

tyrylresten an den Positionen 2 und 3 der Glucoseeinheiten vorgestellt. Mit Hilfe der entsprechenden Säureanhydride konnten 2,3-Di-O-(S)-2-methylbutyryl-6-O-tert-butyl-dimethylsilyl- $\gamma$ -cyclodextrin und das analoge (R)-konfigurierte Derivat synthetisiert werden [4].

Die Eignung dieser chiralen stationären Phasen zur Trennung von Enantiomeren wurde für Vertreter aus verschiedenen Stoffklassen wie  $\gamma$ -Lactone, sekundäre Alkohole, Furanon-Derivate, Terpene, methylverzweigte Verbindungen sowie schwefelhaltige Komponenten überprüft. Strukturelle Einflüsse der Analyten auf die Enantiomerendifferenzierungen wurden durch Bestimmung der Verteilungsverhältnisse ( $k$ ), der Trennfaktoren ( $\alpha$ ) und der Auflösungen ( $R$ ) untersucht. Die Trenneigenschaften der neuen CD-Derivate wurden mit denen der etablierten stationären Phase 2,3-di-O-butyl-6-O-tert-butyl-dimethylsilyl- $\gamma$ -cyclodextrin verglichen, um den Einfluss der zusätzlichen  $\alpha$ -Methylgruppe in den Seitenketten aufzuzeigen.

#### Literatur:

1. Schurig V (2002) Trends in Anal. Chem 21: 647–661.
2. Takahisa E, Engel KH (2004) J. Chromatogr. A 1063: 181–192.
3. Takahisa E, Engel KH (2005) J. Chromatogr. A 1076: 148–154.
4. Takahisa E (2005) Dissertation TU München.

## Glucosinolatverteilungen in kommerziellen Trockenprodukten von Broccoli

M. Meyer, S. T. Adam\*

Institut für Chemie und Biologie, Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Karlsruhe

Nahezu 25% der Deutschen und etwa 50% der US-Amerikaner nehmen regelmässige Nahrungsergänzungsmittel (NEM) jeglicher Art zu sich [1]. Die Idee, zusätzlich zur normalen Kost gesunde Stoffe in konzentrierter Form zu konsumieren, erfreut sich offensichtlich wachsender Beliebtheit, da ihr Verzehr jederzeit auf bequeme Weise erfolgen kann und eine gleich bleibende Dosierung möglich ist. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) hat mitgeteilt, dass NEM für gesunde Personen, die sich normal ernähren, überflüssig sind [2]. Eine einseitige, unausgewogene Ernährungsweise kann nicht durch Einnahme von NEM ausgeglichen werden.

Ein Teil der epidemiologischen Fachliteratur belegt, dass der Verzehr von ausreichenden Mengen an Broccoli und anderen Kohlgemüsen das Krebsrisiko in manchen Organen verringern kann [3, 4]. Ergebnisse groß angelegter Studien zur Entwicklung

verschiedener Krebsarten zeigen hingegen eine komplexe Situation für den Einfluss des Verbrauchs von Broccoli auf die Häufigkeit von Prostatakrebs und keine statistisch signifikante inverse Assoziation von Verzehrsmengen und dem Risiko von Lungenkrebs [5, 6].

In Tierversuchen wurde gezeigt, dass aus Broccolisamen isoliertes Sulforaphan (Methylsulfinylbutyl-isothiocyanat), ein enzyminduziert gebildetes Folgeprodukt von Glucoraphanin (Methylsulfinylbutyl-glucosinolat), eine Schutzwirkung gegen resistente Linien von *Helicobacter pylori* hervorruft [7]. Nach Fütterung von getrockneten Broccolisprossen wurden eine Verringerung von Bluthochdruck und Atherosklerose im kardiovaskulären System der Ratte beobachtet [8].

Ein wesentlicher Teil des krebsprotektiven Potentials von Broccoli wird vornehmlich dem Gehalt an bioaktiven Inhaltsstoffen wie den arttypischen Glucosinolaten zugeschrieben [9]. Ausgereifter in Europa vermarkteter Broccoli enthält in den Blütenständen Glucoraphanin und Glucobrassicin (3-Indolylmethyl-glucosinolat) als Hauptkomponenten [10]. Die Gehalte von Neo-Glucobrassicin (1-Methoxy-3-indolyl-glucosinolat) sind offensichtlich in erheblichem Umfang vom Erntejahr abhängig [11]. J. W. Fahey postuliert, dass das Verhältnis von aliphatischen zu indolylsubstituierten Glucosinolaten ausschlaggebend für protektive physiologische Wirkungen ist und beschreibt ausführlich die Züchtung von Broccolisorten, die reich an Glucoraphanin und arm an Indolylglucosinolaten sind [12]. Es ist davon auszugehen, dass neben den Summengehalten der Glucosinolate vor allem die Verteilungsmuster der einzelnen Glucosinolate in der Rohware und in den daraus hergestellten Trockenprodukten wesentlich für die verursachten physiologischen Wirkungen sind.

