152

Fuchsgeschmack 544
Fucose 143, 150, 486
Fugu 304
Füllstoff 257, 258, 277
Fumarase 76
Fumonisin 283, 311, 315
Functional Food 202, 258, 279,
654
Fungizid 283, 308, 376, 378, 382,
428
Furan 283, 326, 327, 422, 423,
502, 560
Furanfettsäure 106
Furanocumarin 282, 297, 298
Furanose 140
Furfural 115, 143, 155
Furocumarin 409
Furosin 195, 196, 488
Fusarien-Arten 310
Fusarien-Toxin 314
Fusarium-Arten 311
Fuselöl 417, 531
Futtermittel 645

G

Galactit 147
Galactomannan 159, 168
Galactos 147
Galactose 61, 83, 135, 150, 168,
171, 292, 407, 486, 530, 531

- Intoleranz 407

Galacturonsäure 83
Galangin 618
Galgant 618
Gallat 407
Gallensäure 82
Gallussäure 240, 582, 599
Gammastrahlen 221
Gänseschmalz 440
Garnele 472
Gartenerbse 160
Gärung 206, 343, 530, 532, 547,
552

- alkoholische 343, 530, 532,
547, 552

Gärungsgemüse 221, 594, 595
Gärungsnebenprodukt 531
Gaskaltlagerung 213
Geflügel 64, 216, 305, 310, 321,
391, 450, 650
Gefrierlagerung 232
Gefriertrocknung 219, 220
Gelatine 192, 198, 237, 462, 467,
505, 541
Gelbildner 170
Gelborange S 270
Gelee 606
Gelee royal 508
Gelierhilfsmittel 245
Geliermittel 245
Gemüse 31, 61, 80, 81, 150, 152,
165, 171, 173, 179, 209, 211, 218,
219, 220, 223, 233, 234, 271, 286,
311, 319, 320, 338, 345, 353, 355,
356, 369, 381, 417, 420, 577, 598,
610, 640

- Wassergehalt 31

Generally Recognized As Safe
(GRAS) 231
Genistein 587, 591
gentechnisch veränderter Organis-
mus (GVO) 200, 578, 654
Gentechnisch verändertes Lebens-
mittel 652
Gentechnologie 200
Gentiobiase 159, 269
Genussäure 641
Genusswert 2
Geosmin 413, 428
Geranial 602
Geranienton 544
Geraniol 621
Gerbstoff 536, 539, 565, 566, 582,
585, 599
Gerste 159, 160, 192, 308, 401,
509, 511, 516, 517
Gerstenmalz 546, 550, 561
Geruchsschwellenwert 412, 415,
428, 466, 629
Geruchsstoff 634
Gesamthärte 629, 635
Geschmacksstoff 251, 412
Geschmacksverstärker 251, 266,
268, 430
Gestagen 393
gesundheitsschädlicher Stoff 317
Getränk 31, 72, 80, 269, 467, 502
Getreide 58, 80, 83, 165, 168, 171,
173, 184, 223, 308, 311, 314, 321,
329, 353, 355, 376, 399, 408, 420,
495, 509, 517, 518, 649

- Nährstoffgehalt 518

Getreideerzeugnis 144
Getreidekeimöl 114, 438
Getreidemehl 31
Getreideprotein 466
Getreidestärke 550
Gewürz 80, 114, 115, 150, 223,
225, 239, 266, 299, 311, 357, 388,
492, 549, 609

Stichwortverzeichnis

Gewürzessenz 610, 622
 Gewürznelke 617
 Gibberillinsäure 546
 Gicht 556
 Gin 549
 Gleichgewichtsfeuchtigkeit 218
 Gliadin 192, 408, 514
 Globin 192
 Globulin 178, 194, 451, 455, 483
 Glucarsäure 148
 Glucoamylase 83, 84, 164
 Glucobrassicin 590
 Gluconeogenese 52
 Glucono- δ -lacton (GDL) 148, 250, 254, 462
 Glucosäure 148, 250, 462, 478, 642
 Glucosamin 132
 Glucose 36, 61, 80, 82, 133, 134, 137, 142, 144, 145, 147, 148, 150, 156, 158, 159, 164, 257, 258, 284, 292, 323, 333, 336, 419, 462, 478, 480, 486, 498, 502, 513, 521, 522, 530, 537, 582, 598, 606, 622
 – Sesselform 142
 Glucose-Fructose-Sirup 502
 Glucoseisomerase 88
 Glucoseoxidase 82, 508
 Glucosesisirup 80, 502, 652
 Glucosidase 76, 84, 150, 284
 Glucosinolat 85, 115
 Glucuronsäure 132, 148, 150, 171, 375
 Glu-P-1 340
 Glu-P-2 340
 Glutamat 409, 430, 622
 Glutamin 82, 181, 195, 198
 Glutaminsäure 87, 181, 191, 194, 198, 199, 251, 340, 467, 267
 Glutaminsynthetase 88
 Glutarsäure 291
 Glutathion 181, 188, 189, 289, 302, 375
 Glutelin 194
 Gluten 358, 445, 512, 514, 519, 522, 591, 649
 Glutenin 514
 Glycerin 92, 127, 133, 242, 251, 446, 462, 542
 Glycerinaldehyd 133, 413
 Glycerinether 113
 Glycerol 133
 Glycidamid 323
 Glycidyl-Ester 283, 326, 331, 434
 Glycin 150, 182, 198, 257, 333, 340, 467
 Glycinin 399

Glycolipid 521
 Glycolsäure 543
 Glycolyse 61, 82, 87, 533
 Glycoprotein 193
 Glycoprotein 51, 264, 397, 398
 Glycosid 132, 133, 149, 587
 Glycosidalkaloid 291
 Glycosidase 76, 83
 Glycyrrhizin 264
 Glykogen 133, 135, 159, 165, 212, 458, 624
 Glykolyse 451
 Glyoxalsäure 287
 Glyoxylsäure 287, 543
 Goitrin 282, 288, 582
 goitrogener Effekt 590
 Gorgonzola 493
 Gossypol 114, 115
 Graham'sches Salz 249
 Graminin 167
 Grapefruit 212, 266, 413, 427, 601, 603
 Grapefruitsaft 85
 – Entbitterung 85
 GRAS-Liste 260
 GRAS-Status 641
 Graved Lachs 471
 Grayanotoxin 298, 299
 Grenzdextrin 83, 164
 Grieb 515
 Grundwasser 626, 632
 Grüner Pfeffer 613
 Grüner Tee 563
 Grünkohl 41, 58, 61, 317
 Guajacol 114
 Guanin 200, 295, 296, 301, 341, 556
 Guanylmophosphat 267
 Guarana 642
 Guarkernmehl 247, 523
 Guarmehl 171, 246, 248
 Gyluronsäure 170
 Gum Ghatti 171
 Gummi arabicum 171, 246, 247, 546, 606
 Gurke 82, 100, 213, 382, 417, 418, 578, 598
 Gyromitrit 295, 296, 592

H

HACCP-Konzept 653
 Hackfleisch 206, 216, 222, 307, 321, 458, 649
 Haemin 122

Hafer 63, 80, 160, 168, 312, 315, 509, 512, 516
 Haferflocken 516
 Haferkleie 265
 Halbacetal 139, 140, 145, 149
 Hämagglutinin 591
 Hammelfleisch 450
 Hämoglobin 178, 189, 193, 236, 284, 287
 Hanf 192
 Hanföl 100
 Harden-Young-Ester 530
 Harnsäure 556
 Harnstoff 182, 199
 – Zyklus 199
 – Zyklus 182
 Harnstoff-Derivat 376
 Hartkaramelle 503
 Hartkäse 490, 492
 Hartweizen 510
 Haselnuss 61, 200, 326, 401, 404
 Hatch-Slack-Cyclus 545
 Haworth-Projektion 161
 Haworth-Struktur 141
 Hazard Analysis of Critical Control Points (HACCP) 206
 Hecht 303
 Hefe 84, 159, 206, 234, 237, 448, 496, 521, 530, 549, 552, 622
 Heidelbeere 549, 598
 Hemicellulose 135, 165, 168, 513
 Hemmstofftest 390
 Heparin 148
 Herbizid 283, 378, 591
 Hering 41, 61, 63, 101, 111, 470
 Hesperidin 261, 587, 601
 Heteroglycan 159, 170
 Heterotrophie 182
 Hexachlorbenzol (HCB) 382
 Hexachlorcyclohexan 377
 Hexamethylentetramin 237
 Hexenal 579
 Hexokinase 530
 Hexose 333
 Hexöströl 393
 Hexulose 135
 Hiemstra-Verfahren 160
 High Density Lipoproteins (HDL) 109
 High Fructose Corn Syrup (HFCS) 88, 502
 Himbeere 216, 412, 419, 549, 599
 Himbeerketon 412
 Hippursäure 233
 Hirse 311, 509, 512, 516
 Histamin 87, 200, 201, 202, 307, 308, 331, 398, 409, 468

