

Abb. 1: GPC-Chromatogramme eines argentinischen Klee Honigs vor (l.) und nach (r.) Ultrafiltration

tersucht werden. Es sollte geprüft werden, inwieweit Eiweißstoffe durch die Filtrationsbedingungen denaturiert bzw. durch Adsorption in ihren Gehalten reduziert werden.

Für die Ultrafiltration im Labormaßstab wird Honig 1:1 mit Wasser verdünnt, nach Zugabe von Aktivkohle (1% relativ zur Honigmenge) gerührt und anschließend über eine Celluloseacetatmembran (Porengröße 0,45 µm) unter Anwendung von Druck (4 bar) filtriert. Grundlage für die Proteinanalytik bildete eine gelchromatographische Methode von Bergner und Diemair [2–4], welche optimiert wurde. Die Trennung erfolgte an Toyopearl HW-55S-Gel unter Verwendung eines Phosphatpuffers (pH 5,3); detektiert wurde bei  $\lambda = 280$  nm.

Einige Sortenhonige wurden vor und nach Ultrafiltration vergleichend analysiert. Exemplarisch sind in Abbildung 1 die GPC-Chromatogramme eines Klee Honigs dargestellt. Es wird deutlich, dass die Signale beider Proben signifikant voneinander abweichen. Die Aufklärung der Bestandteile einzelner Banden wird zurzeit vorgenommen.

#### Literatur

1. Beckmann K, Beckh G, Lüllmann C, Speer K (2006) Postervortrag, Second European Conference of Apidology, Prag
2. Lüllmann C, Horn H (2002) Das große Honigbuch, 2. Aufl., S. 102
3. Bergner KG, Diemair S (1975) ZLUF 157: 7–13
4. Lipp J (1994) Der Honig, Ulmer, 3. Aufl., 95–96

## Valorization of Artichoke (*Cynara scolymus* L.) pomace as a source of antioxidant phenolics

M. Knödler, A. Schieber, R. Carle  
University of Hohenheim, Stuttgart

Residues originating from artichoke processing can amount up to 60% of the harvested plant material, the final management of these wastes representing a challenge. An interesting approach in the recovery of antioxidant phenolics from artichoke by-products has recently been published [1], however, purification of active compounds

has not been taken into consideration. Recent investigations revealed that artichoke pomace is a rich source of phenolic compounds [2]. In continuation of our studies on the recovery of valuable compounds from by-products of fruit and vegetable processing, several

ways for the extraction and purification of antioxidant phenolics from artichoke pomace were evaluated.

Two protocols, with potential industrial applicability, based on aqueous ethanol (70%, v/v) and water extractions were performed on pilot plant scale. Purification of the resulting extracts was achieved by using the styrene-divinylbenzene copolymerizate XAD 16 HP that has been approved for food use by the FDA [3] and by fractionation using a liquid/liquid system of water/n-butanol, respectively. The processes were evaluated by characterization and quantification of phenolic compounds in the resultant lyophilized extracts by HPLC-MS. Furthermore, the antioxidative capacities of the extracts were investigated using the ABTS and FRAP assays.

Extraction with water (W) and ethanol (E) yielded phenolic contents of 4.0 and 8.6 grams per 100 g freeze dried extract, respectively. After purification of the extracts on Amberlite XAD 16 HP the phenolic content increased considerably to 18.7% in the case of the water extract (W-XAD) and 30.0 for the ethanol extract (E-XAD).

Liquid/liquid separation with butanol yielded a phenolic content of 29.9 for the water extract (W-B) and 23.0 for the ethanol extract (E-B), making this method more effective compared to the aqueous extraction. Purification steps did not result in significant changes in the profile of phenolic compounds. The antioxidative capacity was linearly correlated to phenolics content and decreased in the following order: E-XAD > W-B > E-B > W-XAD > E > W. It was shown that highly enriched extracts displaying high antioxidant activity can be obtained from artichoke pomace, which may be used as functional food ingredients or as natural antioxidant to replace their synthetic counterparts suffering from decreasing acceptance.

