

Mit Kaffee und Toast gesund in den Tag?

Melanoidine: Bräunungsprodukte mit Gesundheitsaspekt

Veronika Somoza (Garching)

Der verführerische Duft von frisch gebrühtem Kaffee zieht durch die Küche und zwei golden gebräunte Toastscheiben springen aus dem Toaster. Für viele ist das der Inbegriff eines gelungenen Frühstücks und der Auftakt für ein entspanntes Wochenende. Die Substanzen, die beim Backen, Braten oder Rösten zu der typischen Braunfärbung führen, zählen zu den Hauptbestandteilen des „guten Geschmacks“. Andererseits werden Bräunungsprodukte häufig als gesundheitlich abträglich angesehen – unter anderem durch die Assoziation „gebräunt“ mit „verbrannt“. Definitive Aussagen zu den gesundheitlichen Wirkungen der Bräunungsprodukte – von Fachleuten Melanoidine genannt – sind bisher nur vereinzelt erbracht worden, da die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen sehr unterschiedlich ist. Hinweise auf positive gesundheitliche Wirkungen mehren sich jedoch, sodass es künftig gilt, strukturbasierte Wirkungen nachzuweisen.

Während des Backens, Bratens oder Röstens kommt es zu zahlreichen chemischen Stoffumwandlungen. Bei Lebensmitteln, die Kohlenhydrate und Proteine enthalten, steht dabei eine nach ihrem Entdecker Louis Maillard benannte Reaktion im Mittelpunkt (s. Kasten). Die Maillard-Reaktion führt zur Bildung einer Vielzahl erwünschter wie auch unerwünschter Substanzen. Größte öffentliche Bekanntheit hat in den letzten Jahren Acrylamid erlangt, eine möglicherweise gesundheitsabträgliche Substanz, die bei hohen Temperaturen gebildet wird und verbreitet in Produkten wie Kartoffelchips, Pommes Frites etc. nachgewiesen wurde.

Je nach Zusammensetzung des Lebensmittels und der angewandten Temperaturen entstehen auch Bräunungsprodukte, so genannte Melanoidine. Je länger die Erhitzungszeiten, je höher die Erhitzungstemperatur und je geringer der Wassergehalt im Lebensmittel, desto mehr Melanoidine werden gebildet. Auch bei dieser Stoffgruppe wurden mutagene und kanzerogene Wirkungen diskutiert. In neueren Untersuchungen konnte jedoch ge-

zeigt werden, dass Melanoidine im Vergleich zu bekannten Mutagenen und Kanzerogenen, wie beispielsweise Benzo(a)pyren, eine weitaus geringere Wirkung aufweisen. Es kann nahezu ausgeschlossen werden, dass die mit der Nahrung auf-

genommenen Melanoidine Konzentrationen erreichen, die sich negativ im Organismus auswirken. Es mehren sich im Gegenteil Hinweise auf gesundheitlich positive Effekte dieser Gruppe der Bräunungsprodukte.

Die Maillard-Reaktion

War der französische Biochemiker Louis Maillard (1878–1936) ein Feinschmecker? Immerhin klärte er auf, wie die aromatischen Düfte entstehen, wenn ein Brot im Backofen backt oder ein Steak in der Pfanne brutzelt. Die chemischen Prozesse der Maillard-Reaktion sind sehr komplex, lassen sich aber auf ein einfaches Grundmuster zurückführen: Unter Hitzeeinwirkung (150–180 °C) reagieren die im Brot oder Fleisch enthaltenen Aminosäuren und Zuckermoleküle miteinander. Über verschiedene Zwischenstufen (Schiff'sche Base, Amadori/Heyns-Produkte) entstehen Melanoidinvorstufen, aus denen sich durch Polymerisation (Verknüpfung) schließlich nieder- und hochmolekulare Melanoidine bilden. Dabei handelt es sich um dunkle Pigmente, die bei gebratenen, gebackenen und gerösteten Lebensmitteln für die Bräunung und die knusprigen Krusten verantwortlich sind. Daneben entstehen auch verschiedene andere Substanzen, unter anderem flüchtige Aromastoffe. Erhitzt man im Experiment zum Beispiel die Aminosäure Cystein zusammen mit Glukose, so entwickelt sich der Geruch von gebratenem Fleisch. Erhitzt man ein Gemisch aus Prolin und Glukose, zieht frischer Brötchenduft in die Nase.