Histidin 87, 181, 183, 202, 308, 331
 Histon 194
 Hitzebehandlung 79, 208
 Hitzesterilisation 208
 HLB-Wert 244
 H-Milch 209
 Hochdruckeinwirkung 210
 Hoherhitzung 209
 Holoenzym 74
 Holzschutzmittel 376
 Holzton 544
 Homoglycan 159
 Homöostase 60
 Honig 31, 144, 158, 257, 282, 294, 298, 299, 335, 498, 508, 551, 655
 – Pontischer Honig 299
 Honigkuchen 524
 Honigtau 508
 Honigtau-Honig 508
 Hopfen 266, 548
 Hordenin 556
 HT-2-Toxin 315
 Huhn 326
 Hühnerei 57, 189, 190, 475, 476
 – Lysozym 189, 190
 Hühnerfleisch 41, 185
 Hülsenfrucht 41, 58, 61, 63, 171, 186, 407, 409, 591
 Hummer 111, 473
 Humulon 266
 Hyaluronsäure 148
 Hydrierung 120
 Hydrokolloid 170
 Hydrolase 75, 82, 318
 Hydrolyse 446
 Hydorraffination 120
 Hydroxyfuranon 181
 Hydroxymethylfurfural (HMF) 143, 144, 152, 153, 333, 420, 508, 541
 Hydroxymethylphenylhydrazin 295
 Hydroxyprolin 181, 192, 314, 454, 467
 Hydroxypropyl-Cellulose 165, 523
 Hydroxypropylstärke 163
 Hypervitaminose 40, 45
 Hypoxanthin 466, 556
 Imidazol 283, 331
 Imidazolylchinolin (IQ) 340, 342
 Imidazolylchinoxalin 340, 342
 Immunglobulin 397, 483
 Indigotin 270, 276
 Ingwer 114, 594, 618, 622
 Inhalationsallergie 404
 Inosinat 622
 Inosinmonophosphat (IMP) 267, 452, 458, 466
 Inosit 408, 642
 Inosit-Kephalin 109
 Insektizid 283, 376, 378
 Instantisierung 488
 Insulin 178, 192
 Intense Sweetener 258
 Intermediärstoffwechsel 3
 Intoleranz 407
 Intoleranzreaktion 397, 406
 Intoxikation 207, 397
 Intrinsic Factor 51
 Inulin 135, 167, 258, 487
 Invertase 83, 84, 530
 Invertierung 158
 Invertzucker 158, 257, 276, 501, 508, 551
 Invertzuckercreme 84, 503
 Invertzuckersirup 80
 Iod 56, 58, 60, 65, 67
 Iod-131 283, 350, 353, 356
 Iod-Stärke-Reaktion 160, 164
 Isoamylase 83, 164
 Isochinolin-Alkaloid 556, 567
 Isocitronensäure 599
 Isoelektrischer Punkt 179, 192, 194, 200, 260, 441, 452, 477, 483
 Isoflavon 587, 591
 Iso-Glucose 88
 Isolenfettsäure 93
 Isoleucin 104, 183, 184, 290, 408, 417, 419, 532, 588
 Isolinolsäure 119
 Isomalt 254, 256, 257
 Isomaltol 422
 Isomaltose 83, 157
 Isomerase 75, 88, 501
 Isomerisierung 119, 446
 Isomeroose 511
 Isomerosezucker 501
 Iso-Ölsäure 119
 Isopalmitinsäure 442
 Isopentenylpyrophosphat 602
 Isopeptid-Bindung 195
 Isopimpinellin 297, 298
 Isopropylmethoxypyrazin 412
 Isothiocyanat 289, 590
 Isotonisches Getränk 642

Itai-Itai-Krankheit 345

J

Japanische Wollmispel 602
 Jod 4, 57
 Joghurt 245, 265, 487, 602
 Johannisbeere 271, 340, 598, 599
 Johannisbrotkernmehl 171, 246, 247, 248

K

Kabeljau 468
 Kaffee 57, 80, 144, 150, 168, 311, 314, 318, 326, 332, 333, 335, 339, 388, 419, 556, 558, 559, 561, 582, 627, 630
 – entcoffeinierter 561
 – Herstellung 558
 – Inhaltsstoff 559
 Kaffeesäure 582, 587
 Kahlmhefe 206, 220, 234
 Kakao 64, 80, 144, 152, 198, 311, 314, 316, 388, 419, 422, 556, 557, 566, 587, 655
 Kakaobohne 566
 Kakaobutter 97, 104, 118, 242, 328, 505, 568, 573
 Kakaobutteralternative 575
 Kakaobutter-Äquivalent (CBE) 575
 Kakaomasse 505, 567
 Kakaopulver 58, 568
 Kalium 56, 57, 58, 59, 60, 61, 65, 66, 68, 578, 588, 598
 Kalium-40 283, 349, 351
 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht 631
 Kalmar 473
 Kalmus 618
 Kalmusöl 301
 Kandierte Früchte 606
 Kandiszucker 502
 Kaneel 619
 Kanzerogenität 145
 Kaper 617
 Karamell 268, 335, 502, 606
 Karamell-Aroma 427, 428
 Karamellisierung 153, 422
 Kardamom 615, 622
 Karmin 270
 Karminsäure 276

Karotte 200, 213, 216, 269, 282, 296, 337, 404, 422, 578, 592
 Karpfen 303, 471
 Kartoffel 57, 81, 100, 160, 164, 184, 185, 200, 213, 216, 219, 223, 225, 282, 290, 321, 353, 360, 376, 409, 412, 420, 502, 578, 588, 592
 – Lagerung 592
 Kartoffelpüree 527
 Kartoffelstärke 162, 248, 265, 525, 550
 Käse 31, 41, 61, 72, 80, 83, 85, 86, 87, 109, 179, 201, 202, 222, 233, 235, 242, 245, 251, 266, 283, 305, 307, 308, 312, 389, 409, 489
 – Reifung 80, 490
 Käseherstellung 490
 Kassia-Zimt 619
 Katalase 82, 178, 218, 234, 484
 Katalysator 72
 Katenschinken 460
 Kathepsin 87, 454
 Kaugummi 242, 301
 Kaviar 475
 Kefir 159, 487, 552
 Keimhemmungsmittel 360
 Kephalin 476
 Keratin 192
 Kernobst 598, 602
 Kestose 159
 Ketose 135, 138, 152
 – Stammbaum 138
 Ketotriose 135
 Ketozuckersäure 148
 Kichererbse 290
 Kimchi 594
 Kinase 82
 Kirscharoma 337
 Kirsche 147, 216, 271, 284, 404, 549, 598, 605, 606
 Kiwi 406, 602
 Kjeldahl 198
 – Umrechnungsfaktor 198
 Kleberprotein 520
 Knäckebrötchen 31, 521
 Knoblauch 167, 223, 226, 417, 578, 579, 594
 – Geruch 579
 Kobalt 57
 Kocharoma 422
 Kochsalz 61, 220, 254, 266, 374, 466, 492, 622, 623
 Kochschinken 307, 460
 Kochwurst 462, 464
 Kohl 60, 213, 282, 578, 590, 592, 594, 616

– Lagerung 592
 Kohlenhydrat 2, 4, 64, 83, 131, 132, 136, 138, 139, 140, 141, 142, 154, 188, 190, 193, 245, 282, 326, 417, 430, 495, 591
 – Aldose 136
 – Anomer 139
 – Bootform 142
 – Einteilung 132
 – Fischer-Projektion 140
 – Furanose 140
 – Halbacetal 139, 140
 – Haworth-Struktur 141
 – Ketose 138
 – Pyranose 140
 – Sesselform 142
 – Stoffwechsel 83, 532
 Kohlenstoff-14 283, 349, 350, 351
 Kohlenwasserstoff 112
 Kohlrabi 286, 288, 578
 Koji 495
 Kokosblüten-Zucker 501
 Kokosfett 96, 98, 118, 127, 436, 443, 444, 445
 Kokosnuss-Zucker 501
 Kokzidien 214
 Kolanuss 556
 Kollagen 184, 192, 454, 467
 Kolostralmilch 480
 Kondensmilch 248, 488
 Konfitüre 158, 169, 220, 234, 239, 246, 598, 606, 645, 649, 655
 Kongener 328, 387
 Konjak 247
 Konjakmannan 168
 Konjuensäure 93, 119
 Konserve 305, 307, 345
 Konservierung 205, 389, 478
 Konservierungsstoff 208, 232, 233, 650
 Konsumkakao 566
 Kontaktgefrierverfahren 215
 Kontakt-Herbizid 376
 Kontaminante 281, 344, 374, 397, 406, 592, 640, 652
 – anorganische 344
 Kontamination 337
 Koriander 369, 549, 550, 615, 617, 622
 Korinthe 605
 Korkgeschmack 544
 Kornbrand 550
 kosmetisches Mittel 645
 Krabbe 473
 Kräuter 239, 266, 283, 299, 551
 Krautgewürz 610, 620

