

## Jahresbericht 1997

### Inhaltsverzeichnis

#### Arbeiten zum Genußwert von Lebensmitteln - Aroma und Geschmack als Qualitätsparameter

- Untersuchungen über die charakteristischen Geruchsstoffe von geröstetem Kaffee
- Apparatur für die quantitative Headspaceanalyse charakteristischer Geruchsstoffe von Baguetten
- Schlüsselaromastoffe in Reaktionsaromen
  - Identifizierung wichtiger Aromastoffe in thermisch behandelten Lösungen von Glucose bzw. Rhamnose und Cystein
  - Studien zur Bildung der potenten Aromastoffe 2-Methyl-3-furanthiol, 2-Acetyl-2-thiazolin und 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone aus Cystein und Kohlenhydraten
- Schlüsselaromastoffe in erhitzten Hefe-Extrakten - Korrelation mit Vorläuferaminosäuren
- Schlüsselaromastoffe in Milkschokolade und Kakaomasse
- Metallisches Fehl aroma in Buttermilch
- Reifung von Emmentaler Käse - Analyse der charakteristischen Geruchs- und Geschmacksstoffe
- Erkennung potenter Geruchsstoffe in Extrakten von gekochtem Rindfleisch - Vergleich von Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) mit Aromaextraktkonzentrationsanalyse (AEKA)
- Stabilität von Furanfettsäuren in Sojaöl
- Die Detektion gaschromatographischer Eluate mit Chemosensoren (HRGC/SOMMSA) - Eine hilfreiche Methode zur Standardisierung von Sensorarrays mittels Schlüsselaromastoffen von Lebensmitteln

#### Arbeiten zu Struktur/Wirkungsbeziehungen bei Biopolymeren

- Untersuchung von Disulfidbindungen in Getreideproteinen
  - Disulfidbindungen von gamma46-Gliadin
  - Verteilung von 35S-markiertem Glutathion auf die Osborne-Fractionen von Teig und Kleber
  - Isolierung und Charakterisierung von Cysteinpeptiden aus HMW-Untereinheiten von Roggenglutelin
- Rheologische, backtechnische und proteinchemische Untersuchungen von Dinkelsorten
- Untersuchungen über die Teigverfestigung bei der Herstellung von Weizenteigen
- Untersuchungen zur Backwirksamkeit von DATEM

## Arbeiten zur Charakterisierung toxischer Strukturen in Proteinen

- [Internationale Studie über die Bestimmung des Gliadinegehaltes von Weizenstärke](#)

## Tabellenwerk zum Nährstoffgehalt von Lebensmitteln

---

### Zusammenfassungen

#### 1. ARBEITEN ZUM GENUSSWERT VON LEBENSMITTELN - AROMA UND GESCHMACK ALS QUALITÄTSPARAMETER

##### 1.1. Untersuchungen über die charakteristischen Geruchsstoffe von geröstetem Kaffee

**Ausgangslage:** In den vergangenen Jahren sind die meisten Aromastoffe von geröstetem Kaffee identifiziert worden. Nur zwei erdig riechende Verbindungen waren noch unbekannt von den in Verdünnungsanalysen ermittelten potenten Geruchsstoffen.

**Forschungsziel:** Identifizierung der beiden Geruchsstoffe.

**Ergebnis:** Die beiden Verbindungen, die in Robusta-Kaffees in höheren Konzentrationen vorkommen als in Arabicas, wurden durch Vergleich ihrer GC- und MS-Daten mit denen entsprechender Referenzsubstanzen als 2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazin und 2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin (I) identifiziert. Ihre Geruchsschwelle (0,014 ng/L, Luft) war so niedrig wie die von 2-Ethyl-3,5-dimethyl- und 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin. Auch 3-Ethenyl-2-ethyl-5-methylpyrazin (II) wurde in geröstetem Kaffee gefunden. II leistet aber keinen Beitrag zum Kaffeearoma, weil seine Geruchsschwelle 8000 mal höher ist als die von I. Da beide Isomere bei der Kapillar-GC nicht getrennt wurden, erfolgte die Analyse nach HBr-Anlagerung an die Ethenylgruppe. In geröstetem Robusta-Kaffee wurde für die beiden Isomeren ein Verhältnis 1:1 gefunden.

### Index

##### 1.2. Apparatur für die quantitative Headspaceanalyse charakteristischer Geruchsstoffe von Baguetten

**Ausgangslage:** Die statische und die dynamische Headspaceanalyse sind in den meisten Fällen nicht geeignet für eine quantitative Analyse der Geruchsstoffe, die von einem Lebensmittel in den Gasraum abgegeben werden. Die statische Methode ist zu unempfindlich und die Anreicherung von Geruchsstoffen, die die dynamische Methode ermöglicht, führt zu unkalkulierbaren Verlusten. Die Genauigkeit der zuletzt genannten Methode kann aber verbessert werden, wenn stabile Isotopomere der Analyten als interne Standardsubstanzen verwendet und gemeinsam mit den Analyten angereichert werden.

**Forschungsziel:** Entwicklung einer Apparatur für die quantitative Analyse von Geruchsstoffen, die bei der Lagerung von Lebensmitteln emittiert werden. Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung der Abdampfzeiten von Geruchsstoffen bei Baguetten.

**Ergebnis:** Dem Prinzip der dynamischen Headspaceanalyse folgend wurde eine Apparatur entwickelt, mit der die Freisetzung von Geruchsstoffen aus Lebensmitteln quantifiziert

werden kann. Untersucht wurde damit die Aromastabilität von Baguetten, die nach dem Intensifée- (INT) und dem Artisanal-Verfahren (ART) hergestellt worden waren und die sich in den Aromaprofilen erheblich unterschieden.