Auch die Entstehung des gesundheitsschädlichen Acrylamids ist auf eine Maillard-Reaktion zurückzuführen. In diesem Fall reagieren nach heutigem Kenntnisstand Asparagin oder Methionin mit Glukose oder Fruktose. Die Zahl der in Maillard-Reaktionen gebildeten Verbindungen ist außerordentlich hoch.

Tab. 1: Tägliche Aufnahme von ausgewählten Lebensmitteln mit hohen Gehalten an Melanoidinen

Lebensmittel	Männer [g/Tag]	Frauen [g/Tag]
Milch & Milchprodukte	178	163
Brot und Backwaren (inkl. feinen Backwaren)	253	191
Kaffeetränke	411	412
Schokolade	9,5	8,7
Bier	441	100

Gesundheitswirkungen werden erforscht

Während die Bildungsmechanismen, die zur Entstehung der Vorstufen der Melanoidine führen, schon recht gut bekannt sind, existieren bisher nur wenig Kenntnisse über die nieder- und hochmolekularen Produkte der späteren Stadien der Maillard-Reaktionen. Und selbst über die wenigen Verbindungen, die bisher chemisch identifiziert worden sind, liegen nur vereinzelt Daten zur physiologischen Wirksamkeit vor. Bisher wurden die meisten Untersuchungen entweder mit chemisch nicht definierten Substanzen aus erhitzten Modellmischungen von Kohlenhydraten und Aminosäuren bzw. Proteinen oder mit erhitzten Lebensmitteln durchgeführt.

Gegenwärtig wird die gesundheitliche Bedeutung von Bräunungsprodukten in verschiedenen nationalen und internationalen Forschungsprojekten genauer untersucht. Derartige Projekte sind an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA) in Garching bei München angesiedelt.

Ziel der gegenwärtigen Forschung auf diesem Gebiet ist es, chemisch definierte

Strukturen im Lebensmittel zu identifizieren und für die chemische Struktur eine physiologische Wirkung nachzuweisen. Erste Daten aus Zellkultur-, Tier- und auch teilweise aus Humanstudien weisen darauf hin, dass sich einzelne mit Lebensmitteln aufgenommene Melanoidine positiv auf den Stoffwechsel auswirken. So wurden antioxidative, fremdstoffmetabolisierende und prebiotische Wirkungen beobachtet. Weiterhin erscheint es möglich, dass Melanoidine gesundheitsschädliche Inhaltsstoffe im Darm binden, sodass der Organismus diese Stoffe in geringerem Ausmaß resorbiert.

Melanoidine – unser täglich Brot

Bislang kann nur grob abgeschätzt werden, wieviel Melanoidine täglich mit der Nahrung aufgenommen werden, da keine umfassenden Daten über die Gehalte in Lebensmitteln vorliegen.

Generell sind besonders hohe Melanoidinkonzentrationen in Lebensmitteln zu erwarten, die hohe Gehalte an Eiweiß bzw. an freien Aminosäuren sowie an reduzierenden Zuckern wie Fruktose oder Glukose aufweisen oder diese im Verlauf

der Verarbeitung generieren. Diese Voraussetzungen treffen zum Beispiel für Milch und Milchprodukte, für Backwaren, aber auch für Kaffee zu. In Tabelle 1 ist die tägliche Aufnahme von Lebensmitteln aufgeführt, in denen aufgrund ihrer Zusammensetzung und ihres Herstellungsprozesses hohe Gehalte an Melanoidinen zu erwarten sind.

Niedermolekulare Bräunungsprodukte aus der Nahrung werden vom Organismus in größerem Ausmaß aufgenommen und verstoffwechselt als hochmolekulare Verbindungen. Obwohl genaue Daten über die Umsetzungsmechanismen von Melanoidinen fehlen, wird zurzeit davon ausgegangen, dass zumindest bei niedermolekularen Verbindungen zunächst eine Spaltung durch die Enzyme bzw. die Mikroorganismen im Verdauungstrakt erfolgt. Danach können sowohl die niedermolekularen Melanoidine als auch deren Stoffwechselprodukte in die Mucosazellen (= Schleimhautzellen des Darms) und anschließend ins Blut transportiert werden. Es folgt der Transport zu den peripheren Organen und anschließend die Ausscheidung, gegebenenfalls auch eine Speicherung. Ob hochmolekulare Melanoidine in vergleichbarer Weise metabolisiert werden, ist bislang nicht bekannt.