Deshalb wurden eine Reihe von getrockneten Broccolikonzentraten in Apotheken und im Internethandel erworben, um deren Glucosinolatverteilungen zu ermitteln. Die verkapselten Versuchsproben wurden ergänzt durch Muster von Entwicklungsfirmen, eine kommerzielle Broccoli-Trockensuppe und eine Teeprobe. Die Gehalte der prominenten Glucosinolate Glucoraphanin, Glucobrassicin und Neo-Glucobrassicin wurden nach selektiver Anreicherung und Desulfatisierung mit Hilfe der HPLC-UV bestimmt [13]. Für die Identifizierung der getrennten Glucosinolate wurde die gekoppelte Methodik von HPLC-MS (API-ES) eingesetzt [14]. Eine Gegenüberstellung der erhaltenen Werte zeigt, dass die Summe der Glucosinolatgehalte von zwei Produkten auf vergleichbarem Niveau wie der Jahresmittelwert (2002) von frischem

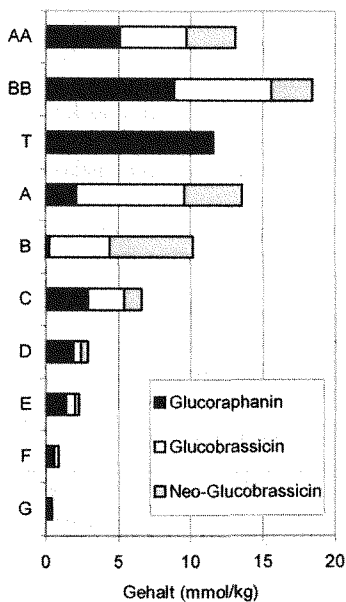


Abb. 1: Gehalte der Hauptglucosinolate in reifem Broccoli des Marktes (AA), in Broccoli als Bestandteil einer Trockensuppe (BB), einem Teeprodukt (T) und verschiedenen kommerziellen Trockenpräparaten in Kapseln (A–G)

Broccoli nach Blanchieren und Gefrier-trocknen liegt (Abb. 1, Vergleichswert AA, Produkt A und B). Das Muster der Glucosinolatverteilung in Broccolipartikeln (Produkt BB), die aus einer Trockensuppe herausgepickt wurden, ähnelt demjenigen der Vergleichsprobe AA. Die Summenwerte der übrigen Produkte liegen z.T. erheblich unter dem Vergleichswert. Zwei Produkte (F und G) weisen lediglich Gehalte von 0,9 mmol/kg bzw. 0,4 mmol/kg auf, d.h. weniger als 7% der Vergleichsprobe, auf. Glucoraphanin kommt in einem Teil der untersuchten Produkte (B, F und G) nur in sehr geringen Anteilen vor.

In einem als Broccoli-Extrakt bezeichneten Produkt US-amerikanischer Herkunft (Zusatzinformation: „providing sulforaphane“) wurden nur sehr geringe Gehalte an Glucoraphanin von 0,6 mmol/kg nachgewiesen (Produkt F, Abb. 1). Die Herstellerangabe für den Sulforaphangehalt betrug 2,3 mmol/kg. Nach vollständiger Hydrolyse von Glucoraphanin durch Behandlung mit exogener Myrosinase wurde gaschromatographisch eine Sulforaphankonzentration von 0,6 mmol/kg bestimmt. Im gleichen Produkt wurde ein auffallend hoher Gehaltswert von 30 mmol/kg für Glucoraphanin (Methylsulfinylbutenylglucosinolat), das eine ungesättigte anstelle einer gesättigten Alkylseitenkette trägt, ermittelt. Glucoraphanin kommt in hohen Anteilen in Rettichsamen vor, so dass der Verdacht besteht, dass dem als Broccoli-Extrakt bezeichneten Produkt fremdes glucorapheninreiches Material beigemischt wurde.

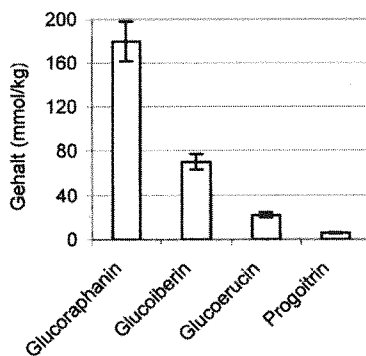


Abb. 2: Verteilung der Hauptglucosinolate in einem Trockenextrakt von Broccolisprossen einer Entwicklungsfirma

In einem Tee-Produkt US-amerikanischer Provenienz (Produkt T) wurde Glucoraphanin mit einem hohen Anteil von 12 mmol/kg nachgewiesen. Die für Broccoli typischen Glucosinolate Glucobrassicin und Neo-Glucobrassicin lagen lediglich im Spurenbereich. Dieses auffällige Muster lässt vermuten, dass das Produkt durch Mischen von Teepartikeln und Samenkörnern einer ausgewählten glucoraphaninreichen Broccolisorte gewonnen wurde.