Bestimmt wurden die Konzentrationen von 12 Geruchsstoffen, die 1 h, 2,5 h und 4 h nach Verlassen des Ofens während eines Zeitraums von 15 min von einem Baguette verdampfen. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden Mischungen hergestellt, die die Geruchsstoffe in den in den Headspaceanalysen gefundenen Konzentrationen enthielten. Sensorische Untersuchungen dieser Mischungen, bei denen die neue Apparatur als Olfaktometer diente, zeigten, daß ihre Aromaprofile mit denen der Baguetten INT und ART übereinstimmten und somit die Aromaveränderungen infolge Lagerung wiedergaben. Das Aroma verlor an Frische insbesondere durch die Abnahme der Konzentrationen von Methylpropanal (I), 2- und 3-Methylbutanal (II, III) in der Gasphase bei gleichzeitiger Zunahme von Hexanal und (E)-2-Nonenal.

Im Unterschied zum INT Baguette war der Abfall des Aromas im ART verzögert, weil die Konzentrationen von I-III in seiner Kruste erheblich höher waren.

## Index

### **1.3. Schlüsselaromastoffe in Reaktionsaromen**

#### **1.3.1. Identifizierung wichtiger Aromastoffe in thermisch behandelten Lösungen von Glucose bzw. Rhamnose und Cystein**

**Ausgangslage:** Die Umsetzung von reduzierenden Kohlenhydraten mit der Aminosäure Cystein spielt bei der Herstellung von Reaktionsaromen mit röstig, fleischartiger Note eine wichtige Rolle. Kenntnisse über Verbindungen, die den Geruch solcher Produkte prägen, sind noch sehr lückenhaft.

**Forschungsziel:** Identifizierung flüchtiger Aromastoffe, die primär zum Geruch thermisch behandelter Glucose/Cystein- und Rhamnose/Cystein-Mischungen beitragen.

**Ergebnis:** Durch Anwendung der Aromaextraktverdünnungsanalyse auf Extrakte aus thermisch behandelten (20 min, 145°C) Lösungen von Glucose und Cystein (I) sowie Rhamnose und Cystein (II) konnten 34 bzw. 18 geruchsaktive Verbindungen identifiziert werden. In Mischung I wiesen 2-Furfurylthiol (röstig, kaffeeartig), 5-Acetyl-2,3-dihydro-1,4-thiazine (röstig, popcornartig), 3-Mercapto-2-butanon (schweflig), 3-Mercapto-2-pentanon (catty) und 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (karamelartig) die höchsten Geruchsaktivitäten auf. In II waren 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 3-Hydroxy-6-methyl-(2H)-pyran-2-on (nach Würze) und 5-Methyl-2-furfurylthiol (röstig, kaffeeartig) gefolgt von 2-Furfurylthiol und 5-Acetyl-2,3-dihydro-1,4-thiazin die wichtigsten Geruchsstoffe. Unter den identifizierten Verbindungen wurde das 2-Propionyl-2-thiazolin (PT) erstmalig als Aromastoff in Reaktionsaromen bzw. Lebensmitteln identifiziert. Das PT weist bei einem sehr niedrigen Schwellenwert von 0,07 ng/L Luft eine intensiv röstig, popcornartige Note auf.

## Index

#### **1.3.2. Studien zur Bildung der potenten Aromastoffe 2-Methyl-3-furanthiol, 2-Acetyl-2-thiazolin und 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone aus Cystein und Kohlenhydraten**

**Ausgangslage:** Die intensiven Aromastoffe 2-Methyl-3-furanthiol, 2-Acetyl-2-thiazolin und 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon wurden als wichtige Aromastoffe u.a. in erhitztem Fleisch und Kaffee identifiziert. In vorangehenden Untersuchungen konnten wir die drei Verbindungen auch als wichtige Geruchsstoffe in thermisch behandelten Cystein/Kohlenhydrat-Lösungen identifizieren.

**Forschungsziel:** Klärung der Bildungswege zu den drei Verbindungen aus Cystein und Kohlenhydraten. Charakterisierung von Reaktionsintermediaten.

**Ergebnis:** Quantitative Messungen an thermisch behandelten Precursormischungen haben gezeigt, daß die durch retro-Aldolspaltung von Kohlenhydraten entstehenden Verbindungen 2-Oxopropanal, 2,3-Butandion und Hydroxyacetaldehyd wichtige Intermediate zur Genese der drei Aromastoffe darstellen. Das MFT entsteht in einer Ausbeute von ca. 1,4 mol-% aus der Aldoladdition von Hydroxyaldehyd an Mercaptoaceton. Letzteres wird aus der Reaktion von 2-Oxopropanal und H<sub>2</sub>S gebildet. Aus Cysteamin und 2-Oxopropanal entstehendes 2-Acetylthiazolidin konnte als entscheidender Vorläufer des 2-Acetyl-2-thiazolins erkannt werden. Die Oxidation erfolgt offenbar durch metallinduzierte Autoxidation. Das würzeartig riechende Sotolon konnte aus Hydroxyacetaldehyd und 2,3-Butandion erhalten werden. Die Daten erlaubten die Erstellung von Reaktionsschemata zur Bildung der drei Aromastoffe.

## [Index](#)

### **1.4. Schlüsselaromastoffe in erhitzten Hefe-Extrakten - Korrelation mit Vorläuferaminosäuren**

**Ausgangslage:** Extrakte aus Bäcker- und Brauhefen enthalten u.a. relativ hohe Gehalte an freien Aminosäuren. Durch thermische Behandlung der Hefe-Extrakte können Aromen erzeugt werden, die insbesondere zur Optimierung brühe- bzw. fleischartiger Noten in Convenience-Lebensmitteln eingesetzt werden. In vorangehenden Arbeiten hatten wir gezeigt, daß die thermische Behandlung von Bäckerhefeextrakten auch zur Bildung röstig, brotkrustenartiger Aromanoten führt.