#### Literature:

1. Llorach R, Espin JC, Tomas-Barberan FA, Ferrers F (2002) J. Agric. Food Chem. 50: 3458–3464
2. Schütz K, Kammerer D, Carle R, Schieber A (2004) J. Agric. Food Chem. 52: 4090–4096
3. FDA Food Additive Regulation 21CFR173.65, Divinylbenzene Copolymer

## Entfernung von Antibiotikarückständen aus Honig durch Ultrafiltration

K. Beckmann<sup>1</sup>, G. Beckh<sup>1</sup>, C. Lüllmann<sup>1</sup>, K. Speer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Quality Services International, Bremen

<sup>2</sup>Institut für Lebensmittelchemie, TU Dresden

In der EU bestand für einige Jahre ein Importverbot für chinesische Honige, da diese häufig mit dem Antibiotikum Chloramphenicol (CAP) belastet waren [1]. Daraufhin wurden Technologien zur Entfernung solcher Rückstände aus dem Produkt entwickelt. Eingesetzt wird das Verfahren der Ultrafiltration, bei der der Honig mittels aktiver Filterhilfsstoffe von diesen Substanzen befreit wird. Es resultiert ein optisch und organoleptisch neutrales Erzeugnis, dem neben Kontaminanten auch wertvolle Inhaltsstoffe entzogen wurden [2]. Zu den technischen Verfahren der Ultrafiltration, wie sie in China verwendet werden, gibt es in der Literatur einige Hinweise. Die Methoden sind gekennzeichnet durch eine Verdünnung des Honigs mit Wasser und eine anschließende Filtration durch ein System aus Filterhilfsstoffen und Membranen. Nach dem Filtrationsvorgang wird der ursprüngliche Wassergehalt wieder eingestellt [3, 4].

Um eine genauere Charakterisierung von ultrafiltrierten Honigen vorzunehmen, wurde in dieser Arbeit das Verhalten von Antibiotikarückständen in Honigen unter dem Einfluss von adsorptiven Filterhilfsstoffen studiert, die üblicherweise in derartigen Prozessen Verwendung finden. Dazu wurden im Labormaßstab Ultrafiltrationen mit verschiedenen Honigen durchgeführt, die sich in reiner Form als rückstandsfrei erwiesen und die mit diversen Antibiotika dotiert wurden, die auch als Bienenbehandlungsmittel Verwendung finden. Dabei wurden neben CAP (Dotierungen zwischen 1 und 2,5 µg/kg) Tylosin B (6–8 µg/kg) und verschiedene Fluorchinolone (Enrofloxacin, Ciprofloxacin, Norfloxacin und Flumequin, je 7 µg/kg) ausgewählt.

Technisch wurde so vorgegangen, dass zunächst dem mit Wasser 1:1 verdünnten Honig der jeweilige Filterhilfsstoff zugegeben wurde (zu 1% in Bezug auf die Honigmenge bei Aktivkohle und Kieselgur und zu 5% bei Kieselgel). Anschließend wurde über eine Celluloseacetat-Membran (Porengröße 0,45 µm) mittels Druckluft (4 bar) filtriert.

Die vergleichende Analytik auf die jeweiligen Verbindungen vor und nach Behandlung erfolgte mittels LC/MS. Die Ergebnisse zeigten, dass sich mit Aktivkohle sämtliche geprüfte Kontaminanten prak-

tisch vollständig aus dem Honig entfernt werden; nach einer Ultrafiltration lagen alle Werte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Auch bei Kieselgur und Kieselgel ließen sich Abnahmen in den Gehalten beobachten, jedoch fielen diese deutlich geringer aus. Die Substanzen wurden dabei unterschiedlich beeinflusst: Während beispielsweise der Gehalt an CAP nach einer Ultrafiltration mit Kieselgur nur leicht abnahm, war der Verlust an Tylosin B wesentlich größer. Eine Ultrafiltration ohne Filterhilfsmittel hatte hingegen keine Auswirkungen auf den Gehalt dieser Kontaminanten im Honig.

