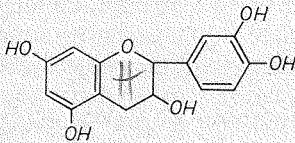


Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

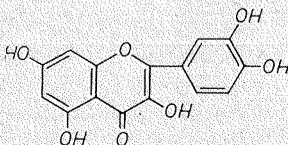
## Untersuchungen über die Vitamin P-wirksamen Flavonoidverbindungen und ihre Bedeutung in pflanzlichen Lebensmitteln

Von K. Heintze

In früheren Arbeiten<sup>1,2,3</sup>) haben wir die Ergebnisse unserer analytischen Untersuchungen über den Gesamtpolyphenolgehalt (Vitamin P) von Obst, Gemüse und Getreide mitgeteilt. Über die Problematik der Bestimmungsmethode dieser Stoffe ist in einer weiteren Arbeit berichtet worden<sup>4</sup>). Unsere Untersuchungen bezogen sich bisher auf sämtliche Gruppen dieser Vitamin P wirksamen Stoffe; d. h. es wurden alle Polyphenole mit einem Chroman- und Flavongerüst erfaßt. Als Beispiel sei der Typ eines Catechins angeführt.



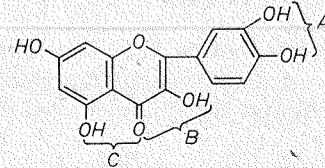
Je nach ihrem Oxydationszustand haben diese Verbindungen jedoch verschiedene Pyranringe. Dieser Molekülteil ist vielfach für eine spezielle physiologische Wirkung als Antipermeabilitätsfaktor (Vitamin P) verantwortlich gemacht worden. Uns scheint es, daß er auch lebensmitteltechnologisch eine besondere Rolle spielt. Die am weitesten oxydierten Verbindungen dieser Art sind die Flavonole von folgender chemischen Konstitution:



Über das Vorkommen dieser Verbindungen besonders in Obst, gibt es zahlreiche Berichte; aber sie enthalten fast ausschließlich qualitative Angaben. Eine zusammenfassende Übersicht darüber gibt Herrmann<sup>5</sup>). Es erscheint uns sowohl ernährungsphysiologisch als auch lebensmitteltechnologisch von Interesse zu erfahren, inwieweit diese Verbindungen in den üblichen Obst- und Gemüsearten auch mengenmäßig vorhanden sind, da hierüber unseres Wissens keine Angaben vorliegen.

Wichtigste Voraussetzung für die Bestimmung einer chemischen Verbindung ist eine geeignete Methode, die möglichst selektiv die gewünschten Stoffe erfaßt. Die quantitative Bestimmung der Flavonfarbstoffe erfolgte photometrisch unter Ausnutzung der intensiven Gelbfärbung, welche diese Stoffklasse mit Aluminiumchlorid ergibt. Diese Methode wurde erstmals von Hörhammer und Hänzel<sup>6</sup>) zur Bestimmung von Flavonon vorgeschlagen und von Hagedorn und Neu<sup>7</sup>) verbessert. Sie eignet sich zur Bestimmung von Flavonfarbstoffen, sofern diese in *o*-Stellung zur Ketogruppe eine Hydroxylgruppe aufweisen. Nach Bate-Smith<sup>8</sup>) gibt es

mehrere Möglichkeiten zur Metallbindung (Chelatisierung) und damit einer Farbbildung dieser Verbindungen:



Von den drei möglichen Metallverbindungen A, B und C interessieren für die Flavonbestimmung nur C und B. Reaktionen am Phenylseitenring (A) würden alle Polyphenole erfassen, die zwei OH-Gruppen in *o*-Stellung besitzen; sie wären daher unspezifisch. Die Chelatisierung C dürfte die wahrscheinlichste sein, da durch die Ausbildung eines Sechsrings eine besondere Stabilität erreicht wird. Bayer<sup>9</sup>) hat bei der Chelatisierung mit Anthoxyanen darauf hingewiesen, daß die Metallbindung im Falle A nur möglich ist, wenn der pH-Wert  $< 6$  ist. Um ein selektives Erfassen der Flavonverbindung zu gewährleisten, ist es daher nötig, in einem pH-Bereich zu arbeiten, der über dem Neutralpunkt liegt, was bei der Bestimmungsmethode berücksichtigt werden muß. Wie wir schon in einer anderen Arbeit<sup>10</sup>) berichtet haben, ist die Chelatbildung auch bei verschiedenen einzelnen Metallen am gleichen organischen Grundgerüst stark pH-abhängig. Über die Genauigkeit der angegebenen Methode<sup>6</sup>) ist nichts bekannt, doch wurde sie von Hagedorn und Neu<sup>7</sup>) sowie von Nick<sup>11</sup>) für die Bestimmung von Flavonon in pharmazeutischen und botanischen Produkten angewendet.

Es fragt sich, ob die Erfassung einer speziellen Gruppe der Gesamtpolyphenole sinnvoll ist. Nach Böhm<sup>12</sup>) haben jedoch gerade diese Verbindungen physiologisch eine große Bedeutung. Es kommen ihnen im Körperhaushalt wichtige Funktionen zu, die für den geregelten Ablauf der Lebensvorgänge unentbehrlich sind. Sicherlich kommt den verschiedenen Flavonoiden hinsichtlich ihrer allgemeinen biologischen Wirksamkeit im tierischen Organismus eine ganz verschiedene Bedeutung zu. Nicht jedes Flavonoid besitzt den gleichen Wert für das jeweilige biologische Geschehen. Unter den Vertretern der zu den Flavonoiden zu rechnenden Gruppen ergeben sich recht auffallende Unterschiede in der Wirksamkeit, so daß man annehmen muß, daß sie auf einzelne bestimmte Wirkungskomponenten einer spezifischen Gruppe oder deren Stellung innerhalb des Moleküls zurückzuführen sind.

Um das gemeinsame in den Befunden der oft so unterschiedlichen physiologischen Untersuchungsergebnisse zu finden, erscheint es zweckmäßig, in dem einzelnen Flavonoid nicht eine begrenzte wirkende Substanz zu sehen, die nur in einer bestimmten Richtung aktiv sein kann, sondern wie der jetzt übliche Name „Bioflavonoid“ schon zum Ausdruck zu bringen ver-

sucht, diese Wirkstoffe als Regulationsfaktoren aufzufassen, die sich an grundlegenden Vorgängen des Zellgeschehens recht verschieden beteiligen können. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, daß den oxydierten Flavonoiden, den Flavonoid-Orthochinonen, soweit sie gebildet werden können, eine besondere physiologische Bedeutung zukommt, da durch sie Systeme zur Verfügung gestellt werden, die mit Hilfe von Oxydationsfermenten ausgenützt werden können.

Die Wirkungen der Bioflavonoide auf die Kapillarpermeabilität sowie auf Fermente und ihre autoxygenen Effekte gegen Vitamin C und Adrelin sind mit Sicherheit nachgewiesen. Vielleicht sind bei der Verschiedenheit der experimentellen und klinischen Befunde noch Einflüsse der Flavonoide oder von Flavonoid-Metaboliten auf den Hormonhaushalt, speziell auf die Hypophysen-Nebennieren-Beziehungen, von Bedeutung. Offen bleibt nur die Frage, ob es sich um direkte Flavonoid-Wirkungen oder um indirekte Effekte im Zusammenhang und Zusammenwirken mit anderen Substanzen handelt.