Kenntnisse über die Verbindungen, die die Aromen erhitzter Hefeextrakte hervorrufen, sind bisher noch sehr lückenhaft. Insbesondere wurden systematische Arbeiten über die Bildung von Aromastoffen aus Vorstufen in den Extrakten bisher nur in geringem Umfang durchgeführt. Es ist daher bisher nicht möglich, die Aromabildung durch Wahl geeigneter Prozeßbedingungen zu beeinflussen.

**Forschungsziel:** Identifizierung von Aromastoffen, die bei der thermischen Behandlung kommerzieller sowie im Labormaßstab hergestellter Bäckerhefe-Extrakte gebildet werden. Korrelation der Konzentrationen von Precursor-Aminosäuren mit dem Umfang der Bildung ausgewählter Schlüsselaromastoffe.

**Ergebnis:** Die Anwendung der Aromaextraktverdünnungsanalyse auf ein Aromakonzentrat aus einem erhitzten (145°C, 20 min) kommerziellen Hefe-Extrakt (KHE) ergab 2-Furfurylthiol (röstig, kaffee-artig), 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (karamelartig), 2-Methoxyphenol (brenzlig) sowie 2- und 3-Methylbuttersäure (schweißig) als wichtigste Aromastoffe unter den 16 geruchsaktiven Verbindungen im Extrakt. Im Unterschied zum KHE traten in einem Hefeautolysat, das unter Laborbedingungen hergestellt worden war (LHE), insbesondere Methional (nach gekochter Kartoffel), 2-Acetyl-2-thiazolin (röstig, popcornartig), 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (nach Maggi), Phenyllessigsäure

(honigartig) und 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin (nach Kartoffelchips) mit wesentlich höheren Geruchsaktivitäten (d.h. Konzentrationen) auf. 2-Furfurylthiol wurde hingegen im LHE mit wesentlich geringerem Flavour Dilution (FD) Faktor detektiert. Quantitative Daten zeigten, daß dieses Ergebnis im Einklang mit deutlich niedrigeren Konzentrationen der Vorläuferaminosäure Cystein im LHE stand. Modellstudien zur Bildung des 2-Furfurylthiols verdeutlichen, daß sowohl die binäre Mischung 2-Furaldehyd/Cystein als auch die Mischung Mercapto-2-propanon/Hydroxyacetaldehyd effektive Intermediate zur Erzeugung des Aromastoffes sind.

Die Erhitzung einer wasserlöslichen, niedermolekularen Fraktion, die unter sehr schonenden Bedingungen aus frischer Bäckerhefe isoliert worden war, ergab das röstig riechende 2-Acetyl-1-pyrrolin (AP) als wichtigsten Aromastoff. Eine Fermentation der Bäckerhefe in Gegenwart von Kochsalz führte zu signifikant höheren Konzentrationen der Aminosäure Ornithin im Hefe-Extrakt. Diese war von uns als wichtiger Precursor des AP identifiziert worden. Konsequenterweise führte die Erhitzung eines Extraktes aus "fermentierter" Bäckerhefe zu signifikant höheren Geruchsaktivitäten des Röstaromastoffes.

## [Index](#)

### **1.5. Schlüsselaromastoffe in Milkschokolade und Kakaomasse**

**Ausgangslage:** Das typische Aroma von Schokolade ist in signifikantem Maße abhängig von den verwendeten Rohstoffen, den Prozeßbedingungen bei Fermentation und Röstung der Kakaobohnen sowie dem Conchierprozess. Obwohl bisher mehr als 500 flüchtige Komponenten im Schokoladenaroma identifiziert worden sind, sind Kenntnisse über Verbindungen, die das Schokoladenaroma ursächlich hervorrufen, noch sehr lückenhaft.

**Forschungsziel:** Identifizierung von Verbindungen, die für das Aroma von Milkschokolade verantwortlich sind. Untersuchungen über wesentliche Aromastoffe in Kakaomasse.

**Ergebnis:** Die Anwendung der Aromaextraktverdünnungsanalyse auf die flüchtige Fraktion einer kommerziellen Milkschokolade ergab 51 geruchsaktive Verbindungen im Flavour Dilution (FD) Faktorbereich von 8 bis 1024, von denen 44 Komponenten in der Struktur aufgeklärt werden konnten. Die nachstehend genannten 13 Verbindungen tragen mit den höchsten FD-Faktoren wesentlich zum Schokoladenaroma bei: 3-Methylbutanal (malzartig), 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin (nach Kartoffelchips), 2- und 3-Methylbuttersäure (schweißig), 1-Octen-3-on (pilzig), 5-Methyl-(E)-2-hepten-3-on (nach Haselnuß), 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin (nußartig, erdig), 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin (gebratene Kartoffel), (Z)-2-Nonenal (talgig), (E,E)-2,4-Decadienal und (E,E)-2,4-Nonadienal (fettig, wachsartig), R-delta-Decalacton (süß, nach Pfirsich) und 2-Methyl-3(methyldithio)furan (nach Fleisch). Die AEVA der flüchtigen Fraktion aus der Kakaomasse, die zur Herstellung der Schokolade verwendet worden war, ergab 37 Aromastoffe, von denen 7 nicht in der Schokolade vorkamen. Im Gegensatz dazu traten 11 Aromastoffe der Schokolade nicht als wesentliche Geruchsstoffe der Kakaomasse auf, z.B. das R-delta-Decalacton und das 5-Methyl-(E)-2-hepten-4-on.

## [Index](#)

### **1.6. Metallisches Fehlaroma in Buttermilch**

**Ausgangslage:** Bei der Lagerung von Buttermilch tritt relativ schnell ein metallisches Fehl aroma auf. In vorangehenden Arbeiten (s. Bericht 1996) konnten wir zeigen, daß bei der Lagerung insbesondere die Flavour Dilution (FD)-Faktoren von (E,Z)-2,6-Nonadienol (metallisch), 4,5-Epoxy-(E)-2-decenal (metallisch) und 3-Methylindol (nach Mottenkugeln) signifikant ansteigen.