#### Literatur

1. Entscheidung der Kommission vom 30. Januar 2002 über Schutzmaßnahmen betreffend aus China eingeführte Erzeugnisse tierischen Ursprungs (2002/69/EG)
2. Marshall A (2004) *The Middlesex Bee*, 15 (2)
3. Mussen E (2004) *Apiculture Newsletter*, Mar./Apr. 2004, University of California, Davis
4. Boynton B, persönliche Mitteilung

### Freisetzung gebundener Aromastoffe aus Sekten und dazugehörigen Grundweinen

J. Witte<sup>1</sup>, A. Maikowske<sup>1</sup>, S. Ganß<sup>2</sup>, G. Schmarr<sup>2</sup>, U. Fischer<sup>2</sup>, P. Winterhalter<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Lebensmittelchemie, Braunschweig

<sup>2</sup>DLR Rheinpfalz, Neustadt a. d. Weinstraße

Neben den flüchtigen, geruchsaktiven Aromastoffen im Wein, die das sortentypische Weinbukett bilden, liegt ein großer Teil der Aromastoffe in glykosidisch gebundener und somit geruchsinaktiver Form vor. Die ursprünglich geruchsaktiven Aglykone, vor allem Terpene, Norisoprenoide, Phenole und phenolische Säuren, sind dabei an einen Zuckerrest gebunden. Im Wein sind als glykosidische Reste hauptsächlich Disaccharide (Apiofuranosyl-glucoside, Arabinofuranosyl-glucoside sowie Rhamnopyranosyl-glucoside) enthalten. Glucose als Zuckerrest kommt nur in einem geringen Prozentsatz im Wein vor [1].

Um die Veränderungen der Zusammensetzung an glykosidisch gebundenen Aromastoffen während der Sektbereitung zu untersuchen, wurden im Rahmen der Arbeit Sekte und die dazugehörigen Grundweine untersucht.

Zur Aufkonzentrierung wurden die Prekursoren an XAD-2 adsorbiert, die flüchtigen Aromastoffe mittels flüssig/flüssig Extraktion entfernt und lyophilisiert. Aus dem so erhaltenen Extrakt wurden die Prekursoren mit Hilfe einer enzymatischen Hydrolyse freigesetzt und mittels GC-MS identifiziert. Anhand der abgebildeten Chromatogramme wird deutlich, dass im Sekt sowohl qualitativ als auch quantitativ weniger freisetzbare Substanzen nachgewiesen werden können. Die größten Konzentrationsabnahmen konnten bei 8-Hydroxylinalool, 4-Vinylguajacol und Hottrienol festgestellt werden.

#### Literatur:

1. Maicas S, Mateo JJ (2005) *Appl Microbiol Biotechnol* 67: 322–355.

### Optimierung der Proteinextraktion aus entöttem Sonnenblumenkernschrot (*Helianthus annuus* L.) unter sauren Bedingungen

C. Pickardt<sup>1</sup>, C. Griesbach<sup>1</sup>, D. R. Kammerer<sup>2</sup>, S. Neidhart<sup>2</sup>, R. Carle<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Freising

<sup>2</sup>Universität Hohenheim, Stuttgart

Die Rückstände der Sonnenblumenölgewinnung stellen eine viel versprechende Quelle für die Gewinnung von Pflanzenproteinen als Lebensmittelzutat dar [1]. Bei der üblichen Proteinextraktion im neutralen oder alkalischen Milieu werden allerdings die im Schrot enthaltenen Phenolcarbonsäuren (ca. 2–4%, überwiegend Chlorogensäure) zu ortho-Chinonen oxidiert, die nach Weiterreaktion für unerwünschte Farbveränderungen verantwortlich sind. Durch kovalente Bindung an reaktive Aminosäurereste wird außerdem ihre Abtrennbarkeit erschwert und Geschmack, Wertigkeit und Funktionalität der Proteine negativ beeinflusst [2]. Wegen

der verminderten Proteinlöslichkeit wurde die Extraktion im schwach sauren pH-Bereich bislang nicht durchgeführt. Deshalb wurde in der vorliegenden Studie der im Konzentrationsbereich bis 1 mol/L bekannte Einsalzeffekt von NaCl bei der Proteinextraktion im sauren Milieu [3] näher untersucht.

