

Sind D-Aminosäuren gute molekulare Marker in Lebensmitteln? Pro und Kontra

H. Brückner, R. Pätzold
Institut für Ernährungswissenschaft,
Interdisziplinäres Forschungszentrum
(IFZ), JLU Gießen

Als molekulare Marker bezeichnet man chemisch definierte Verbindungen, die als Indikatoren für die Be- oder Verarbeitung, technologische Behandlung, gute Herstellungspraxis ('good manufacturing practice' GMP) oder auch zur Qualitäts- und Authentizitätskontrolle von Lebensmitteln dienen können.

Beispiele sind biogene Amine als Verderbsindikatoren in Fischprodukten, die Bildung von Lactulose in erhitzten Milchprodukten oder die Entstehung von Lysinalanin in stark prozessierten, proteinhaltigen Lebensmitteln.

Bei stereochemischen oder enantiomeren Markern wird eine Änderung der räumlichen Struktur bzw. die Bildung spiegelbildlicher Formen (Enantiomere) und die

Bestimmung von deren Mengenverhältnissen ermittelt. Beispiele sind cis/trans-Umwandlungen bei ungesättigten Fettsäuren, die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses bei natürlichen und synthetischen Flavor-Komponenten oder die Entstehung von D-Aminosäuren aus den in Lebensmitteln üblicherweise vorliegenden L-Aminosäuren.

Die säure- oder basenkatalysierte sowie die zeitabhängige Bildung von proteingebundenen oder freien D-Aminosäuren aus L-Aminosäuren ist relativ gut untersucht und kann mathematisch durch eine Reaktionskinetik 1. Ordnung dargestellt werden. Die Enantiomerenverhältnisse der am schnellsten racemisierenden (enantiomerisierenden) Asparaginsäure wird deshalb zur Altersbestimmung von Fossilien oder proteinhaltiger Biomaterialien verwendet [1]. In Analogie wurde deshalb über die Bestimmung der relativen Mengen von D-Pro in gelagerten Weinen oder alten Balsamessigen (*Aceto Balsamico*) zu deren Altersbestimmung berichtet [2, 3].

Problematisch bei der Verwendung von D-Aminosäuren zur Altersbestimmung

von Lebensmitteln ist, dass meist übersehen wird, dass Bakterien in ihrer Zellwand (Peptidoglykan) in der Regel D-Alanin und D-Asparaginsäureamid (D-Isoasparagin), enthalten und dass im Cytoplasma von Bakterien eine Vielzahl anderer D-Aminosäuren vorkommt. Diese werden durch effiziente bakterielle Transaminasen und Racemasen synthetisiert. Dies erklärt, dass in allen bakteriell fermentierten Lebensmitteln große absolute und relative Mengen an D-Aminosäuren vorkommen. Solche Produkte sind z.B. Käse, Joghurt (klassisch und mild), Sauermilch, Kумыс, milchsauer vergorene Gemüse- und Fruchtsäfte, Weinessige, spezielle Produkte wie Kombucha, alkoholisch fermentierte Getränke wie Wein und Bier oder Sauerbraten und Rohwürste [4].

Durch Anwendung empfindlicher Methoden (enantioselektiver GC-MS; HPLC nach Vorsäulenderivatisierung mittels chiraler Thiole und o-Phthalaldehyd und Detektion der gebildeten fluoreszierenden Indol-derivate) wurde in den letzten Jahren Zeit gezeigt, dass D-Aminosäuren im niederen Prozentbereich ubiquitär in Pflanzen

und physiologischen Proben vorkommenden Verbindungen sind [5–7].

Weiterhin wurde in den letzten Jahren gezeigt, dass während der Maillard-Reaktion, d.h. der Interaktion von reduzierenden Zuckern (Fructose, Glukose) mit L-Aminosäuren relativ rasch große Mengen an D-Aminosäuren gebildet werden. Präkursoren sind die reversibel gebildeten Amadori- bzw. Heyns-Verbindungen, deren Entstehung wieder durch die üblichen Bedingungen der Maillard-Reaktion kontrolliert ist. Dies sind insbesondere Art und Konzentration der Edukte, Temperatur, pH-Wert und Wasseraktivität, Anwesenheit von Katalysatoren oder Inhibitoren. Die Maillard-Reaktion erklärt die Entstehung und Vorkommen von D-Aminosäuren z.B. in kochkonzentrierten Frucht- und Pflanzensäften [8–10].

Da in der Praxis der Lebensmittelherstellung verschieden behandelte Rohwaren und unterschiedlichst prozessierte Produkte gemischt und weiter verarbeitet werden, ist eine unkritische Anwendung und Interpretation der ermittelten Enantiomerenverhältnisse von Aminosäuren problematisch. Dies insbesondere dann, wenn die jeweiligen Ingredienzien und Bestandteile nicht separat untersucht und bewertet werden können.

Für einzelne, gut definierte Produktgruppen oder Herstellungsverfahren kann die enantioselektive Aminosäureanalytik jedoch einen eleganten und technisch, z.B. im Vergleich zur Isotopenanalyse, nicht zu aufwendigen Beitrag liefern. Beispiele wären die Fruchtsaftanalytik (hohe Gehalte an D-Aminosäuren deuten auf eine bakterielle Kontamination oder Verwendung kochkonzentrierter Säfte hin) [8, 11] oder die enantioselektive Aminosäureanalyse von mittels bakterieller Starterkulturen hergestellter Lebensmitteln (Käse, Soja- und Fischsoßen, Weinessigen) zur Unterscheidung von den entsprechenden nicht fermentierten Imitationsprodukten [3].

Literatur

1. Bada JL, Schroer RA (1975) *Naturwissenschaften* 62: 71–79
2. Calabrese M, Stancher B (1999) *J. Sci Food Agric.* 79: 1357–1360
3. Erbe T, Brückner H (2000) *Europ. Food Res. Technol.* 211: 6–12
4. Brückner H, Becker D, Lübke M (1993) *Chirality* 5: 385–392
5. Brückner H, Westhauser T (2003) *Amino Acids* 24: 43–55
6. Brückner H, Schieber A (2001) *Biomedical Chromatography* 15: 166–172
7. Pätzold R, Schieber A, Brückner H (2005) *Biomedical Chromatography* 19: 466–473
8. Pätzold R, Brückner H (2005) *J. Agric. Food Chem.* 53: 9722–9729
9. Ali H, Pätzold R, Brückner H (2006) *Food Chemistry* in press, online DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.08.056
10. Pätzold R, Brückner H (2006) *Europ. Food Res. Technol.*, in press, online DOI: 10.1007/s00217-005-0211-y
11. Gandolfi I, Palla G, Marchelli R, Dossena A, Puelli S, Salvadori C (1994) *J. Food Sci.* 59: 152–154.