

BLAUSÄURE IN STEINOBSTKERNEN - QUANTIFIZIERUNG UND DEKONTAMINATION

Ingrid Steiner und Anatol Desser

*Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und
Technische Biowissenschaften, Fachbereich Naturstoff- und Lebensmittelchemie
1060 Wien, Getreidemarkt 9*

EINLEITUNG

Die natürliche Begrenzung von Energie- und Rohstoffreserven legt es nahe, nachwachsende Rohstoffe verstärkt und effizienter zu nutzen, sofern dies technisch möglich und wirtschaftlich sinnvoll ist. Ein Beispiel einer solchen Nutzung stellt die Verwertung der fett- und proteinhaltigen Kerne verschiedener Steinobstsorten dar. Da die Nutzung der Obstkerne mit einigen technischen Problemen verbunden ist, werden daher die meisten wertvollen Obstkerne bis heute verbrannt oder kompostiert.

Eines dieser Probleme ist die durch den Blausäuregehalt verursachte Toxizität. Der Großteil dieses Pflanzengifts wird durch den natürlichen Amygdalingehalt bestimmt, welcher durch das ebenfalls im Kern befindliche Enzym β -Glucosidase in Cyanwasserstoff, Benzaldehyd und Glucose gespalten wird und damit eine potentielle Gefährdung der Gesundheit der KonsumentInnen darstellt. Des Weiteren befinden sich geringe Mengen an freier Blausäure in den Zellen des Kerns. Das österreichische Lebensmittelgesetz sieht Maximalwerte von 50mg/kg Blausäure (entspricht 846,1 mg Amygdalin) in Nougat, Marzipan und Marzipanersatz oder ähnlichen Erzeugnissen und 5 mg/kg in Steinfruchtobstkonserven vor. Die Grundlage dafür liefert eine entsprechende EU-Verordnung [1]. Es wurden Weichsel-Weichkerne, Marillen-Weichkerne und geröstete und gesalzene Weichkerne aus den Jahren 2008 und 2009 sowie selbst hergestellter Marzipanersatz quantitativ auf Blausäure untersucht und verschiedene Dekontaminationsverfahren getestet (Blanchieren, Lagerung bei unterschiedlichen Temperaturen, Laugung mit Wasser bzw. Ethanol, Röstung).

MATERIAL

Kerne von Marillen (*Prunus armeniaca*) aus der Wachau von einem Produzenten (Ernte 2009).

Kerne von Weichseln (Sauerkirschen, *Prunus cerasus*) aus Wiener Gärten (Ernte 2008).

Geröstete und gesalzene Weichkerne aus Wachauer Marillen (erworben durch Internet-Bestellung im Jahr 2009).

METHODIK

Probenvorbereitung

Weichkerne

Ca. 50 g Marillen-Weichkerne werden in einer Mühle fein gemahlen, wobei die Mahldauer aufgrund der Temperaturerhöhung wahrscheinlich einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse hat. Als optimal erwies sich eine Mahldauer von 60 s bei Raumtemperatur.

10 Weichsel-Weichkerne entsprechend ca 0,6 g werden 120 s bei Raumtemperatur gemahlen.

25 bis 100 mg Probenmaterial je nach Blausäuregehalt werden zur Messung benötigt.

Marzipanähnliche Masse

Es wurden ca. 50g Probe blanchiert (5min bei ca.80°), geschält, gemahlen, mit ca. 30% Staubzucker versetzt und gut durchmischt.

Prinzip der fotometrischen Analysenmethode

Die Methoden nach Bradbury [2] zur Bestimmung des Gesamtcyanidgehalts in Yams, bzw. nach Egan [3] und Haque [4] in unterschiedlichen Lebensmitteln wurden evaluiert und auf die Anwendung für bestimmte Steinobstarten adaptiert [5].

Diese basiert auf der Umsetzung von Blausäure mit an einem Teststreifen aufgebrachtener Pikrinsäure bzw. Natriumpikrat zu Iso-Purpursäure (5-Hydroxy-2,4-dinitro-6-nitroso-Natriumsalz (1:1) [6, 7].

Herstellung der Pikrat-Teststreifen

Filterpapiere (Schleicher & Schuell Rundfilter für < 40 HCN-Äquivalente / kg und Whatmann 3MM Gel-Blotting-Paper für 40 – 1050 HCN-Äquivalente / kg) werden

einige Sekunden zur Sättigung in eine Pikratlösung (1,6 g 2,4,6-Trinitrophenol / L Natriumcarbonatlösung) getaucht und sorgfältig unter homogener Verteilung der Pikrinsäure getrocknet.