**Forschungsziel:** Quantitative Messungen zur Ermittlung der Bedeutung der genannten Verbindungen für das metallische Fehl aroma. Klärung von Aromavorstufen und Bildungsabläufen beim Herstellungsprozeß.

**Ergebnis:** Durch quantitative Messungen anhand von Isotopenverdünnungsanalysen sowie eine Berechnung von Aromawerten konnte das metallisch riechende (E,Z)-2,6-Nonadienol (NDOH) als wesentlicher Verursacher der metallischen Fehl aromanote in gelagerter Sauerrahmbuttermilch erkannt werden. Anhand einer Reihe von quantitativen Modellversuchen in denen synthetisch hergestellte Aromavorstufen einer frischen Buttermilch zugesetzt worden waren, konnte der folgende Bildungsweg zum NDOH bei der Buttermilchproduktion aufgeklärt werden: Vor dem Butterungsprozeß wird die in den Triacylglyceriden vorliegende alpha-Linolensäure durch Enzyme der Starterkulturen partiell zum Glycerinester der 9-Hydroperoxy-10,12,15-octadecatriensäure (9-HPOT) oxidiert. Der 9-HPOT gelangt nach der Butterung in die Buttermilch und zerfällt bei der Lagerung säurekatalysiert in das (E,Z)-2,6-Nonadienal, welches durch Enzymsysteme der Milchsäurebakterien schnell zum NDOH reduziert wird. Der Zerfallsprozeß in der Buttermilch dauert etwa 3 Tage, so daß erst dann das metallische Fehl aroma entsteht.

## Index

### **1.7. Reifung von Emmentaler Käse - Analyse der charakteristischen Geruchs- und Geschmacksstoffe**

**Ausgangslage:** In vorangegangenen Untersuchungen wurden die Geruchs- und Geschmacksstoffe von Emmentaler Käse identifiziert und es wurden Methoden für die Quantifizierung dieser Verbindungen entwickelt.

**Forschungsziel:** Verfolgung der Konzentrationsänderungen der Geruchs- und Geschmacksstoffe während der Reifung von Schweizer Emmentaler, der im Alter von 3 Monaten in Folien vakuumverpackt und dann bis zu 12 Monaten gelagert wurde.

**Ergebnis:** Insgesamt 15 Geruchs- und 18 Geschmacksstoffe, zu denen auch die flüchtigen Säuren und die Mineralstoffe gehörten, wurden in 4 Laiben Emmentaler quantifiziert, die mit (n = 2) und ohne (n = 2) L. casei subsp. casei hergestellt worden waren. 2-Methylbutanal, Buttersäure-, 3-Methylbuttersäure- und Capronsäureethylester sowie 2-Heptanon, 5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanon, Essig-, Propion-, Glutamin- und Bernsteinsäure stiegen zwischen dem 3. und 12. Monat an, während delta-Decalacton abnahm. Die Löslichkeit von Magnesium-, Calcium-, Chlorid- und Phosphationen in den wäßrigen Extrakten stieg während der Reifung an. Die Konzentrationen der anderen Verbindungen, z.B. 3-Methylbutanal, Methional, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon und Milchsäure, entwickelten sich nicht eindeutig in eine Richtung.

In einem ungereiften Käse wurden die Konzentrationen der Geruchs- und Geschmacksstoffe eingestellt, die in den 9 Monate alten Emmentalern vorkamen. Eine vergleichende



Untersuchung dieser Modellkäse ergab, daß die Konzentrationsunterschiede von Essig- und Propionsäure die größte Auswirkung auf das Flavour-Profil hatten.

## Index

### **1.8. Erkennung potenter Geruchsstoffe in Extrakten von gekochtem Rindfleisch - Vergleich von Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) mit Aromaextraktkonzentrierungsanalyse (AEKA)**

**Ausgangslage:** Aromastoffextrakte werden zu Beginn einer AEVA sehr stark eingeeengt. Aromastoffe können dabei u.a. durch Reaktionen mit anderen Inhaltsstoffen verlorengehen. Dieser Nachteil kann umgangen werden, wenn schon die Konzentrierung des Extraktes von einer gaschromatographisch-olfaktometrischen Analyse begleitet wird.

**Forschungsziel:** Vergleich von AEVA und AEKA bei der Analyse der Aromastoffe von gekochtem Rindfleisch.

**Ergebnis:** Gekochtes Rindfleisch wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die flüchtige Fraktion einschließlich des Lösungsmittels wurde abdestilliert und dann geteilt. Eine Hälfte wurde mit der AEKA und die andere mit der AEVA untersucht. Beide Auswahlverfahren stimmten in den 32 Geruchsstoffen überein, die nach 250facher Konzentrierung der Destillate gefunden wurden. Eine Reihe von Geruchsstoffen wurden aber bei der AEKA in höher verdünnten Lösungen erkannt als bei der AEVA. Besonders deutlich war der Unterschied bei den reaktiven Geruchsstoffen 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 3-Mercapto-2-pentanon und Methional, die bei der AEKA in 4fach stärkerer Verdünnung wahrgenommen wurden.

## Index

### **1.9. Stabilität von Furanfettsäuren in Sojaöl**

**Ausgangslage:** Sojaöl enthält in geringen Mengen die Furanfettsäuren 10,13-Epoxy-11,12-dimethyloctadeca-10,12-diensäure (F20) und 12,15-Epoxy-13,14-dimethyleicosa-12,14-diensäure (F22). Kommt das Öl mit Licht in Kontakt so entsteht durch oxidative Spaltung von F20 und F22 ein intensiver hier unerwünschter Geruchsstoff, das 3-Methyl-2,4-nonandion (MND, retronasale Geruchsschwelle in Öl: 1,5 µg/kg).