Kreatin 182
 Kreatinin 182, 340, 458, 466
 Kreatinphosphat 452
 Krebstier 472, 649
 Kresse 60
 Kreuzallergie 404
 Krokant 505
 Krustentier 403, 467
 Kubebenpfeffer 614
 Kugelfisch 304
 Kühlagerung 208, 211
 Kuhmilch 493
 Kümmel 549, 616
 Kumulation 231
 Kunitz-Trypsininhitor 290
 Kunstdünger 286
 Kunsthonig 84, 143, 503
 Kunststoff 367
 – Kontaminante 367
 Kupfer 56, 57, 64, 67
 Kürbis 104, 578
 Kurkumin 270
 Kuru-Krankheit 449
 Kurzzeit-Erhitzung (HTST) 209
 Kuvertüre 569

L

Labenzym 483, 492
 Labferment 86
 Labkäserei 86
 Lachs 101, 269, 470
 Lachsschinken 459
 lacrimatorisches Prinzip 580
 Lactalbumin 178
 Lactase 76, 80, 83, 84, 159
 Lactat 251
 Lactit 257
 Lactobacillus-Arten 460, 520
 Lactobacillus bifidus 487
 Lactobazillen 304, 487
 Lactoflavin 481, 492
 Lactoglobulin 189
 Lacton 148, 443
 Lactose 80, 83, 84, 135, 159, 196, 220, 257, 397, 407, 443, 480, 483, 486, 487, 488
 – Intoleranz 407
 Lactucin 579
 Lactulose 257
 Laevulose 135
 Lakritz 264, 276, 332, 333, 337, 505
 Lakritzerzeugnis 505
 Lamm 211

- Lammfleisch 450
 Langpfeffer 614
 Languste 473
 Lathyrismus 289
 Laurinsäure 93, 97, 111, 436, 438
 Lebensmittel 2, 32, 186, 205, 304, 356, 389, 643, 648, 649, 653, 654
 – Allergie 398, 649
 – Bedeutung 2
 – Bio- 654
 – Haltbarkeit 32
 – Hygiene 653
 – Kennzeichnung 648
 – Konservierung 205, 389
 – Nährwert 186
 – Recht 643
 – Streckung 356
 – verdorbene 304
 – Verfälschung 356
 Lebensmittelallergen 398
 Lebensmittelbedarfsgegenstand 283, 359
 Lebensmittelfarbstoff 269, 270, 271, 551, 585
 Lebensmittelsicherheit 282
 Leber 41, 42, 112
 Lebertran 41, 111, 441
 Lebkuchen 524
 Lecithin 52, 109, 242, 250, 251, 434, 438, 476, 522, 591, 652
 Lectin 290, 407, 409
 Leguminose 86, 164, 311, 403, 429, 448, 495, 591
 Leinöl 97, 100, 120
 Leinsamen 284, 345
 Lemongrasöl 602
 Lendrich-Verfahren 561
 Leucin 104, 183, 184, 191, 408, 417, 419, 532, 534, 588
 Leucoanthocyanin 563
 Leukoanthocyanidin 587
 Leukotrien 100, 398
 Levan 174
 Lichenin 168, 512
 Liebstöckel 617
 Ligase 75, 88
 Lignan 115
 Lignin 165, 235, 419, 599
 Lignocerin säure 436
 Likör 301, 551, 615, 620
 Limonade 236, 624, 642
 Limonen 337, 603, 614, 616, 621
 Linalool 603, 615, 621
 Lindan 377
 Linolelaidinsäure 120
 Linolensäure 93, 97, 98, 100, 120, 124, 125, 417, 418, 429
 Linolsäure 93, 97, 98, 111, 120, 124, 125, 417, 429, 436, 438, 519, 575, 579
 Linse 164, 185
 Lipase 76, 80, 81, 82, 102, 208
 Lipid 91, 190, 598
 Lipidautoxidation 223
 Lipidperoxidation 124, 560
 Lipochrom 113
 Lipoid 92, 108
 Liponsäure 38
 Lipoproteid 193
 Lipoprotein 109, 111, 476, 513
 – Lipoprotein a 111
 Lipoxidase 82
 Lipoxxygenase 80, 82, 124, 208, 429, 579
 Lipoxxygenase-Kaskade 436, 437
 Listeria monocytogenes 307, 490
 Listerien 490
 Listeriose 307
 Lithium 57
 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung 145, 257
 Lorbeer 226, 301, 620, 621
 Low Density Lipoprotein (LDL) 109, 560, 567, 587, 599
 Lupanin 291
 Lupine 291, 591
 Lupinenproteinisolat 494
 Lupinenquark 494
 Lupinin 494
 Lupulon 266
 Lutein 114, 269, 270
 Luteolin 587, 601
 Lutter 549
 Lyase 75, 87
 Lychee 200
 Lycopin 269, 270, 588, 617
 Lycopsamin 294
 Lysergsäure 308, 309
 Lysin 50, 82, 86, 155, 181, 184, 191, 194, 195, 197, 202, 220, 305, 340, 488, 519
 Lysino-Alanin 195, 197
 Lysino-Asparagin 195, 197
 Lysozym 85, 166, 189, 233, 236, 476
 Lys-P-1 340
 Magermilch 209, 480
 Magnesium 4, 56, 57, 58, 59, 62, 65, 66, 68
 Maillard-Reaktion 128, 143, 145, 150, 152, 181, 208, 213, 219, 235, 323, 326, 331, 333, 340, 412, 419, 422, 430, 443, 446, 459, 478, 488, 502, 520, 522, 547, 560, 569, 594, 606
 Mais 133, 160, 269, 308, 311, 312, 315, 393, 477, 495, 502, 509, 511, 516, 518, 267
 Maiskeimöl 101, 113, 438, 525
 Maiskleber 525
 Maisstärke 163, 265, 525, 526
 Majoran 114, 226, 621
 Makrele 101, 307, 470
 Makrolid-Antibiotikum 236
 Makronährstoff 3, 36
 Malachitgrün 391
 Malathion 381
 Malaxation 436
 Maltase 150, 530
 Maltit 251, 257
 Maltol 153, 154, 268, 422, 427, 502
 Maltose 83, 153, 157, 158, 164, 257, 513, 521, 530, 547
 Maltotriose 83
 Malvidin 537
 Malz 517
 Malzextrakt 517
 Malzkaffee 561
 Malzmehl 517
 Mammelige 511
 Mancoceb 382
 Mandarine 412
 Mandel 61, 104, 311, 316, 326, 503, 598
 Maneb 382
 Mangan 56, 57, 58, 64, 627
 Mangellerscheinung 2
 Mangold 286, 578
 Maniok 288
 Maniokmehl 284
 Maniokstärke 525
 Maniokwurzel 284
 Mannan 168
 Mannit 147, 257
 Mannose 135, 145, 147, 150, 168, 530
 Mannuronsäure 170
 Margarine 112, 115, 116, 121, 127, 233, 242, 265, 269, 329, 434, 435, 442, 591
 Margarinsäure 442

Stichwortverzeichnis

Marinade 474
 Marmelade 606
 Marzipan 80, 148, 284, 502, 503, 552
 Matcha-Tee 566
 Mate 556
 Matsutakepilz 592
 Mäuselton 544
 Mayonnaise 104, 126, 162, 170, 245, 265, 305, 446
 Mazeration 551
 Meerrettich 60, 192, 234, 617
 Mehl 84, 168, 218, 510, 515, 516
 – Ausmahlungsgrad 515
 – Bleichung 516
 – Type 515
 Mehlbehandlung 516
 Mehlbehandlungsmittel 277
 Mehlkörper 513, 514
 Mehltau 543
 Melamin 283, 358
 Melanin 81
 Melanoidin 115, 155, 420
 Melasse 498, 500
 Melatonin 202
 Melibiose 530
 Melisse 621
 Melone 211, 578
 Menachinon 49
 Mengenelement 56, 57
 – Gehalt in Lebensmitteln 57
 Menthol 602
 Mescaline 299, 556
 Meso-Inosit 38, 109
 Metabolischer Weg 231
 Metaldehyd 382
 Metalloenzym 74
 Metallprotein 193
 Methämoglobin 287, 369
 Methämoglobinämie 287
 Methanol 283, 338, 339, 532
 Methional 413, 415, 480, 481
 Methionin 60, 183, 184, 187, 426, 578, 591
 Methyl-2-p-hydroxyphenylethylketon 412
 Methylaminopropionsäure 296
 Methylcellulose 165, 247, 546, 622
 Methylchavicol 301, 615
 Methyleugenol 301, 302, 621
 Methylglyoxal 331, 333, 422, 502
 Methylketon 127
 Methyltestosteron 393
 Methylxanthin 556, 557
 Metmyoglobin 455