Potenzielle gesundheitliche Wirkungen

Physiologische Effekte wurden bisher für Extrakte aus gerösteten Lebensmitteln bzw. für einige wenige, chemisch charakterisierte niedermolekulare Verbindungen aufgezeigt. Einen Überblick über die diskutierten gesundheitlichen Wirkungen

Tab. 2: Diskutierte gesundheitliche Wirkungen von Melanoidinen

- appetitanregende Wirkung (Beeinflussung von sensorischen Eigenschaften, z.B. Farb- und Aromaprofil)
- Minderung der Bioverfügbarkeit von Nährstoffen, z.B. Aminosäuren
- Minderung der Resorption von anti-nutritiven Inhaltsstoffen, z.B. heterozyklischen Aminen
- Prebiotische Wirkung
- Antioxidative Wirkung
- Chemopräventive Wirksamkeit
- Interaktion mit endogen gebildeten Produkten der nicht-enzymatischen Glykierung, den sog. Advanced Glycation End Products (AGEs)

von Melanoidinen bzw. von deren Vorstufen gibt Tabelle 2.

Für den Konsumenten am ehesten erkennbar ist die mit der Bräunung einhergehende Aromaentwicklung, wobei für das charakteristische „Bräunungsaroma“ eine appetitanregende Wirkung diskutiert wird.

Es ist denkbar, dass diese positive Assoziation im Laufe der frühen Menschheitsentwicklung erworben wurde. Denn bereits zu Zeiten der „Jäger und Sammler“ war es durchaus vorteilhaft, die Nahrung zu erhitzen. Manche Lebensmittel enthalten in roher Form gesundheitsabträgliche Inhaltsstoffe, wie zum Beispiel Protease-Inhibitoren und Phytohämagglutinine in Hülsenfrüchten. Pathogene Mikroorganismen und Verderbniserreger werden durch das Erhitzen zum großen Teil abgetötet, sodass die Produkte länger haltbar sind. Darüber hinaus nimmt beim Grillen/Rösten der Energiegehalt eines Lebensmittels pro Gewichtseinheit aufgrund des Wasserverlustes zu. Somit bot das Erhitzen von Lebensmitteln in der frühen Entwicklungsgeschichte des Menschen einen evolutionären Vorteil.

Beim Erhitzen von Lebensmitteln können auch antioxidativ wirksame Substan-

zen entstehen. So ist beispielsweise die antioxidative Wirksamkeit eines Kaffeetränks nicht allein auf das Vorkommen von bereits bekannten Antioxidantien, wie zum Beispiel den Chlorogensäuren, zurückzuführen. Für Röstkaffee konnte eine Korrelation der antioxidativen Wirksamkeit mit dem Ausmaß der bei der Röstung gebildeten Melanoidine nachgewiesen werden. Ungeklärt ist bisher jedoch, welche chemischen Strukturen für diese antioxidative Wirksamkeit verantwortlich sind.

Dass sich die antioxidative Wirksamkeit von Melanoidinen nach dem Verzehr auch tatsächlich im Organismus auswirkt, zeigten Ergebnisse einer italienischen Humanstudie. Gesunde Probanden nahmen im Rahmen dieser Studie über einen Zeitraum von sieben Tagen täglich fünf Tassen Espresso zu sich. Am Ende der Versuchsdauer fand sich im Blutplasma dieser Personen eine höhere Konzentration von Glutathion, dem quantitativ bedeutsamsten Antioxidans, als in der vorangegangenen sowie der sich anschließenden Espresso-freien Periode. Obwohl dieser Befund auch auf die im Espresso enthaltenen Antioxidantien wie Chlorogensäuren zurückgeführt werden könnte, ist eine Beteiligung

der Melanoidine an dieser antioxidativen Wirksamkeit naheliegend.

In einer Kooperation der DFA mit dem Institut für Lebensmittelchemie der Universität Münster, Prof. Dr. Thomas Hoffmann, konnte anhand von Modellexperimenten und anschließender chemischer Synthese die Substanz Pronyl-Lysin als wirksamstes Antioxidans in Brotkruste identifiziert und quantifiziert werden. Die antioxidative Wirksamkeit von proteingebundenem Pronyl-Lysin wurde in tierexperimentellen Untersuchungen bestätigt. Die Menge an Pronyl-Lysin, die täglich mit Brot bzw. durch ca. 230 g Backwaren aufgenommen wird, kann auf ca. 1 bis 2 mg geschätzt werden. Diese Menge erscheint zwar gering, jedoch ist auch hierdurch ein Beitrag zur Gesamtversorgung mit antioxidativ wirksamen Verbindungen zu erwarten.