**Forschungsziel:** Zum Vorkommen und der Stabilität von F20 und F22 in Sojaöl soll untersucht werden:

- die Verknüpfung der Furanfettsäuren in den Triglyceridmolekülen;
- die Stabilität von F20 und F22 bei der Hydrierung von Sojaöl;
- der Einfluß von  $\beta$ -Carotin, alpha- und gamma-Tocopherol auf die lichtinduzierte Bildung von MND in Sojaöl.

Außerdem soll untersucht werden ob eine Belichtung vor der Raffination die Stabilität von Sojaöl fördert.

**Ergebnis:** Die Furanfettsäuren sind überwiegend mit den primären OH-Gruppen des Glycerins verestert. Nach völliger Hydrierung von Öl-, Linol- und Linolensäure wurden nur 53 % F20 und 59 % F22 gefunden.

$\beta$ -Carotin hemmte die Oxidation von F20 und F22 mit positiven Auswirkungen auf das Aroma von Sojaöl. Vom alpha-Tocopherol waren wesentlich höhere Zusätze zur Erreichung des gleichen Hemmeffektes erforderlich. Durch Belichtung des öls wurden die Furanfettsäuren bei Schonung von Linol- und Linolensäure zerstört, so daß nach Abtrennung der entstandenen Oxidationsprodukte und Raffination nur 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  MND (Kontrollversuche 204  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) im 30 Tage gelagerten öl entstanden waren.

## [Index](#)

### **1.10. Die Detektion gaschromatographischer Eluate mit Chemosensoren (HRGC/SOMMSA) - Eine hilfreiche Methode zur Standardisierung von Sensorarrays mittels Schlüsselaromastoffen von Lebensmitteln**

**Ausgangslage:** Chemosensoren werden seit einiger Zeit in sog. "Elektronischen Nasen" zur Beurteilung der Aromaqualität von Lebensmitteln benutzt. Die Standardisierung der Sensorarrays erfolgt im allgemeinen durch Korrelation des Gesamtaromas (Sensorikpanel) mit dem Signalmuster der Sensoren.

Untersuchungen zur Korrelation der Intensitäten von Sensorsignalen mit einzelnen flüchtigen Lebensmittelinhaltsstoffen bzw. Schlüsselaromastoffen wurden bisher nicht durchgeführt. Eine systematische Auswahl geeigneter, selektiver Chemosensoren zur gezielten Bewertung der Beschaffenheit von Lebensmittelaromen ist daher bislang nicht möglich. Weiterhin fehlen objektive Standards zur Eichung der Chemosensoren für ein bestimmtes Aroma.

In den vergangenen Jahren wurden an der DFA in einer Reihe von Lebensmitteln die wesentlichen Aromastoffe identifiziert und quantifiziert, sowie die Ursache verschiedener Fehleraromen auf der Basis quantitativer Daten geklärt. Dies legte nahe, unsere Kenntnisse über die stofflichen Zusammenhänge bei Lebensmittelaromen in die Entwicklung und Standardisierung von Chemosensoren einzubringen.

**Forschungsziel:** Entwicklung einer geeigneten Methode zur Ermittlung von Struktur/Response-Beziehungen bei Chemosensoren; Anwendung geeigneter Sensorarrays auf Schlüsselaromastoffe in einen Rekombinat für frische und ranzige Butter.

**Ergebnis:** Mit der Kopplung von gaschromatographischer Trennung mit der Detektion von GC-Eluaten über ein Chemosensorarray (HRGC/SOMMSA) wurde, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen, ein neues Verfahren entwickelt, das es gestattet, systematisch den Response einzelner Chemosensoren auf Einzelverbindungen zu untersuchen. Die Anwendung der Technik auf ein Butterrekombinat, bestehend aus delta-Decalacton, 2,3-Butandion und Buttersäure, das in bestimmter Komposition den Aromaeindruck von, zum einen frischer Butter, zum anderen ranziger Butter (10fach höherer Buttersäuregehalt) wiedergab, zeigte, daß ein SAW (surface acoustic wave) Sensor und ein Zinkoxid-Sensor Buttersäure und delta-Decalacton sehr empfindlich detektieren (empfindlicher als der Flammenionisationsdetektor). Zur selektiven Detektion von 2,3-Butandion wurde ein ZnO-Sensor ermittelt, der mit 5 % Palladium dotiert worden war. Die Korrelation der Sensorsignale für die drei Butteraromastoffe ließ eine Unterscheidung der beiden Rekombinate "frische Butter" und "ranzige Butter" über die unterschiedlichen Signalintensitäten zu.

## [Index](#)



## 2. ARBEITEN ZU STRUKTUR/WIRKUNGSBEZIEHUNGEN BEI BIOPOLYMEREN

### 2.1. Untersuchung von Disulfidbindungen in Getreideproteinen

#### 2.1.1. Disulfidbindungen von $\gamma$ 46-Gliadin

**Ausgangslage:** In vorangegangenen Untersuchungen wurde die Disulfidstruktur von zwei  $\gamma$ -Gliadinen ( $\gamma$ 16,  $\gamma$ 17) aus Kleber der Weizensorte Rektor aufgeklärt. Der Einfluß von Sorte und Art der Klebergewinnung auf die Disulfidstruktur von  $\gamma$ -Gliadinen ist bisher nicht bekannt.

**Forschungsziel:** Untersuchung der Disulfidstruktur von  $\gamma$ 46-Gliadin, das von Popineau und Pineau (INRA, Nantes) aus einem mittels Martin-Prozeß hergestellten Kleber einer französischen Weizensorte präpariert wurde.