Mevalonsäure 582, 602
 Micelle 190
 Michaelis-Menten-Gleichung 78
 Miesmuschel 111
 Migration 368
 Mikronährstoff 3
 Mikroorganismen 33
 – xerophile 33
 Milch 41, 57, 58, 61, 72, 82, 83, 93, 96, 111, 124, 159, 179, 184, 185, 192, 194, 195, 206, 209, 210, 218, 223, 233, 237, 239, 246, 289, 305, 307, 311, 320, 335, 347, 353, 354, 356, 358, 377, 389, 391, 426, 480, 649, 650
 – Fett 93, 96
 – Haltbarmachung 209
 – hitzebehandelte 335
 Milcheiweiß 602
 Milcherzeugnis 487, 644, 655
 Milchprodukt 58, 61, 80, 84, 467
 – lactosefreies 80, 84
 Milchprotein 198
 Milchpulver 126, 488
 Milchsäure 59, 221, 233, 250, 251, 305, 443, 452, 462, 487, 492, 494, 520, 523, 624
 Milchsäurebakterien 225, 622
 Milchsäuregärung 552, 594
 Milchsokolade 488, 568, 649
 Milchzucker 135, 159, 304, 480
 Minamata-Krankheit 346
 Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH) 361
 Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH) 361
 Mineralölkohlenwasserstoff 283
 Mineralölkomponente 360
 Mineralstoff 2, 4, 46, 55, 56, 278, 486, 513, 515, 578, 598, 654
 – Einteilung 56
 Mineralwasser 61, 355, 640, 655
 Miraculin 264
 Miso 495
 Mitosehemmer 376
 Mogulstärke 527
 Möhre 211
 Molke 159, 488, 492
 Molkenprotein 481, 483
 Molluskizid 283, 376
 Molybdän 56, 57, 64
 Monellin 260
 Monoaminoxidase 202, 307
 Monochloressigsäure 237
 Monochlorpropandiol 466

Monochlorpropandiol-Ester (MCPD-Ester) 326, 434
 Monoglycerid 118, 242, 244, 329, 445
 Mononatriumglutamat 266, 333
 Monooxidasehemmer 299
 Monophosphorsäureester 83
 Monosaccharid 132, 133, 333, 530, 598
 Mungobohne 591
 Mungobohnenmehl 524
 Mungobohnenstärke 591
 Muramidase 85
 Muraminsäure 166
 Murein 85, 166
 Muscarin 388, 592
 Muschel 283, 303, 305, 345, 473
 Muskat 614
 Muskatnuss 299, 617
 Muskel 30
 Muskelprotein 193
 Mutagen 283, 339, 341
 Mutagenität 231
 Mutarotation 137, 145
 Mutterkorn 283, 308
 Muttermilch 486
 Mykotoxin 207, 283, 310, 311, 312, 393, 397, 463
 Myoglobin 178, 235, 250, 455
 Myosin 193, 399, 451
 Myrcen 621
 Myristicin 296, 299, 617
 Myristinsäure 93, 97, 111, 481
 Myrosinase 85, 417, 590, 617

N

Na-Carboxymethyl-Cellulose 165
 N-Acetylglucosamin 166, 486, 592
 Nahrungsmittel 467
 Nährstoff 2, 4, 15, 21, 23, 25, 282
 – essenzieller 2
 – physiologische Bedeutung 2, 4, 15, 21, 23, 25
 Nahrungsergänzungsmittel (NEM) 46, 68, 230, 278, 654
 Nährwert 598
 Nährwertdeklaration 650
 Naringenin 587, 601
 Naringin 85, 261, 266, 600, 601
 Naringinase 85, 601
 Natamycin 233, 236, 493
 Natrium 56, 57, 58, 59, 60, 61, 65, 66

Natriumcarboxymethylcellulose (CMC) 247
 Natriumchlorid 56
 Natriumcyanid 388
 Natto 495
 Necinbase 292
 Nelke 114, 226, 550
 Nelkenöl 614
 Nelkenpfeffer 614
 Nematizid 283, 376
 Nematode 214, 472
 Neohesperidin 260
 Neohesperidin-dihydrochalcon 261
 Neotam 260, 263
 Neral 602
 Net Protein Utilization (NPU) 186
 Neuberg-Ester 530
 Neukom-Stärke 162
 Neunauge 303
 Neurospora-Arten 127
 Niacin 36, 40, 74, 81
 Nichtcarbonathärte 630
 nicht enzymatische Bräunung 420, 478, 521, 560
 nicht flüchtige Säure 541
 Nickel 56, 57
 Nicotin 382
 Nicotinadenin dinucleotid (NAD) 77, 81, 530
 Nicotinadenin dinucleotidphosphat (NADP) 77
 Nicotinadenin diphosphat (NADPH) 289
 Nicotinamidadenin dinucleotid 74
 Nicotinamidadenin dinucleotidphosphat 74
 Niob-95 283, 355
 Nisin 233, 236
 Nisinsäure 97
 Nispero 602
 Nitrat 82, 233, 235, 282, 286, 578, 626, 628
 Nitratreduktase 82, 235
 Nitrilosid 286
 Nitrilotriacetat 631
 Nitrit 82, 233, 235, 287, 319, 627
 Nitritpökelsalz 235
 Nitrofuran 391
 Nitromoschus-Verbindungen 393
 Nitrosamin 50, 236, 283, 319
 Nitrosopiperidin 319
 Nitrosopyrrolidin 319
 Nivalenol 315
 N-Methylhydrazin 295

N,N-Dimethyldithiocarbamidsäure 382
 Noisette 505
 Nonadienal 579
 Nonylphenol 393
 No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) 332
 No Observed Effect Level (NOEL) 231
 Nootkaton 413, 430, 603
 Noradrenalin 299
 Nordihydroguajaretsäure 114
 Nordseegarnele 111
 Norharman 340
 Novel Food 210, 653
 Nucleinsäure 62, 64, 83, 133, 177, 200
 – Stoffwechsel 83
 Nucleoprotein 193
 Nucleosidtriphosphat 88
 Nucleotid 200, 458
 Nudel 218, 316, 515
 Nugat 505
 Nulltoleranz 374, 391, 653
 Nuss 41, 61, 311, 420, 505, 598
 Nutridynamik 3
 Nutrikinetik 3

O

Oberflächenbehandlung 363
 Oberflächenwässer 626, 632
 Obst 31, 72, 80, 81, 83, 171, 173, 206, 211, 219, 233, 234, 311, 314, 320, 345, 369, 381, 417, 552, 578, 587, 597, 598, 605, 607, 640
 – Haltbarkeit 605
 – Lagerung 605
 – Verderb 552
 – Wassergehalt 31
 – Weichfäule 80, 83
 – Zusammensetzung 598
 Obstbranntwein 549
 Ochratoxin 33
 Ochratoxin A (OTA) 283, 311, 312, 314
 Oechsle-Grad 537
 Oenin 601
 Okadasäure 304
 ökologischer Landbau 654
 Oleo margarin 440, 442, 445
 Oleuropein 595
 Oligofructose 167
 Oligopeptid 187, 188
 Oligosaccharid 83, 132, 157, 159, 164, 486, 501, 508
 Olive 213, 587, 595
 Olivenöl 41, 98, 112, 113, 436, 437, 446
 – extra natives 436
 – Kalt gepresstes 437
 Ölsaart 388, 434
 Ölsäure 93, 97, 104, 111, 119, 120, 436, 441, 481, 519, 575
 Önidin 537
 Oolong-Tee 565
 Orange 599, 601
 Orangeat 606
 Orangensaft 85, 87, 182, 601, 607
 – Entbitterung 85
 Orange Pekoe 563
 Oregano 226
 Ornithin 182, 199, 202, 305, 340
 Orn-P-1 340
 Orotsäure 36, 484
 Orthophenylphenol 238
 Orthophosphorsäure 254
 Oryzanol 112, 511
 Osazon 145
 Osborne-Fraktionierung 194
 Ossein 467
 Östrogen 393
 Ovalbumin 399, 476
 Ovomuroid 193
 Ovoverdin 473
 Oxalsäure 58, 282, 287, 578, 599
 Oxidase 208, 318
 Oxidation 52
 – β -Oxidation 52
 Oxidoreduktase 75, 79, 218
 Oxofettsäure 104
 Oxymyoglobin 455
 Ozon 239, 636

P

Palatinose 254, 257
 Palmensaft 550
 Palmfett 445
 Palmitinsäure 97, 111, 116, 438, 441, 481, 575
 Palmitoleinsäure 97
 Palmkernfett 96, 98, 118, 121, 127, 437, 445
 Palmöl 101, 113, 118, 126, 269, 329, 357, 437, 443
 Palmzucker 501
 p-Aminobenzoessäure 391
 Pangamsäure 36