Die Messung wird in einem gasdicht verschlossenen Proberöhrchen (2,5cm x 5cm) durchgeführt. Die gemahlene Probe wird im Röhrchen vorgelegt und 0,5 mL Phosphatpufferlösung (pH = 5,5) zugegeben, der Pikrat-Teststreifen in die Probe gestellt, sodass das Pikratpapier nicht mit der Probe direkt in Berührung kommt, das Röhrchen sofort verschlossen und 24h bei 30°C im Trockenschrank dunkel gelagert. Der nach dieser Inkubationszeit rot gefärbte Teststreifen wird in genau 5,0 mL Wasser gelegt, um die Farbe (Iso-Purpursäure) zu lösen. Nach 30 min wird die Absorption bei 510nm gemessen.

Semiquantitative Blausäurebestimmung mittels Farbtafel (3, 8)

Das Ergebnis einer Analyse im Bereich 10-50 HCN mg/kg kann mittels Vergleich mit einer Farbtafel abgeschätzt werden. Dieser bietet den Vorteil einer zwar weniger genauen dafür aber schnellen und technisch unaufwendigen Auswertung und schließt eine genaue fotometrische Messung im Anschluss nicht aus. Es ist allerdings zu beachten, dass sich die erhaltenen Farbwerte auf eine Einwaage von genau 100 mg Probe beziehen. Sollte eine geringere Menge zur Analyse herangezogen werden, ist dies selbstverständlich zu berücksichtigen.

Methodenvalidierung

Nachweisgrenze: 2,3 mg HCN-Äquivalente/kg; Quantifizierungslimit: 2,5 mg HCN-Äquivalente/kg; Messbereich: 2,5-1050 mg HCN-Äquivalente/kg ; Korrelationskoeffizient: 0,9972/0,9906 ; Linearität im Bereich <40 mg/kg (Korrelationskoeffizient 0,9869), im Bereich 40 – 850 mg/kg (Korrelationskoeffizient 0,9899), Wiederfindungswert: 98,7 ± 4,7.

ERGEBNISSE

Blausäureäquivalente in Steinobstkernen

Marillenkerne

Probe	Mahldauer [s]	Einwaage [g]	Mahltemperatur [°C]	HCN [mg/kg]
A	60	3,40g	24	45
B	60	47,68g	24	801
C	120	61,60g	3,8	669
D	60	5,77g	3,8	437
E	60	47,97g	-17,4	84
F- Lagerung -17,4	60	40,80g	30	659
G-marzipanähnlich	60	50,00g	24	187

Tab. 1: Blausäuregehalt in Marillen-Weichkernen unter verschiedenen Probenaufbereitungsbedingungen

Marillenkerne geröstet und gesalzen (im Handel erhältlich)

Charge 1: 60,4 +/- 6 mg/kg (Glas 1)

Charge 2: 28,4 +/- 2,8 mg/kg (Glas 2)

Weichselkerne

Die HCN-Äquivalente betragen 1461 ± 74 mg/kg. Die Blausäuregehalte der gemahlten und getrockneten Weichsel-Weichkerne verringerten sich während der Lagerung bei Raumtemperatur nur geringfügig (nach 4 Tagen um 3%, nach 12 Tagen um 18%).

Dekontaminierung (Entbitterung) der Weichkerne

Bittere Mandeln werden normalerweise nach dem Brühen und Schälen durch Auslaugen mit fließendem Wasser 24 Stunden entbittert, wobei der HCN-Gehalt um ca. 80% abnimmt. Eine Verlängerung des Prozesses vermindert nur geringfügig den HCN-Gehalt [9]. Diese Methode wurde auf ihre Anwendbarkeit auf Marillen –und Weichselkerne untersucht:

Entbitterung unter fließendem Wasser

Es wurden jeweils ca. 50g Marillenkerne blanchiert (80°C, 5min) und 8h bzw. 24h in fließendem Leitungswasser (43 ml/s) gewässert. Nach 8h wurde eine Blausäurekonzentration von 23,78 +/- 0,94 mg/kg festgestellt. Dies entspricht einer Abnahme von 97 +/- 0,1 %. Nach 24-stündiger Wässerung wurde eine Abnahme von 98,4 +/- 1,2 % gemessen. Es zeigt sich, dass der Großteil der Entbitterung während des Blanchierens bzw. in den ersten 8h der Wässerung stattfindet.