Hierzu wurde die Extrahierbarkeit der Sonnenblumenproteine in einem Konzentrationsbereich von 0–3 mol/L NaCl und pH-Werten von 3,2–7,4 bei Temperaturen von 15–45°C und einem Mehl-Lösungsmittelverhältnis von 0,03 und 0,05 g/mL unter Verwendung eines statistischen Versuchsplans bewertet. Die Bestimmung des Proteingehalts erfolgte nach der Biuret-Methode. Mitextrahierte phenolische Säuren wurden durch direkte photometrische Messung bei 310 nm erfasst und ihre Abtrennbarkeit aus den Proteinextrakten durch Dialyse gegen das entsprechende Lösungsmittel geprüft.

Erwartungsgemäß ließ sich die Proteinextrahierbarkeit durch Erhöhung des pH-Werts signifikant steigern. Allerdings konnte die im schwach sauren Milieu verminderte Proteinausbeute durch Erhöhung der NaCl-Konzentration kompensiert werden. Ferner wurde das Verhältnis von Protein zur Menge an mitextrahierten Phenolen wesentlich von der Salzkonzentration und in geringerem Ausmaß vom pH-Wert beeinflusst. Bei pH-Werten zwischen 5 und 6 hatten selbst NaCl-Konzentrationen von über 2 mol/L eine weitere signifikante Steigerung der Proteinausbeute zur Folge. Dagegen wurde die Abtrennbarkeit der Polyphenole nur unwesentlich vom Salzgehalt und pH-Wert beeinflusst; sie konnte jedoch durch Temperaturvariation moduliert werden. Die Bindung der Phenole an die Proteine erreichte im Bereich um 30°C ein Maximum, so dass ihre dialytische Abtrennung hier minimal war. Über die statistische Versuchsauswertung lassen sich aus diesen Ergebnissen unter Einbeziehung weiterer Randbedingungen die optimalen Parameter für die Proteinextraktion ableiten. So kann beispielsweise bei einem Mehl-Lösungsmittel-Verhältnis von 0,05 g/mL bei 15°C und pH 6,5 sowie einer NaCl-Konzentration von 2,1 mol/L eine Proteinausbeute von 83% unter gleichzeitiger Minimierung der Polyphenol-Protein-Interaktionen (94% der Polyphenole abtrennbar) erzielt werden.

#### Literatur:

1. González-Pérez S, Merck KB, Vereijken JM, van Koningsveld GA, Gruppen H, Voragen AGJ (2002) *J. Agric. Food Chem.* 50: 1713.
2. Sabir MA, Sosulski FW, Kernan JA (1974) *J. Agric. Food Chem.* 22: 572.
3. Gheyasuddin S, Cater CM, Mattil KF (1970) *J. Food Sci.* 35: 453.

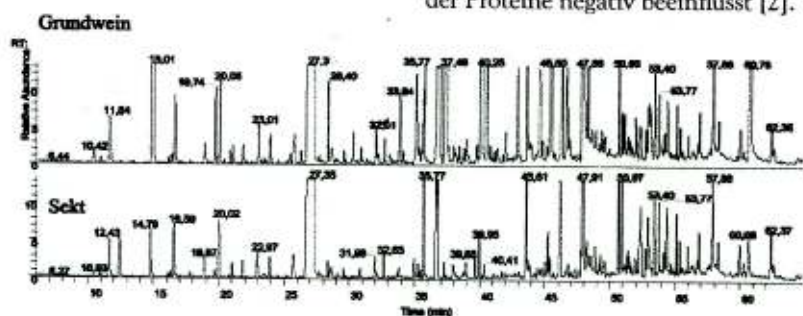


Abb.: GC-MS Chromatogramm (ZB-Wax) der Hydrolyseprodukte aus Grundwein und Sekt