Stichwortverzeichnis

- Paniermehl 521
 Pankreaslipase 82
 Pantothensäure 74, 508
 Papain 76, 86, 87
 Papaya 87
 Paprika 251, 269, 420, 588, 594, 601, 610, 614, 617, 622
 Paralytic Shellfish Poisoning 303
 Paranuss 61, 63, 355, 401
 Parasit 472
 Parathion 381, 382
 Parfümranzigkeit 127, 493
 Parmesan 267
 Pasteurisieren 208, 217
 Pasteurisierung 83, 209, 481, 488
 Pastinake 297, 409
 Patentblau 270, 276
 Patulin 283, 311, 312, 493
 Pazifischer Pollack 471
 p-Cumarsäure 419
 Pekoe 563
 Pektin 80, 83, 85, 133, 148, 159, 165, 169, 171, 237, 246, 247, 283, 338, 339, 498, 539, 578, 591, 598, 601, 605
 Pektinase 80, 83, 84, 208
 Pektinesterase 76, 80, 82, 83
 Pektinmethylesterase 85
 Pelargonidin 601
 Penicillin 389
 Penicillium-Arten 310, 311, 314, 493, 624
 Penicillium patulum 33
 Pentachlorphenol 283, 387
 Pentosan 133, 168, 514, 520
 Pentosanase 517
 Pentosidin 156
 Pentulose 135
 Pepsin 76, 78, 86, 178, 198, 448, 492
 Peptid 80, 86, 87, 177, 187, 266, 458, 492, 602
 Peptidase 76, 86, 408
 Pepton 492
 Perchlorat 369
 Perchlorethylen (PER) 283, 348, 349, 627
 Pericarp 511, 512
 Perlgraupen 164
 Perlkaffee 559
 Perlsago 525
 Perlzwiebel 595
 Peroxidase 80, 81, 192, 208, 218, 234, 593
 Persipan 284, 505
 Persistenz 377
 Pestizid 283, 374, 375, 434, 485
 Petersilie 211, 297, 299, 409, 620
 Pfeffer 610, 622
 Pfefferminzöl 602
 Pferd 457
 Pferdefleisch 450
 Pfirsich 212, 216, 284, 338, 401, 599, 606
 Pfirsichkern 505
 Pflanzenfett 98, 111, 116
 Pflanzengummi 135, 159, 170, 171
 Pflanzenkohle 270
 Pflanzenöl 311, 434, 445
 Pflanzenphenol 582, 583
 Pflanzenprotein 326, 495
 Pflanzenschleim 148
 Pflanzenschutzmittel 238, 375, 652, 655
 Pflanzenwachs 113, 435
 Pflaume 147, 284, 598, 599
 Pflaumenmus 606
 Phalloidin 592
 Phaseolin 591
 Phaseolunatin 284, 591
 Phasin 591
 Phellandren 621
 Phenol 114
 Phenolcarbonsäure 615
 Phenoxidase 595
 Phenoxycarbonsäure 376
 Phenylacetaldehyd 415
 Phenylalanin 86, 183, 184, 202, 337, 397, 408, 419
 Phenylethylamin 202, 307, 308
 Phenylethylsenfö 582
 Phenylketonurie 260, 408
 Phenylpropanoid 301
 Pheromon 508
 Phlein 167
 Phosphat 522, 626
 Phosphatase 76, 82
 Phosphatid 108, 109, 202
 Phosphoenolpyruvat 87
 Phospholipid 49, 52, 62, 82, 83, 483
 – Stoffwechsel 83
 Phosphoprotein 181, 193
 Phosphoprotein 476
 Phosphor 56, 57, 59, 62, 67
 Phosphorylase 165
 Photosynthese 133, 135, 352, 376, 545
 Phthalimid-Fungizid 382
 Phthalsäureester 393
 p-Hydroxybenzoesäure 599
 p-Hydroxybenzylsenfö 617
 Phyllochinon 41, 49
 Physalis 598
 physikalische Halbwertszeit 350
 Phytansäure 104
 Phytinsäure 2, 58
 Phytoalexin 409
 Phytohämagglutinin 282, 290
 Phyto-Östrogen 4, 587, 591
 Phytosterin 111
 Phytosterol 109, 111
 Pilz 61, 63, 82, 158, 166, 219, 251, 268, 282, 295, 314, 345, 346, 353, 387, 592
 Piment 226, 301, 614, 622
 Pinen 620, 621
 Piperazindion 557
 Piperidin 614
 Piperin 610, 614
 Pistazie 312
 Plattfisch 469
 Plutonium-239 349
 Pökeln 221
 Pökelsalz 82, 250
 Pökellung 235, 459
 Polcyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK) 283
 Polenta 511
 Polonium-210 283, 349, 355
 polybromiertes Biphenyl 348
 Polychlordibenzofuran (PCDF) 387
 Polychlordibenzo-p-dioxin (PCDD) 387
 polychloriertes Biphenyl (PCB) 347, 348, 393
 – dioxin-ähnliches (dl-PCB) 348
 – nicht-dioxin-ähnliches (ndl-PCB) 348
 Polychloriertes Biphenyl (PCB) 283, 348
 polychloriertes Dibenzodifuran (PCDF) 347
 Polychloriertes Dibenzodioxin (PCDD) 283, 347
 Polychloriertes Dibenzofuran (PCDF) 283
 Polcyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK) 127, 235, 317, 318, 434, 460, 628
 Polydextrose 257, 258, 259
 Polyenfettsäure 49, 82
 Polyfructosan 135, 159, 167
 Polygalacturonase 84
 Polyglycerinpolyricinoleat 245

- Polyhalogenierte aromatische Verbindung 347
- Polymerisation 446
- Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbon (POSH) 368
- Polypeptid 187, 192, 236
- Polyphenol 4, 519, 536, 557, 565, 566, 583, 591
- Polyphenole 2
- Polyphenoloxidase 80, 81, 563, 582, 601
- Polyphosphat 452
- Polysaccharid 30, 83, 132, 159, 258, 559
- Polysorbat 251
- Pontischer Honig 299
- Popcorn 420
- Porree 286, 579
- post mortem 465
- Präbiotikum 167
- Praebiotica 487
- Praline 552
- Präserve 209, 474
- Precursor 337, 417, 420, 424, 601
- Preiselbeere 233, 598
- Primärstruktur 189
- Prion 199, 449
- Pristansäure 104
- Probiotika 258, 487
- Profilin 199, 404
- Progesteron 393
- Prolamin 194
- Prolin 50, 308, 319, 422, 454, 467, 598
- Promazin 390
- Propenthion 579
- Propenylcysteinsulfoxid 579
- Propionsäure 233, 234, 492, 523
- Propylenoxid 238, 239
- Prostaglandin 100, 407
- prothetische Gruppe 74, 82, 193
- Protamin 194
- Protease 86, 87, 198, 200, 208, 237, 467, 483, 492
 - Inhibitor 2, 200
- Proteid 190, 193
- Protein 2, 4, 30, 32, 64, 72, 80, 82, 86, 154, 177, 178, 181, 182, 184, 185, 187, 188, 189, 193, 208, 209, 244, 248, 260, 282, 290, 305, 339, 397, 398, 419, 447, 448, 458, 474, 486, 495, 539, 559, 591, 598
 - biologische Wertigkeit 182, 184, 185
 - Biosynthese 184
 - Denaturierung 209
 - Gewinnung 495
 - Löslichkeit 193
 - Mutogene 339
 - Struktur 189
 - Strukturformel 188
 - Tertiärstruktur 181
- Proteinase 517
- Protein-Auflösungsmittel 277
- Proteinbiosynthese 64, 178, 238
- Proteinhydrolysat 181, 326
- Proteinsynthese 314, 315
- Proteom 178
- Protocatechusäure 599
- Provitamin 113, 644
 - A 113
- Prozesskontaminante 277, 281, 317, 321, 331, 333, 337, 338, 434, 560
- PR-Toxin 316, 493
- Pseudoallergen 406
- Pseudoallergische Reaktion (PAR) 87, 397, 406, 407
- Pseudogetreide 510, 518, 591
 - Nährstoffgehalt 518
- Psoralen 297, 298
- Pteroylmonoglutaminsäure 50
- Pudding 163
- Pu-Erh-Tee 566
- Pullulanase 84, 164
- Pulverkaffee 126
- Purin 50, 331, 496
- Purinalkaloid 556
- Purinbase 556
- Putrescin 202, 305, 307
- Pyranose 140
- Pyrazin 420, 421
- Pyrethrum 382, 383
- Pyridin 422
- Pyridosin 195, 488
- Pyridoxal 237
- Pyridoxin 40, 42, 74
- Pyrimidin 50
- Pyrokohlensäurediethylester 239
- Pyrokohlensäuredimethylester 236, 342
- Pyrophosphat 465
- Pyrosin 167
- Pyrralin 156
- Pyrrrol 422
- Pyrrrolen 422
- Pyrrolidoncarbonsäure 198
- Pyrrrolizidin-Alkaloid 282, 291, 298, 556
- Pyrrrolysin 184
- Pyruvat-Decarboxylase 76