Entbitterung in stehendem Wasser

Marillenkerne

Es wurden 45g der blanchierten Weichkerne mit 200mL Leitungswasser bedeckt und verschlossen gelagert. Nach 4h wurde das Wasser („Bittermandelwasser“ BM1) abgegossen und durch frisches Wasser (BM2) ersetzt. Nach weiteren 4h wurden beide Bittermandelwässer sowie die Kerne auf ihren Blausäuregehalt untersucht. In den Kernen wurde eine Blausäurekonzentration von 29,5 +/- 1,6 mg/kg festgestellt. Dies entspricht einer Abnahme von 96,3 +/- 0,2 %. Im Vergleich mit der Entbitterung in fließendem Wasser liefert diese Methode nur eine geringfügige Verschlechterung der Entbitterung, entgegen einem wesentlich geringeren Wasserverbrauch. In den Wässerungslösungen wurden 24,3 +/- 1,1 mg/L (BM1) und 14,7 +/- 0,4 mg/L (BM2) gefunden.

Weichselkerne

Durch Laugung in Wasser (ca. 1g in 50mL Wasser, 24h bei Raumtemperatur) konnte der Blausäuregehalt von etwa 1500 mg/kg auf 305,3 +/- 20,3 mg/kg, also um ca. 80% gesenkt werden.

Entbitterung durch Laugen in Ethanol

Das Laugen in Ethanol reduzierte den Blausäuregehalt nach 4 Tagen in ungemahlene Weichsel-Weichkernen auf 58% und in gemahlene Weichkernen auf 39%, während die 4-tägige Lagerung an der Luft nur einen Verlust von 3% brachte.

Entbitterung durch Rösten

Das Rösten der Kerne bei 150°C für mehrere Stunden führte zu keiner nennenswerten Reduzierung der Blausäure-Äquivalente und ist daher als Entbitterungsverfahren nicht geeignet.

DISKUSSION

Marillen-Weichkerne enthalten durchschnittlich wesentlich weniger Amygdalin als Weichsel-Weichkerne, jedoch müssen beide Produkte vor dem Einsatz zum menschlichen Genuss entbittert werden, wobei sich die zweimalige Extraktion mit Wasser als das billigste und effizienteste Verfahren erwiesen hat. Die Analyse einer im Handel erhältlichen Steinfruchtkonserve ergab einen Wert, der den gesetzlich festgelegten Grenzwert in zwei untersuchten Chargen eindeutig überstieg. Vom Verzehr derartiger Produkte ist aus gesundheitlichen Gründen strikt abzuraten [10].

LITERATUR

- [1] VERORDNUNG (EG) Nr. 1334/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Aromen und bestimmte Lebensmittelzutaten mit Aromaeigenschaften zur Verwendung in und auf Lebensmitteln sowie zur Änderung der Verordnung (EWG) Nr. 1601/91 des Rates, der Verordnungen (EG) Nr. 2232/96 und (EG) Nr. 110/2008 und der Richtlinie 2000/13/EG
- [2] M. G. Bradbury, S. V. Egan and J. H. Bradbury: Picrate paper kits for determination of total cyanogens in cassava roots and all forms of cyanogens in cassava products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(1999), 593–601.
- [3] S. V. Egan, H. H. Yeoh and J. H. Bradbury: Simple picrate paper kit for determination of the cyanogenic potential of cassava flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76 (1998), 39–48.
- [4] M. Haque, J. H. Bradbury: Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods. *Food Chemistry* 77 (2002) 107–114.
- [3] I. Steiner, A. Desser: "Determination of cyanide compounds in kernels of stone-fruits"; in: "EURO FOOD CHEM XV - Food for the future, Proceeding 2", University of Copenhagen (Hrg.) 2009, 32-35.
- [6] H. Auterhoff, M. Heinzelmann: Isopurpurate reaction of picric acid. *Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft*, 304(8) (1971), 624-627
- [7] G. J. Willekens and A. Van Den Bulcke: Spectrophotometric determination of trace amounts of free cyanide in Prussian blue. *Analyst*, 104 (1979), 525-530
- [8] <http://www.wisegeek.com/how-can-i-find-the-average-color-in-a-photograph.htm> (bezogen am 29.3.2010)
- [9] H. D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag, 6. Auflage; 2008
- [10] Presseinformation der AGES vom 3.8.2006, <http://www.ages.at/ages/ueber-uns/presse/presse-archiv/2006/wien-382006-ages-die-marille-ist-zum-essen-da-ihre-kern-nicht/> (bezogen am 29.3.2010)