**Ergebnis:**  $\gamma$ 46-Gliadin wurde aus der Weizensorte Hardi isoliert, wobei Klebergewinnung (Martin-Prozeß), Gliadinisolierung (Extraktion mit 50 %igem Dioxan) und  $\gamma$ -Gliadinpräparation (Ionenaustauschchromatographie) von den an der Weizensorte Rektor durchgeführten Arbeiten deutlich abwichen.  $\gamma$ 46-Gliadin wurde mit Thermolysin fragmentiert, aus dem Partialhydrolysat wurden 5 Cystinpeptide mittels RP-HPLC identifiziert und isoliert, über einen Edman-Abbau sequenziert und den aus der Literatur bekannten Aminosäuresequenzen von  $\gamma$ -Gliadinen zugeordnet. Die Ergebnisse zeigen, daß die von 8 Cysteinresten gebildeten 4 intramolekularen Disulfidbindungen von  $\gamma$ 46-Gliadin ebenso wie diejenigen von  $\gamma$ 16- und  $\gamma$ 17-Gliadin aus Kleber der Weizensorte Rektor angeordnet sind.

#### [Index](#)

#### 2.1.2. Verteilung von $^{35}\text{S}$ -markiertem Glutathion auf die Osborne-Fractionen von Teig und Kleber

**Ausgangslage:** Endogenes Glutathion (GSH) hat als die im Mehl dominierende niedermolekulare Thiolverbindung über einen SH/SS-Austausch mit Proteinen großen Einfluß auf die rheologischen Teig- und Klebereigenschaften von Weizen. In welchem Ausmaß die verschiedenen Mehlproteinfraktionen beim Anteigen und bei der Klebergewinnung mit GSH reagieren, ist im einzelnen nicht bekannt.

**Forschungsziel:** Bestimmung der Verteilung von GSH auf die wasserlösliche Fraktion sowie auf Globuline, Gliadine und Glutenine von Teig und Kleber von verschiedenen Weizensorten mit Hilfe eines Zusatzes geringer Mengen an markiertem GSH.

**Ergebnis:** Drei sortenreinen Mehlen unterschiedlicher Teig- und Backqualität wurde vor dem Anteigen  $^{35}\text{S}$ -markiertes GSH (ca. 0,05 % der endogenen Menge) als Tracer zugesetzt. Die Teige und die daraus hergestellten Kleber wurden nach Osborne fraktioniert und die erhaltenen Fraktionen auf Radioaktivität untersucht. Bei den Teigen wurden sortenunabhängig etwa 65 % der Gesamtradioaktivität in der wasserlöslichen Fraktion (hauptsächlich nicht-proteingebundenes GSH), jeweils 6-7 % in der Globulin- und Gliadinfraktion und 21 % in der Gluteninfraktion nachgewiesen. Sortenbedingte Unterschiede gab es in der Verteilung von markiertem GSH auf die säurelösliche und unlösliche Gluteninfraktion. Eine Teigruhe von 35 min hatte keinen Einfluß. Oxidiertes markiertes GSSG wurde ebenso verteilt wie reduziertes GSH. Im ausgewaschenen Kleber erhöhte sich der Anteil der Radioaktivität im Gliadin (11 %) und Glutenin (35 %) auf Kosten der

wasserlöslichen Fraktion. Alle Versuche zeigten, daß innerhalb der Kleberproteine weitaus mehr GSH an Glutenin gebunden wird als an Gliadin; dies steht in Einklang mit der Wirkung von GSH, einer Erweichung von Teig und Kleber durch Depolymerisierung der Gluteninaggregate.

## Index

### **2.1.3. Isolierung und Charakterisierung von Cysteinpeptiden aus HMW-Untereinheiten von Roggenlutein**

**Ausgangslage:** Die 4-7 Cysteinreste der HMW-Untereinheiten von Weizen sind für den Aufbau der Gluteninaggregate und damit für die Teig- und Klebereigenschaften von großer Bedeutung. Vorangegangene Arbeiten zeigten zwar, daß Roggen in Aminosäurezusammensetzung, Molekulargewicht und Partialsequenzen der HMW-Untereinheiten mit Weizen nah verwandt ist, über Anzahl und Position der Cysteinreste in den Roggenuntereinheiten ist jedoch nur wenig bekannt.

**Forschungsziel:** Isolierung und Sequenzbestimmung von Cysteinpeptiden aus den HMW-Untereinheiten von Roggen und Vergleich mit entsprechenden Sequenzen aus Weizen.

**Ergebnis:** Die HMW-Untereinheiten von Roggenlutein der Sorte Danko wurden mit Hilfe eines kombinierten Extraktion/Fällungsverfahrens isoliert und mit Chymotrypsin partiell hydrolysiert. Die im Hydrolysat enthaltenen Cysteinpeptide wurden durch kovalente Chromatographie an Thiopropylsepharose angereichert, durch präparative RP-HPLC isoliert, mit 4-Vinylpyridin alkyliert und mittels RP-HPLC gereinigt. Insgesamt wurden 51 Cysteinpeptide erhalten, deren Aminosäuresequenzen bestimmt und mit den aus der Literatur bekannten Sequenzen von Weizenproteinen verglichen wurden. 24 Peptide stammten aus HMW-Untereinheiten, 13 Peptide aus alpha-Amylase- oder Trypsininhibitoren und 10 Peptide aus alpha-Chymotrypsin; 4 Peptide konnten nicht zugeordnet werden. Die aus HMW-Untereinheiten stammenden Cysteinpeptide repräsentieren insgesamt 6 verschiedene Cysteinreste. 5 davon entsprechen den Cysteinresten Ca, Cb und Cd (Domäne A), Cy (Domäne B des  $\gamma$ -Typs) und Cz (Domäne C) der HMW-Untereinheiten von Weizen. Im Gegensatz zu Weizen kommt bei Roggen in Domäne C ein zweiter Cysteinrest vor. Die benachbarten Cysteinreste Cc1Cc2 in Domäne A vom  $\gamma$ -Typ der Weizenuntereinheiten wurden in Roggen nicht gefunden.