Q

- Q₁₀-Wert 208
- QbA-Wein 542
- Quantum satis 234, 254, 257, 269, 505
- Quark 493
- Quartärstruktur 189, 210
- Quecksilber 57, 283, 344, 346, 592, 628
- Quellstärke 160, 163
- Quellwasser 626, 641
- Quentin-Verfahren 498
- Quercetin 114, 340, 519, 587
- Quinoa 519, 591
- Quintozen 382

R

- Racemisierung 179
- Radieschen 286, 288
- Radionuklid 283, 349, 350
- Radium-226 283, 349, 355
- Raffinade 498
- Raffination 328, 434
- Raffinose 159, 499, 530, 531
- Rahm 209
- Ranzigwerden 216
- Rappengeschmack 543
- Raps 115, 434, 477, 508
- Rapsöl 97, 113, 120, 438, 443
- Rauch 233, 235
- Raucharoma 235, 430, 471
- Räucherlachs 471
- Räuchern 221, 460
- Räucher-Rauch 221, 317, 326, 430, 582
- Rauchkondensat 430
- Reaktionsaroma 430
- Rebaudiosid 263
- reduzierender Zucker 420, 560
- Reifungshormon 601
- Reis 36, 63, 225, 276, 314, 345, 366, 401, 495, 509, 511, 516, 518, 546
- Reiskeimöl 511
- Reiskleieöl 511
- Reisnudel 524
- Reisstärke 524, 525, 550, 591
- Remoulade 446
- Rennin 86, 483, 492
- Reserveprotein 512
- Resveratrol 587, 588
- Retinol 36, 41, 47, 602
- Retinol-Äquivalent 44

Stichwortverzeichnis

Retrogradation 160, 163, 164, 242
 Rettich 85, 213, 286, 288, 578, 594
 Revertante 340, 341
 RGT-Regel 208
 Rhabarber 58, 213, 287, 578
 Rhamnose 143, 150, 171, 583
 Rheologie 516
 Rhizomgewürz 610, 618
 Rhizopus-Arten 127, 495
 Riboflavin 41, 74, 81, 270, 601
 Ribonuclease 178
 Ribonucleinsäure (RNA) 135, 150, 312
 Ribonucleotid 267
 Ribose 135, 150, 424
 Ribozym 72
 Ribulosediphosphat 133
 Rigor mortis 211, 268, 451, 458, 464, 468
 Rind 178, 192, 211, 457
 Rindengewürz 610, 619
 Rinderfinne 449
 Rindertalg 438, 443, 445
 Rindfleisch 41, 57, 64, 111, 185, 207, 216, 217, 346, 353, 426, 449
 Robison-Ester 530
 Rodentizid 283, 376
 Roggen 167, 308, 401, 509, 511, 515, 517
 Roggenbrot 225, 493
 Roggen-Mutterkorn 158
 Roggenvollkornbrot 31
 Rohfaser 165, 171
 Rohlaktritz 505
 Rohprotein 198
 Rohrzucker 133, 135, 140, 148, 158, 374, 500, 530
 Rohschinken 459
 Rohwurst 148, 250, 462, 463, 552
 Rompun 390
 Röntgenstrahlung 221
 Roquefort 493
 Rosa Pfeffer 614
 Rosenkohl 590
 Roséwein 537
 Rosine 422, 599, 605
 Rosmanol 114
 Rosmarin 114, 226, 242, 620, 621
 Rosmarinsäure 114
 Röstaroma 154, 412, 422
 Röstdextrin 163
 Röstkaffee 420
 Rotbarsch 470
 Rote Bete 269, 271, 286, 321, 413, 578
 Roter Pfeffer 613

Rote Traube 271
 Rotkohl 271, 592
 Rotwein 87, 308, 314, 409, 536, 539, 541, 587
 Roundup-Ready-Soja 578, 591
 Rübe 213, 287, 376, 582, 592, 595
 – Lagerung 592
 Rübensirup 502
 Rübenzucker 133, 135, 158, 498, 499, 530, 545
 Rubidium 57
 Rüböl 98
 Rübsenöl 438
 Rückstand 283, 373, 406, 649, 652
 Rucola 286
 Rum 500, 549
 Rutin 587
 Rutinose 601

S

Saatbehandlungsmittel 382
 Sabinen 614, 620
 Sabinol 602
 Saccharase 508
 Saccharid 132
 Saccharin 258, 260, 266
 Saccharinsäure 146
 Saccharose 80, 83, 135, 147, 157, 158, 220, 254, 257, 258, 264, 265, 276, 336, 498, 502, 508, 530, 559, 598
 – Süßkraft 502
 Saccharosepolyester 265
 Safloröl 97, 101, 116, 438
 Safran 159, 269, 617
 Saflorl 301
 Sagostärke 525
 Sahne 216, 244, 265, 488
 Salami 307, 462
 Salat 212, 213, 286, 317, 382
 Salatöl 265, 446
 Salatsoße 162, 165, 170, 446
 Salbei 114, 226, 303, 620, 621
 Salbutamol 393
 Salicylsäure 237, 239, 582, 599
 Salmiak 505
 Salmonella spp. 33
 Salmonella typhimurium 341
 Salmonelle 207, 217, 223, 231, 234, 305, 478
 – Serotype 305
 Salsolin 567
 Salsolinol 567
 Salz 220, 232, 610
 Samenfett 118
 Samengemüse 578
 Samengewürz 610, 617
 Sanddornöl 438
 Saponin 519, 592
 Sardelle 61
 Sardine 41, 63
 Sarkolemm 87
 Sarkomer 452
 Sarkoplasma 458
 Sarkoplasmatisches Retikulum 452
 Sarkosin 182
 Sauergemüse 237, 467
 Sauerkraut 40, 201, 221, 308, 409, 552, 594, 605
 Sauermilch 487
 Sauermilchkäse 490
 Sauermilchkäserei 86
 Säuern 220
 Sauerteig 520, 521, 552
 Säuglingsnahrung 80, 488
 Säureregulator 642
 Saxitoxin 283, 303, 304, 388, 409, 473
 Schadstoff 374
 Schaf 449
 Schafffleisch 450
 Schafmilch 493
 Schalenobst 598
 Schalentier 403, 467
 Scharinger-Dextrin 163
 Schaumbildner 247
 Schaumwein 546
 Scheinfrucht 598, 602
 Schellfisch 111, 469
 Schimmelpilz 33, 83, 206, 234, 237, 311
 Schlacht tierbeschau 448
 Schlachtung 451
 Schleimstoff 174
 Schmalz 445
 Schmelzkäse 248, 494
 Schmierkäse 493
 Schnittkäse 490, 492
 Schnittlauch 579, 620
 Schoch-Verfahren 160
 Schokolade 109, 242, 420, 566, 568, 655
 Schokoladenpulver 568
 Schönungsmittel 541
 Schwarzer Pfeffer 610
 schwarzer Senf 617
 Schwarzer Tee 564
 Schwarzwurzel 213, 258
 Schwefel 56, 57, 60, 62