Abb. 2 zeigt die Verteilung der Hauptglucosinolate in einem Trockenextrakt von Broccolisprossen, das von einer Entwicklungsfirma zur Verfügung gestellt wurde. Ins Auge springend ist der extrem hohe Gehalt an Glucoraphanin von 180 mmol/kg und der hohe Wert von 70 mmol/kg für Glucoiberin (Methylsulfinylpropylglucosinolat). Glucoerucin (Methylthiobutylglucosinolat), das in ausgereiftem Broccoli des Handels nicht vorkommt, ist ein typischer Bestandteil in Broccolisprossen [15].

In allen untersuchten Produkten wurde nach extraktiver Anreicherung gaschromatographisch kein Sulforaphan nachgewiesen. Dieser Befund ist zu erwarten, da die endogenen hydrolytisch wirksamen Enzyme (Myrosinase) durch Wärmebehandlung und Trocknung inaktiviert werden. Die im Broccoli enthaltenen Glucosinolate werden beim Verzehr des Rohproduktes zum großen Teil bereits beim Kauen durch freigesetzte endogene Myrosinase hydrolytisch umgesetzt. Die Glucosinolate der enzyminaktivierten Trockenprodukte hingegen werden in einem gewissen Umfang durch katalytisch wirkende Komponenten der Darmflora abgebaut [16]. Die Produktverteilung der resorbierten Abbauprodukte, die letztlich für die gesundheitliche Wirkung des verzehrten Produktes verantwortlich ist, unterscheidet sich wahrscheinlich von derjenigen, die beim Verzehr des Rohproduktes entsteht und resorbiert wird. Die Frage, ob durch „Einnahme“ von Trockenprodukten in Kapselform die gleiche physiologische Wirkung hervorgerufen wird wie durch den Verzehr der unbehandelten

Rohware oder von gekochtem Broccoli, ist in der Fachliteratur noch nicht abschließend beantwortet [17].

#### Literatur:

- Brüser E (2006) Süddeutsche Zeitung 61: 20 (14.3.2006)
- www.bfr.bund.de/cd/945
- Kristal AR, Lampe JW (2002) Nutr Cancer 42: 1–9
- Hara, M, Hanaoka T, Kobayashi M, Otani T, Adachi HY, Montani A, Natsukawa S, Shaura K, Koizumi Y, Kasuga Y, Matsuzawa T, Ikekawa T, Sasaki S, Tsugane S (2003) Nutr Cancer 46: 138–147
- Giovannucci E, Rimm EB, Liu Y, Stampfer MJ, Willett WC (2003) Cancer Epidemiol Biomark Prev 12: 1403–1409
- Smith-Warner SA, Spiegelman D, Yaun S-S, Albanes D, Beeson WL, van den Brandt PA, Feskanič D, Folsom AR, Fraser GE, Freudenheim JL, Giovannucci E, Goldbohm RA, Graham S, Kushi LH, Miller AB, Pietinen P, Rohan TE, Speizer FE, Willett WC, Hunter DJ (2003) Int J Cancer 107: 1001–1011
- Fahey JW, Haristoy X, Dola PM, Kensler TW, Scholtus 1, Stephenson KK, Talalay P, Lozniewski A (2002) Proc Natl Acad Sci USA 99: 7610–7615
- Wu L, Ashraf MHN, Facci M, Wang R, Paterson PG, Ferrie A, Juurlink BHJ (2004) Proc Natl Acad Sci USA 101: 7094–7099
- Fahey JW, Zalzman AT, Talalay P (2001) Phytochemistry 56: 5–51, (2002) 59: 237 (corrigendum)
- Vallejo F, Tomas-Barberan FA, Garcia-Viguera C (2002) J Sci Food Agric 82: 1293–1297
- Vallejo F, Tomas-Barberan FA, Bonaventura-Garcia AG, Garcia-Viguera C (2003) J Sci Food Agric 83: 307–313
- Fahey JW (2003) US Patent 6,521,818 B1
- EC (1990) Official J Eur Comm L170: 28–34
- Schütze W, Mandel F, Schulz H (1999) Nahrung 43: 245–248
- Pereira FMV, Rosa E, Fahey JW, Stephenson KK, Carvalho R, Aires A (2002) J Agric Food Chem 50: 6239–6244
- Rouzaud G, Young S A, Duncan AJ (2004) Cancer Epidemiol Biomark Prev 13: 125–131
- Clapper ML, Szarka CE, Pfeiffer GR, Graham TA, Balsheim AM, Litwin S, Goosenberg EB, Frucht H, Engstrom, PF (1997) Clin Cancer Res 3: 25–30

## HPTLC/DART-TOF im Vergleich zu HPTLC/ESI-MS

G. Morlock  
Universität Hohenheim, Stuttgart

DART (Direct Analysis in Real Time) wurde 2005 auf der Pittcon eingeführt [1]. Diese neue Ionisierungsquelle arbeitet in der Umgebungsluft unter Atmosphärendruck. In ersten Untersuchungen wurde der Einsatz von DART in der Planar-Chromatographie erfolgreich demonstriert [2]. Innerhalb von Sekunden wurde das Massenspektrum einer Substanz erhalten, vorausgesetzt die Substanz war am Plattenrand positioniert. Die Empfindlichkeit wurde im unteren ng-Bereich gezeigt am Beispiel von