## Index

### **2.2. Rheologische, backtechnische und proteinchemische Untersuchungen von Dinkelsorten**

**Ausgangslage:** Dinkel wird wieder vermehrt angebaut. Im Gegensatz zu Saatweizen liegen jedoch nur wenige Kenntnisse über rheologische und backtechnische Eigenschaften sowie über qualitative und quantitative Kleberproteinzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Sorte vor.

**Forschungsziel:** Charakterisierung verschiedener Dinkelsorten in Bezug auf Teig-, Kleber- und Backeigenschaften und hinsichtlich der Muster und Menge einzelner Kleberproteintypen.

**Ergebnis:** 20 unter identischen Bedingungen angebaute Dinkelsorten und 2 Saatweizensorten wurden mit Hilfe von früher entwickelten Mikromethoden auf ihre rheologischen Teig- und

Klebereigenschaften sowie auf ihre Backqualität untersucht. Unter der Voraussetzung, daß beim Kneten die Teigkonsistenz durch verringerte Wasserzugabe und beim Backversuch die Ascorbinsäurezugabe gegenüber den Weizenversuchen erhöht werden, kann die Qualität von Dinkel ebenso wie von Saatweizen durch Mikromethoden differenziert werden. Die Backvolumina variieren in einem weiten Bereich und korrelieren mit der Dehnungsenergie von Teig und mit dem maximalen Dehnwiderstand von Kleber. Das für Saatweizen entwickelte Extraktion/HPLC-Verfahren erlaubt auch bei Dinkel eine detaillierte qualitative und quantitative Kleberproteinanalyse. Die HPLC-Muster der Gliadine wie auch der Gluteninuntereinheiten ermöglichen in den meisten Fällen die Identifizierung der Sorte und die Einordnung ihrer Verwandtschaft zu Saatweizen. Wichtigstes Ergebnis der quantitativen Untersuchungen ist, daß Dinkel im Vergleich zu Saatweizen generell ein höheres Gliadin/Glutenin-Verhältnis aufweist. Dieses Verhältnis steht in enger Beziehung zum maximalen Dehnwiderstand und zur Dehnungsenergie von Teig und Kleber sowie zum Backvolumen.

## [Index](#)

### **2.3. Untersuchungen über die Teigverfestigung bei der Herstellung von Weizenteigen**

**Ausgangslage:** Werden geknetete Weizenteige nach einer Entspannungsphase verformt oder homogenisiert, kann bei anschließenden uniaxialen Zugversuchen eine deutliche Teigverfestigung beobachtet werden. Die in der Literatur angegebene Erklärung für diesen Effekt, nämlich oxidative Veränderungen der Kleberproteinstruktur, ist unbefriedigend.

**Forschungsziel:** Physikalische und mikroskopische Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Teigen und daraus ausgewaschenen Klebern sollen unter Einbeziehung verschiedener Weizensorten und mit Zusätzen von Stärke und Wasser einen Beitrag zur Klärung des Phänomens der Teigverfestigung leisten.

**Ergebnis:** Standardzugversuche wie auch Zugversuche im Mikromaßstab zeigen, daß Teig nach einer längeren Ruhephase weicher und dehnbarer wird. Im Gegensatz dazu kann ein Verformungs- und Homogenisierungsschritt während der Teigruhe zu einer starken Verfestigung führen. Dieser Effekt tritt vor allem bei Weizensorten mit festem Teig und Kleber auf. Eine Erhöhung des Stärkeanteils im Mehl begünstigt die Teigverfestigung, während bei vermehrter Wasserzugabe in der Anteigphase der Effekt nur abgeschwächt zu beobachten ist. Werden die gleichen Teige mit Meßmethoden untersucht, die keine uniaxiale Dehnung erzeugen, ist keine Teigverfestigung zu beobachten, ebensowenig bei Kleber, der aus entsprechenden Teigen ausgewaschen wurde. Dementsprechend scheiden oxidative Vorgänge als Ursache für die Teigverfestigung aus. Kapillarviskosimetrische und mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Homogenisierung von Teig eine Aggregation der Kleberproteine und eine Ansammlung von Stärkekörnern verursacht. Die daraus resultierende Entmischung von Stärke und Kleber bewirkt eine Verfestigung des Teiges.

## [Index](#)

### **2.4. Untersuchungen zur Backwirksamkeit von DATEM**

**Ausgangslage:** Mono- und Diacylglyceride, verestert mit Mono- und Diacetylweinsäure (DATEM) verbessern das Knet- und Backverhalten von Weizenteigen. Bisher unbekannt sind die Wirkungen der einzelnen Komponenten von DATEM.

**Forschungsziel:** Durch Anwendung rheologischer Untersuchungsmethoden und Backversuche in kleinem Maßstab soll die Wirkung von Komponenten, die aus DATEM präpariert werden, einzeln und in Kombination untersucht werden. Dadurch sollen die Komponenten von DATEM identifiziert werden, die das Knet- und Backverhalten von Weizenteigen verbessern.

**Ergebnis:** Untersucht wurden 8 DATEM-Präparate aus dem Handel und 13 selbst synthetisierte DATEMs im Hinblick auf ihre Wirkung auf das Backverhalten und die Rheologie. Die Untersuchungen wurden mit dem Mehl der Weizensorte Kraka durchgeführt. Zunächst wurden DATEMs aus den synthetisierten 1-Monoglyceriden von Fettsäuren unterschiedlicher Kettenlänge nach Literaturangaben synthetisiert. Verschiedene Kennzahlen zeigten, daß sie mit Handelsprodukten vergleichbar waren. Der Mikrobackversuch mit den synthetisierten DATEMs zeigte eine Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Kettenlänge der enthaltenen Fettsäuren. Die Wirksamkeit nahm mit steigender Kettenlänge der Fettsäure des Ausgangs-Monoglycerids zu und erreichte ein Optimum bei DATEM auf der Basis von Glycerinmonostearat. Die optimale Konzentration lag bei 0,3 %. Fettsäuren mit Doppelbindungen oder Diglyceride als Ausgangsprodukte für DATEM hatten einen schwächeren Effekt. Die klebverfestigende Wirkung von DATEM in Abhängigkeit von der Konzentration wurde durch Zugversuche mit Kleber aus DATEM-haltigen Teigen demonstriert.