- Schwefeldioxid 233, 467, 649
 Schwefelwasserstoff 427
 Schweflige Säure 234, 605
 Schwein 211, 457
 Schweinefinne 449
 Schweinefleisch 41, 109, 111, 216, 387, 424, 448, 450, 459, 462, 650
 Schweineschmalz 116, 438
 Schwermetall 283, 652
 Scombroid-Vergiftung 308
 Scrapie 449
 Scrapie-Krankheit 199
 Secalin 167
 Seduheptulose 143
 Seelachs 471
 Seeteufel 470
 Seetieröl 97, 119
 Seidenfibroin 192
 sekundärer Pflanzenstoff 2
 Sekundärmetabolit 226
 Sekundärstruktur 189, 200
 Selen 4, 56, 57, 58, 60, 63, 67, 68
 Selenocystein 184
 Selenose 67
 Selenpyramide 69
 Sellerie 200, 213, 287, 297, 298, 404, 409, 578, 592, 620, 649
 Senecio-Alkaloid 556
 Senf 60, 85, 115, 232, 288, 401, 417, 578, 617, 649
 Senföl 98, 288, 582, 590, 619
 Senfölglycosid 60, 85, 417, 617
 Separatorenfleisch 461
 Sequenz 200
 Serin 109, 181, 182, 197, 202, 314, 422, 476, 483
 Serin-Kephalin 109, 181
 Serotonin 299, 308, 398, 409
 Serumalbumin 178, 192
 Serumprotein 193
 Sesam 63, 311, 403, 420
 Sesamol 114, 115, 438
 Sesamöl 114, 115, 438
 Sesquiterpen 602
 Sherry-Wein 545
 Shikimisäure 599
 Shortening 445
 Siedefett 434, 445
 Silicium 56, 57
 Sinalbin 582, 617
 Sinigrin 85, 590, 617
 Skleroprotein 192, 193, 198
 Soja 185, 289, 399, 422, 434, 495, 649
 Sojabohne 42, 52, 186, 242, 400, 438, 494, 495, 591
 Sojakäse 495
 Sojalecithin 108, 444
 Sojamilch 494
 Sojaöl 97, 101, 109, 113, 116, 119, 120, 438, 443, 445, 446
 Sojaquark 494
 Sojasoße 179, 181, 622
 Solanin 282, 290, 292, 409, 579, 588
 Solanin-Alkaloid 556
 Sonnenblumenkern 316
 Sonnenblumenöl 41, 97, 101, 109, 116, 435, 443
 Sorbinsäure 232, 233, 407, 493, 523
 Sorbit 147, 148, 250, 254, 257, 502, 537, 598
 Sorbose 148
 Sorghum 135
 Sorghumzucker 284
 Soße 163
 Sotolon 181, 466
 Souchong 563
 Spaghetti 164
 Spargel 167, 211, 213, 216, 217, 578
 Spartein 291, 292, 494
 Speiseeis 84, 170, 217, 245, 265, 445
 Speisefett 31, 80, 93, 104, 118, 121, 211, 223, 328, 433
 – Wassergehalt 31
 Speisemorchel 592
 Speiseöl 31, 41, 80, 93, 118, 328, 433, 591
 – Wassergehalt 31
 Sphäroprotein 190
 Sphingomyelin 476
 Spinat 41, 58, 61, 82, 202, 211, 213, 216, 217, 271, 286, 287, 317, 578
 Spirituose 266, 276, 342, 532, 655
 Sprossgemüse 578
 Sprühtrocknung 219, 220, 488, 494
 Spurenelement 57, 278
 – essenzielles 57
 – nicht-essenzielles 57
 Squalen 112, 602
 Squalen-Zahl 112
 Stabilisator 170, 245, 248, 337, 552, 596, 642
 Stabilisierungsmittel 541
 Stachelbeere 287, 599
 Stammwürzegehalt 547
 Stängelgemüse 578
 Staphylococcus aureus 33, 306
 Staphylokokken 207, 234, 305, 306
 Starkbier 548
 Stärke 80, 83, 84, 133, 135, 159, 160, 162, 163, 164, 172, 178, 213, 237, 247, 248, 419, 448, 502, 522, 525, 526, 527, 578, 588, 592, 598
 – dünnkochende 160
 – enzymatische Spaltung 164
 – -ester 163
 – -ether 163
 – granuläre 164
 – modifizierte 160, 247, 248, 525
 – native 162, 247, 525
 – Neukom- 162
 – oxidierte 163
 – phopshorylierte 162
 – phosphatmodifizierte 163, 527
 – Quellvermögen 526, 527
 – resistente 163, 172
 – säuremodifizierte 160, 163
 – unverkleisterte 527
 – vernetzte 162
 Stärkeacetat 163
 Stärkehydrolysat 255
 Stärken 242
 Stärkeverzuckerung 84, 88, 159
 Steak 154
 Stearin 440
 Stearinsäure 93, 97, 111, 438, 441, 481, 575
 Steinobst 598
 Sterigmatocystin 283, 314
 Sterilisieren 208
 Sterilisierung 209, 232
 Sterin 109
 Sternanis 301
 Steroid 419
 Steroidabkömmling 393
 Sterol 109, 121, 242
 Steviol 263
 Steviolglycosid 263
 Steviosid 261, 262
 Stigmasterin 111
 Stigmasterol 111
 Stillböstrol 393
 Stoffwechsel 92, 419
 – Aminosäure 419
 – Fett 92, 419
 – Kohlenhydrat- 419
 – Produkt 419
 – Terpen 419
 – Zimtsäure 419
 Strecker-Abbau 154, 331, 420, 422

Stichwortverzeichnis

Streckeraldehyd 422
 Stremellachs 471
 Streptococcus-Arten 441
 Streptomyces-Arten 413, 501
 Stresnil 390
 Strontium-89 283, 350, 354
 Strontium-90 283, 350, 354
 Struktur-Wirkungsbeziehung 427
 Struma 288
 Strychnin 388
 Succinoglycan 174
 Sucralose 260, 263
 Sucrose 158
 Sudanrot-Farbstoff 283, 356
 Südfrucht 598
 Sulfid 2, 627
 Sulfid 649
 Sulfittoleranz 408
 Sulfonamid 391, 485
 Sultanine 599, 605
 Suppenwürze 525
 Suppenwürze-Aroma 181, 220
 Surimi 475
 Süßgeschmack 251, 254, 258
 Süßholz 264
 Süßholzsatz 505
 Süßholzwurzel 505
 Süßkartoffel 524
 Süßkraft 158, 258, 269, 502, 601
 Süßlupine 494
 Süßstoff 254, 258, 260, 266
 Süßungsmittel 88, 147, 158, 168, 254, 498
 Süßware 80, 84, 144, 258, 269, 436, 467, 502, 527, 552, 618
 Synärese 527
 Synergismus 231
 Synergist 268
 Synthese 75
 Synthetase 75, 88
 systemisches Herbizid 376
 Szechuanpfeffer 614

T

T-2-Toxin 315
 Tabak 152, 311, 582, 645
 Tabakrauch 318
 Tafelwasser 641
 Tannin 541, 605
 Tapioka 160, 525
 Tapiokastärke 265, 525
 Tartrazin 270, 271, 407
 Tasmanischer Bergpfeffer 613
 Taurin 60, 62, 642
 Tee 63, 80, 144, 239, 294, 303, 376, 388, 556, 562, 563, 585, 587, 630
 – Herstellung 563
 Teigführung 520
 Teiglockerung 514, 552
 Teigwaren 357, 524
 Tempeh 495
 Teratogenität 231
 Terpen 2, 601, 602, 610
 – Biosynthese 602
 Terpenoid 112
 Terpinen 621
 tert.-Butylhydroxychinon (TBHQ) 240
 Tertiärstruktur 189, 190, 200, 210
 Testosteron 393
 Tetanus-Toxin 388
 Tetrachlorethen 283, 348, 628
 Tetrachlorethylen 627
 Tetracyclin 238, 389
 Tetrahydrocannabinol (THC) 567
 Tetradotoxin 283, 304, 388
 Thaumatin 260
 Theaflavin 565
 Theanin 565
 Thearubigen 565
 Theobromin 556, 557, 565, 566
 Theophyllin 556, 557, 565
 thermisches Reaktionsprodukt 283
 Thiabendazol 238
 Thiamin 40, 41, 74, 223, 424, 459
 Thiazol 422
 Thiocarbamat 376
 Thioglucosid 115
 Thioglucosidase 85
 Thioglucosinolat 98, 288
 Thioklastische Spaltung 104
 Thiophosphorsäureester 381
 Thiouracil 390
 Threonin 181, 183, 184, 187, 422, 588
 Threose 134, 135, 413
 Thujen 620
 Thujon 283, 303, 545, 551, 620, 621
 Thunfisch 202, 344, 468
 Thunfischkonserve 87
 Thymian 226, 621
 Thymol 200
 Thymol 621
 Thyreostatika 283
 Thyreostatikum 390
 Thyroxin 63, 65
 Tiefgefrieren 81
 Tiefgefrierlagerung 208, 214
 Tiefkühlkost 163, 593
 Tierarzneimittel 391, 652, 655
 tierisches Fett 99
 Tintenfisch 473
 Titandioxid 270
 Tocopherol 41, 49, 114, 121, 126, 239, 435, 438, 443
 Tocotrienol 49
 Tofu 494
 Toluol 283, 422
 Tomate 100, 200, 212, 213, 251, 269, 291, 311, 409, 417, 418, 427, 578, 588, 598, 267
 Tomatenmark 594
 Tomatensaft 85
 Tomatidin 291, 292, 579, 588
 Tonic-Wasser 642
 Topinambur 167, 258
 Tortillas 511
 Total-Herbizid 369, 376, 387
 Totenstarre 211, 468
 Tourieren 445
 Toxin 282, 283, 303
 Toxische Reaktion 408
 toxischer Honiginhaltsstoff 509
 Toxizität 230, 294
 Toxoplasmose 214
 Tragant 148, 171, 247, 248
 Trägerstoff 165, 277, 431, 552
 Tranquilizer 390, 392
 Transaminase 76
 Transaminierung 182, 183
 Transferase 75, 82
 Trans-Fettsäure 93, 111, 127, 442
 Transglutaminase 82
 Traube 412
 Traubensaft 314, 587
 Trehalose 157, 158
 Trenbolon 393
 Trennmittel 165, 277, 522
 Trennöl 446
 Trester 624
 Tresterbranntwein 550
 Triazin 376
 Tributylzinn 393
 Trichine 214, 223, 448
 Trichlorethylen 627
 Trichlorphenol 387
 Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) 387
 Trichlorphon 391
 Trichothecen 283, 315
 Triglycerid 82, 92, 329, 435, 444, 446, 575
 Trihydroxystilben 587