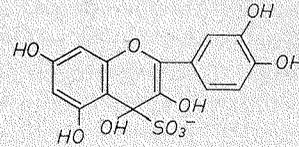
Nicht nur physiologisch erscheinen die Flavonoide von Bedeutung, sondern sie haben auch technologische Eigenschaften, die sie für die Lebensmittelchemie interessant machen. Nach Heimann<sup>13)</sup> erweisen sich Flavonoide (Quercetin) als sehr wirksame natürliche Antioxydantien. Sie hemmen sowohl die Autoxydation von einfach ungesättigten als auch von mehrfach ungesättigten Fettsäuren und deren Derivaten. Quercetin wirkt als natürliches Polyphenol radikalkettenabrechend. Beim Einsatz dieses Antioxydanzens ist der Grad der Ungesättigtheit des zu schützenden Systems, d. h. die von der Ungesättigtheit abhängige mögliche Bildung der Radikale zu berücksichtigen. Die Wirkung des Quercetins ist konzentrationsabhängig; ein bemerkenswerter Schutz der untersuchten Systeme konnte schon bei 0.00001 m Quercetin-Konzentrationen (= 3 mg/kg) erreicht werden. In gleichen prozentualen Zusätzen (0,1 %) bewirkt Quercetin den praktisch gleich starken antioxygenen Effekt wie Protocatechusäureäthylester, Propylgallat und Äthylgallat. In äquimolaren Konzentrationen (0.00001 m) ist Quercetin jedoch den Gallaten antioxydativ überlegen.

Nach dem gleichen Autor<sup>14)</sup> sind für die hohe antioxydative Wirksamkeit das Zusammenwirken verschiedener Atomgruppen in den Flavonoidverbindungen verantwortlich. Folgende Molekülteile sind für das antioxydative Verhalten von Flavonolen und Flavonol-Derivaten von Bedeutung:

1. Die Doppelbindung zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> in Verbindung mit der Ketogruppe am C<sub>4</sub>, also die  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Ketonstruktur im Pyronring oder die entsprechende Struktur in den Chalconen ist für die antioxydativen Effekte von Flavon-Derivaten entscheidend verantwortlich.
2. Die freie OH-Gruppe am C<sub>3</sub> im Chromonring ist von maßgeblicher Bedeutung.
3. Ortho-ständige Hydroxyle im Phenylseitenring erhöhen die antioxydative Wirkung von Flavonolen beträchtlich.

Wir haben in einigen Versuchen eine weitere Eigenschaft der Flavonoide festgestellt, und zwar ebenfalls eine antioxydative Wirkung. Aber nicht wie Heimann an ungesättigten Fettsäuren, sondern an Obst- und Gemüseprodukten, denen schweflige Säure als Konservierungsmittel zugesetzt war. Dieses SO<sub>2</sub> wird durch Anlagerung an die Carbonylgruppe des Pyronrings ge-

bunden und so vor einer Oxydation geschützt. Allerdings ist diese Bindung nicht sehr stabil und kann leicht wieder gelöst werden. Es ist anzunehmen, daß zwischen Sulfition, undissoziierter H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und diesem leicht gebundenen Bisulfition ein Gleichgewicht besteht, das je nach Reaktionslage leicht verschoben werden kann. Folgende Anlagerungsmöglichkeit dürfte wahrscheinlich sein:



Diese Bindung des Bisulfitions ist nicht sehr fest. Sie wird bei den pH-Werten aller verwendeten SO<sub>2</sub>-Bestimmungsmethoden getrennt und dieses gebundene SO<sub>2</sub> wird somit immer erfaßt.

Nach den bisherigen Literaturangaben sind Flavonoide in Obst sehr verbreitet<sup>5)</sup>. Jedoch fehlen quantitative Angaben über die Mengen dieser Verbindungen in Obst und Gemüse völlig. Lediglich über das Vorkommen in Arzneipflanzen gibt es mehrere quantitative Angaben<sup>12)</sup>.

Wir prüften alle Gemüse und Früchte, die in unserer Ernährung eine Rolle spielen, auf ihren Flavonoid-Gehalt. Von Gemüsen untersuchten wir: Weißkohl, Wirsingkohl, Rotkohl, Rosenkohl, Winterkohl (Grünkohl), Tomaten, Rettich, Radieschen, Poree, Chichorée, Fenchel, Sellerie, Rote Beete, Feldsalat, Kopfsalat, Endivien, Gartenkresse, Spinat, Blumenkohl, Gurken, grüne Bohnen, grüne Erbsen, Spargel, Gelberüben (Karotten), Zwiebel und Paprika. Von allen diesen untersuchten Gemüsen zeigten lediglich die beiden letzteren Zwiebel und Paprika, einen quantitativ nachweisbaren Flavonoidgehalt, und zwar

Zwiebel	32 mg/100 g	(berechnet als Rutin)
Paprika rot	50 mg/100 g	(berechnet als Rutin)
Paprika grün	41 mg/100 g	(berechnet als Rutin)

Wegen ihrer Bedeutung in der Pharmazie wurden von uns auch Roßkastanien untersucht, wobei sich ein hoher Gehalt an Flavonoidverbindungen von 225 mg/100 g (berechnet als Rutin) ergab.