## [Index](#)

### **3. ARBEITEN ZUR CHARAKTERISIERUNG TOXISCHER STRUKTUREN IN PROTEINEN**

#### **3.1. Internationale Studie über die Bestimmung des Gliadiningehaltes von Weizenstärke**

**Ausgangslage:** Für die Novellierung des Codex-Alimentarius-Standards "Glutenfreie Kost" wird in Bezug auf Weizenstärke vorgeschlagen, den Grenzwert 0,3 % Protein (Methode: N-Analyse) durch 100 ppm Gliadin (Methode: immunchemische Analyse) zu ersetzen. Die Beziehung zwischen beiden Grenzwerten ist für Produzenten, Überwachung und Verbraucher von großem Interesse, durch Untersuchungen aber nur unzureichend geklärt.

**Forschungsziel:** Anhand von Stärkeproben mit unterschiedlichem Proteingehalt soll unter Beteiligung verschiedener europäischer Arbeitsgruppen die Beziehung Stickstoff-/Gliadiningehalt untersucht und mehrere Methoden zur Gliadinanalyse verglichen werden.

**Ergebnis:** 16 Weizenstärken mit Rohproteingehalten (N x 5,7) von 0,16-0,48 % wurden von 8 Arbeitsgruppen aus 7 europäischen Ländern teils mit käuflichen immunchemischen Kits, teils mit selbstentwickelten immunchemischen Tests sowie mit nicht-immunchemischen Methoden auf ihren Gliadiningehalt untersucht. Die mit dem käuflichen Kit durchgeführten Analysen ergaben Gliadiningehalte von 1-822 ppm, wobei 4 Stärken über dem Grenzwert von 100 ppm lagen. Auch nach Eliminierung von Ausreißern waren Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit sehr unbefriedigend. Der Korrelationskoeffizient für die Beziehung Rohprotein/Gliadin betrug 0,76; die Regressionsanalyse zeigte, daß Stärke ab einem Rohproteingehalt von 0,19 % Gliadin enthält und 0,24 % Rohprotein dem Grenzwert 100 ppm Gliadin entsprechen. Wird anstelle des im Kit enthaltenen Gliadinstandards ein aus der Weizensorte Rektor hergestellter Standard eingesetzt, erhöhen sich die Gliadinwerte etwa um den Faktor 3-4. Als Grund hierfür ist die unterschiedliche Reaktivität der im Kit benutzten monoklonalen Antikörper gegenüber einzelnen Gliadinkomponenten anzunehmen, so daß die

Richtigkeit der Gliadinegehalte offenbleibt. Zur Klärung dieser Frage konnten auch die von 3 Arbeitsgruppen entwickelten immunchemischen Tests nicht beitragen, da die Ergebnisse eine noch größere Varianz zeigten. Dies traf auch auf die übrigen Methoden zu: SDS-Blotting, Massenspektrometrie und RP-HPLC. Sie bedürfen einer intensiven Weiterentwicklung. übereinstimmung zeigen aber alle erhaltenen Ergebnisse darin, daß der für die Novellierung vorgeschlagene Grenzwert (100 ppm Gliadin) einem weitaus niedrigeren Gliadinegehalt als der noch gültige Grenzwert (0,3 % Rohprotein) entspricht, was für sehr empfindliche Zöliakiepatienten von großer Bedeutung sein kann.

## [Index](#)

### **4. TABELLENWERK ZUM NÄHRSTOFFGEHALT VON LEBENSMITTELN**

**Ausgangslage:** Dem jeweiligen Wissensstand entsprechende Tabellen über die Zusammensetzung der Lebensmittel sind für Administration, Ernährungsberatung, Wirtschaft und Wissenschaft unentbehrlich.

**Forschungsziel:** Das von Souci, Fachmann und Kraut begründete Tabellenwerk ist durch Erfassung der gesamten einschlägigen Literatur und mit Hilfe der PC-Datenbank SFKDB ständig auf dem aktuellen wissenschaftlichen Stand zu halten. Dies gilt auch für die davon abgeleitete kleine Lebensmitteltabelle. In Zukunft soll sich das Spektrum der Inhaltsstoffe der großen Nährwerttabelle verstärkt nach präventiv-medizinischen Gesichtspunkten ausrichten.

**Ergebnis:** Für die Herausgabe der 6. Auflage wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Aufnahme einer Reihe neuer Blattgemüse, welche zu den "Wildgemüsen" gehören. Eingabe der Daten über Hauptbestandteile, wichtige Mineralstoffe und Spurenelemente, Kohlenhydrate, Aminosäuren und Fettsäuren.
- Flavone und Flavonole: Umfangreiche Auswertung der entsprechenden Originalliteratur zur Vorbereitung für die Aufnahme in die Datenbank.
- Hauptbestandteile, Kohlenhydrate, Mineralstoffe, Spurenelemente und Vitamine: Aktualisierung der Daten.
- Spurenelemente: Vergleich der Daten für Zn, Cu und Ni von Lebensmittelrohstoffen, die aus unterschiedlichen Regionen der Erde stammen.
- Neugestaltung des bisherigen Tabellenformats für die VI. Auflage sowie Erstellung dafür erforderlicher Software.
- Vorbereitung der 3. Auflage des "kleinen Souci-Fachmann-Kraut, Lebensmitteltabelle für die Praxis".

## [Index](#)