Trimethylamin 468
 Trimethylaminoxid (TMAO) 467
 Trimyristin 617
 Trinitario 566
 Trinkbranntwein 549
 Trinkwasser 61, 224, 230, 239,
 345, 369, 388, 393, 625, 635, 636
 – Desinfektion 636
 – Entkeimung 239, 636
 – Entsäuerung 635
 Trioseredukton 145, 146
 Triphenylmethanfarbstoffe 276
 Trisaccharid 530
 Triterpen 113, 579
 Tritium 283, 349, 350, 352
 Trockenei 223
 Trockenfisch 474
 Trockenfrüchte 144
 Trockengemüse 594
 Trockenobst 61, 605
 Trockenpflaume 606
 Trocknen 218
 Trocknung 208
 Tropomyosin 193, 452
 Troponin 193, 452
 Trp-P-1 340
 Trp-P-2 340, 341, 343
 Trüffel 505, 592
 Trypsin 86, 192, 198, 290
 Trypsin-Inhibitor 86, 282, 290,
 399, 588, 591
 Tryptophan 183, 184, 187, 340
 Tutin 298
 Tylosin 389
 Tyndallisieren 209
 Typage 550
 Typ-I-Reaktion 396
 Tyramin 202, 307, 308
 Tyrosin 81, 86, 183, 184, 202,
 408, 419

U

Ubichinon 49, 52, 74
 Ultraschall (UHT) 209
 umami 251, 266
 Umesterung 115
 Umrötung 82, 235, 459, 463
 Umwelthormon 365
 Unerwünschter Stoff 281
 Unverseifbares 109
 Unverträglichkeitsreaktion 395,
 649
 Urease 178, 192
 Uronsäure 168

V

Vaccensäure 106, 483
 Valenzen 603
 Valin 183, 184, 408, 417, 419,
 420, 588
 Vanadium 57
 Vanille 412, 615
 Vanillin 412, 427, 615
 Vanillylalkohol 615
 Varroatoxose 509
 Verbraucherschutz 644
 Verdickungsmittel 170, 172, 245,
 431, 528
 Vernolsäure 104
 Verotoxin 207
 Verseifung 102
 Very Low Density Lipoproteins
 (VLDL) 109
 Vese 510
 Vicin 289
 Vinylchlorid (VC) 283
 Vio-Bin-Prozess 495
 Vitamer 40
 Vitamin 2, 4, 35, 36, 37, 38, 40, 41,
 42, 43, 45, 47, 48, 49, 50, 51, 59,
 61, 64, 66, 74, 79, 81, 112, 113,
 114, 121, 148, 209, 210, 217, 218,
 220, 235, 265, 269, 278, 441, 443,
 458, 484, 513, 516, 578, 587, 588,
 590, 601, 602, 644, 652, 654
 – A 4, 40, 41, 45, 47, 113, 114,
 121, 209, 235, 265, 269, 441, 443,
 484, 602
 – Ascorbinsäure 49, 50, 59, 74
 – B 50, 209, 218, 458, 578
 – B₁ 41, 74, 516
 – B₂ 41, 74, 601
 – B₆ 4, 42, 74
 – B₉ 42
 – B₁₂ 40, 42, 51, 64, 74
 – Biotin 40
 – C 4, 36, 40, 50, 148, 209, 217,
 235, 587, 588, 590
 – Calciferol 41, 48
 – Cobalamin 42, 51, 64, 74
 – D 4, 40, 41, 43, 45, 48, 114,
 441, 443
 – D₂ 112
 – D₃ 112
 – Dosis-Wirkungs-Beziehung 47
 – E 4, 40, 41, 42, 49, 114, 265, 443
 – fettlösliches 37, 41, 112
 – Folat 40, 42, 43, 50, 74
 – Folsäure 79
 – K 40, 41, 49, 114

– Mangel 43
 – Niacin 40, 74, 81
 – Nicotinsäure 209
 – Pantothensäure 74, 209
 – Phyllochinon 41
 – Pyridoxin 40, 42, 74
 – Retinol 41, 47
 – Riboflavin 41, 74, 81
 – Thiamin 40, 41, 74
 – Tocopherol 41, 49
 – Überdosierung 45
 – wasserlösliches 37, 38, 41, 484
 Vitaminoid 36, 52
 Vollei 185, 186, 216
 – Protein 186
 Vollkonserve 209, 232, 474
 Vollkorngetreide 61
 Vollkornprodukt 41
 Vollmilch 481, 487
 Vollmilchschokolade 568
 Vomitoxin 316
 Vorderschinken 459

W

Wacholder 549
 Wachs 172
 Wachsmas 527
 Wachstumsregulator 376
 Waldensche Umkehr 179
 Waldmeister 283, 301
 Walnuss 62, 63, 104, 289, 409, 599
 Walzentrocknung 219, 488
 Wasabi 618
 Wasser 29, 31
 – Gehalt in Lebensmitteln 31
 Wasseraktivität 32, 218
 Wasseraufbereitung 632
 Wasserbindungsvermögen 452,
 464, 527
 Wasserhärte 627
 Wasserstoffperoxid 237
 Weichfäule 80, 83
 Weichkaramelle 503
 Weichkäse 490, 493
 Weichmacher 283
 Weichtier 467, 473
 Weichweizen 515
 Wein 82, 230, 233, 235, 239, 283,
 311, 382, 428, 535, 543, 544,
 552, 644
 – Fehler 543
 – Korkgeschmack 428
 – Schädling 543
 – Verfälschung 544

Stichwortverzeichnis

Weinbehandlung 539
 Weinbrand 550
 Weinessig 550, 624
 Weinherstellung 537
 Weinsäure 221, 239, 254, 494, 599, 624
 Weintraube 147, 535, 598, 605
 Weißer Pfeffer 613
 Weißer Senf 617
 Weißer Tee 566
 Weißfisch 472
 Weißkohl 592, 594
 Weißwein 308, 536, 541
 Weißwurst 465
 Weißzucker 498
 Weizen 160, 167, 185, 192, 308, 312, 315, 401, 403, 502, 509, 510, 517, 518
 Weizenbrot 520
 Weizengriß 524
 Weizenkeim 42
 Weizenkeimöl 41, 111, 114, 438
 Weizenkleber 194, 408
 Weizenkleie 62
 Weizenmehl 57, 167, 186, 353, 525
 Weizenstärke 525
 Wermut 266, 283, 545, 551
 Wermutkraut 303
 Wermutwein 545
 Whisky 235, 319, 550
 Wildfrucht 598
 Winterisierung 435
 Wirsing 288, 590
 Wodka 550
 Worcester-Sauce 622
 Wurst 109, 236, 245, 455, 462
 Wurstwaren 31, 61, 80
 Würze 547
 Wurzelgemüse 578

X

Xanthan 170, 247
 Xanthin 331, 556
 Xanthinderivat 556
 Xanthophyll 114, 269, 601
 Xanthotoxin 298
 Xenohormon 365
 Xylan 135, 159, 165, 168, 502
 Xylit 148, 168, 254, 257, 502
 Xylol 283
 Xylose 135, 148, 171, 292, 502
 Xylulose 135

Z

Zearalenon (ZEA) 312, 315, 393
 Zeaxanthin 113, 269, 477, 617
 Zeranol 393
 Zerstäubungstrocknung 219
 Zichorien 258
 Zichorienkaffee 561
 Ziehmarginare 444
 Zigarettenrauch 340
 Zimt 114, 226, 283, 301, 619
 Zimtaldehyd 620
 Zimtöl 619
 Zimsäure 419, 582
 Zink 4, 56, 57, 58, 59, 60, 64, 65, 67, 69
 Zinn 56, 57
 Zirkon-95 283, 350, 355
 Zitrone 602, 606
 Zitronenöl 413, 430, 602
 Zöliakie 408
 Zucchini 582
 Zucker 218, 220, 232, 242, 321, 326, 331, 498, 537, 551, 598, 607, 642
 – reduzierender 321, 331
 Zuckerkalkohol 147, 254, 255, 502
 Zuckerarte 655
 Zuckeraustauschstoff 254, 258, 502
 Zuckercouleur 155
 Zuckerhirse 284
 Zucker-Karamellisierung 153
 Zuckerkulör 270, 276, 332, 333, 502, 518
 Zuckern 220
 Zuckerrohr 133, 158, 284, 500, 549
 Zuckerrübe 133, 158, 182, 498, 500
 Zuckerrübenkraut 502
 Zuckerrübensirup 502
 Zuckerwaren 518
 Zusatzstoff 229, 230, 374, 406, 409, 644, 649, 650, 655
 Zwiebel 60, 213, 223, 225, 226, 288, 289, 417, 477, 578, 592, 610
 Zwiebelgemüse 578
 Zwitterion 108, 179