Ein ähnliches Ergebnis wie bei den Gemüsen konnte auch bei Obst gefunden werden.

Es wurden untersucht

1. **Äpfel** Berlepsch, Goldparmäne, Champagner-Renette, Ontario, Boskoop, Golden Delicious, Cox Orange, Jonathan, Schweizer Glockenapfel, Gewürzluiken, Landsberger Renette, Trierer Weinapfel
2. **Birnen** Williams Christ, Gräfin von Paris, Conférence, Alexander Lucas, Präsident Drouard
3. **Citrusfrüchte** Orangen und Zitronen
4. **Erdbeeren** Macherauchs Frühernte, Senga Precosa, Senga Sengana
5. **Steinfrüchte** Pflaumen, Mirabellen, Pfirsiche, Aprikosen

Von allen untersuchten Früchten zeigten nur Äpfel und Zitrusfrüchte Flavonoidverbindungen, in sehr geringen, kaum meßbaren Mengen. Alle anderen Früchte sind frei von quantitativ erfaßbaren Flavonoidverbindungen, obgleich sie alle „Gesamtpolyphenole“ enthalten, oft in großen Mengen, wie z. B. Aprikosen, Pflaumen und einzelne Apfelsorten. Auch sämtliche auf Fla-

vonoide untersuchten Gemüsearten enthalten unterschiedliche, z. T. auch hohe Gehalte an Gesamtpolyphenol.

### Zusammenfassung

Im Gegensatz zu einigen anderen Pflanzen (z. B. Roßkastanien, Buchweizen, Wiesenknöterich usw.) zeigen unsere gebräuchlichsten Obst- und Gemüsearten selten einen nennenswerten Gehalt an den technologisch und physiologisch wichtigen Flavonoid-Verbindungen. Lediglich Zwiebel und Paprika machen bei Gemüse eine Ausnahme. Es ist möglich, daß die guten antioxydativen Eigenschaften vieler Gewürze auf ihrem relativ hohen Gehalt an diesen Flavonoidverbindungen beruhen.

Beim Obst finden sich diese Verbindungen in sehr geringen, kaum meßbaren Mengen in Äpfeln und Citrusfrüchten; in einigen anderen Früchten in lebensmitteltechnologisch unbedeutenden Spuren.

### LITERATUR

- 1) Heintze, K.: Flüssiges Obst 31, 59 (1964)
- 2) Heintze, K.: Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 49, 471 (1964)
- 3) Heintze, K.: Getreide u. Mehl 14, 71 (1964)
- 4) Heintze, K.: DLR 60, 244 (1964)
- 5) Herrmann, K.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 50, 121 (1959)
- 6) Hörhammer, L., u. Hänsel, R.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 285, 438 (1952)
- 7) Hagedorn, P., u. Neu, R.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 287/59, 70 (1953)
- 8) Bate-Smith, E. C.: Advances Food Res. 5, 261 (1954)
- 9) Bayer, E.: Angew. Chem. 71, 374 (1959)
- 10) Heintze, K.: Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 49, 185 (1964)
- 11) Nick, E.: Pharmazie: 8, 940 (1953)
- 12) Böhm, K.: Arzneimittel-Forsch. 9, 539 (1959)
- 13) Heimann, W., Heimann, A., u. a.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 55, 394 (1953)
- 14) Heimann, W., und Reiff, F.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 55, 451 (1953)

## Zur Technologie der Herstellung von Bananen-Pulver

Von Dr. F. Albanese

Die Herstellung eines qualitativ hochwertigen Bananen-Pulvers unter hygienischen Bedingungen ist von folgenden Faktoren abhängig:

1. Qualität des Rohmaterials
2. Reifegrad des zu verarbeitenden Rohmaterials
3. Art des Reifungsprozesses
4. Verfahrensweise für die Gewinnung des Bananen-Pürees
5. Trocknungsweise des Bananen-Pürees
6. Verpackung des gewonnenen Bananen-Pulvers

### 1. Qualität des Rohmaterials

Die Qualität der Bananen wird durch die Provenienz und die damit verbundenen Klima- und Bodenverhältnisse bestimmt. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß sich fast alle in Europa bekannten Bananen-Sorten zur Herstellung von Pulver eignen. Während unserer vielfältigen Versuche wurden Bananen aus Equador, Neu-Guinea, Kamerun, Somalien und den Kanarischen Inseln mit gutem Ergebnis verarbeitet, ebenso weniger bekannte Bananen-Sorten aus Indien.

Diese indische Bananen-Sorte ist im Vergleich zu den bekannten Typen sehr klein und die Schalen zeigen einen gelblich-rötlichen Farbton. Überraschenderweise wurde ein außerordentlich aromatisches Pulver gewonnen. Folglich kann man für die Herstellung von Bananenpulver nicht nur das Aussehen, d. h. die Länge und Größe der Früchte und den Farbton der Schalen als einziges Kriterium zur Beurteilung der Qualität annehmen. Die Praxis bestätigt, daß z. B. Bananen-Sorten mit dünnen Schalen ein besseres Endprodukt ergeben, als Bananen mit dicken Schalen, während Bananen, die während der Reifungszeit auf der Schalenoberfläche schwarze Punkte bekommen, nicht für die Pulverisierung geeignet sind. Diese schwarzen Punkte auf den Schalen sind unter anderem auf Krankheiten der Bananen zurückzuführen, woraus hervorgeht, daß zur Pulver-Verarbeitung nur gesunde Früchte verwendet werden können.

### 2. Reifegrad des zu verarbeitenden Rohmaterials

Die Bananen reifen in den seltensten Fällen an den Bananenstauden. So, wie wir die Banane in Europa kennen, wird diese noch im Vorreife-Zustand im Anbauland auf Schiffe verladen und in besonderen Reife-kammern, am Verbraucherort künstlich gereift. Dieser Reifungsprozeß<sup>1)</sup> wird im allgemeinen unter besonderen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen, durch Zusatz von Äthylen oder Acetylen und durch Verdunkelung der Räume vorgenommen. Dabei finden einerseits ein Atmungs-Prozeß mit Freiwerden von CO<sub>2</sub><sup>2)</sup> und Äthylen<sup>3)</sup>, andererseits chemische und enzymatische Abbauprozesse verschiedener Art statt. Der Reifezustand bestimmt letzten Endes die Zusammensetzung der zu verarbeitenden Pulpe, bzw. des gewonnenen Bananen-Pulvers und somit muß ihm ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

### 3. Art des Reifungsprozesses

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten der Reifung:

- a) die langsame Reifung bei niedriger Temperatur: zwischen 16 und 19° C, bei einer relativen Feuchtigkeit zwischen 75 und 85 %,
- b) die schnelle Reifung bei höherer Temperatur, zwischen 26 und 28° C bei einer relativen Feuchtigkeit zwischen 85 und 95 % unter Zusatz von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen oder Acetylen zur Raumluft.

Für eine industrielle Verwertung der Banane ist eine kontrollierte Reifung erforderlich, da, — vorausgesetzt, daß immer die gleiche Sorte verwendet wird — stets der gleiche Reifegrad erreicht werden muß, um gleichbleibende Qualität und Zusammensetzung des Pulvers sicherzustellen. Das gleiche gilt, wenn die Produktion von Bananenpulver im Ursprungsland erfolgen soll. Die Hauptmerkmale des Reifungsprozesses sind organoleptischer, physikalischer und chemischer Natur<sup>4)</sup>:

- a) Farbumschlag der Schalen von grün nach goldgelb (Herabsetzung des Chlorophyll- und Vermehrung des Xanthophyll-Gehalts),
- b) Verminderung der Schalendicke,