Neben der antioxidativen Wirksamkeit wurde für Pronyl-Lysin auch eine fremdstoffmetabolisierende (chemopräventive) Wirksamkeit nachgewiesen.

Als weitere chemopräventive Verbindung, die während der Erhitzung von Lebensmitteln entsteht, konnte N-Methylpyridinium in Röstkaffee identifiziert und quantifiziert werden. Sowohl in Laboruntersuchungen mit humanen Intestinalzellen als auch nach Verabreichung an Ratten wurde eine erhöhte Aktivität von chemopräventiv wirksamen Enzymen, unter anderem der Glutathion-S-Transferase, festgestellt. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Tierstudien überein, bei denen bereits niedermolekulare Maillard-Reaktionsprodukte als Vorstufen der Melanoidine die Aktivität der Glutathion-S-Transferase steigern konnten.

Eine erhöhte Aktivität von chemopräventiv wirksamen Enzymen nach der Auf-



nahme von Melanoidinen trägt grundsätzlich zum chemopräventiven Potenzial des Organismus bei, indem auch Fremdstoffe, zum Beispiel Kanzerogene, vermehrt ausgeschieden werden und somit der Organismus einer geringen Belastung ausgesetzt ist.

Eine verminderte Belastung mit gesundheitsschädlichen Stoffen durch die Aufnahme von Melanoidinen wird auch über den Mechanismus der Komplexierung im Darm diskutiert. In Modellexperimenten konnte gezeigt werden, dass Melanoidine aus einem erhitzten Glukose/Glyzin-Gemisch die Verfügbarkeit eines Krebs erregenden heterozyklischen Amins, 2-Amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5]bipyridin (PhIP), infolge einer Komplexierung zu 24% vermindern. Melanoidine aus einem Röstkaffeegetränk komplexierten PhIP sogar zu 68%. Infolge einer derartigen Komplexierung wäre die Aufnahme von gesundheitsabträglichen Substanzen aus dem Darm ins Blut verringert.

Als weitere Wirkung im Darm wird eine probiotische Aktivität der Melanoidine diskutiert. Nach der Inkubation von menschlichen Stuhlproben mit Melanoidinen konnte unter realitätsnahen, anaeroben Bedingungen ein Wachstum von den in der menschlichen Darmflora erwünschten Lactobazillen und Bifidobakterien festgestellt werden. Weitere Untersuchun-

gen müssen jedoch zeigen, ob diese Wirkungen gezielt auf die erwünschten Mikroorganismen der menschlichen Darmflora zutreffen.

Endogene Glykierungsprodukte

Auch im Organismus selbst finden Bräunungsreaktionen zwischen Kohlenhydraten und Proteinen statt – wenn auch in geringerem Umfang, da die Reaktionstemperatur im Organismus mit 37°C im Vergleich zu der Temperatur bei Backen oder Braten deutlich niedriger ist. Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen ist die Frage, inwiefern die mit der Nahrung aufgenommenen Maillard-Reaktionsprodukte in Wechselwirkung mit den endogenen (= im Körper gebildeten) Glykierungsprodukten, den so genannten Advanced Glycation End Products (AGEs) treten. Diese AGEs sind in erhöhten Konzentrationen im Blutplasma von Patienten mit verschiedenen Erkrankungen wie Diabetes mellitus oder Alzheimer nachweisbar, nehmen aber auch mit zunehmendem Alter in verschiedenen Organen und Geweben zu. Unklar ist jedoch, ob die AGEs ursächlich an der Entstehung von Krankheiten beteiligt sind oder nur in deren Verlauf verstärkt gebildet werden. Unklar ist auch, ob

die mit der Nahrung aufgenommenen Maillard-Reaktionsprodukte und Melanoidine die Krankheitsverläufe beeinflussen. Bisherige Ergebnisse aus Humanstudien zeigen, dass Diabetes-Patienten die Maillard-Produkte und Melanoidine aus der Nahrung in veränderter Weise metabolisieren, sodass es gegebenenfalls zu einer vermehrten endogenen Belastung mit AGEs kommen kann.

Bei den beschriebenen gesundheitlichen Wirkungen der Melanoidine handelt es sich vielfach noch um Vermutungen. Insgesamt gilt, dass eine Wirkung nur anerkannt werden kann, wenn der zugrunde liegende strukturbasierte Wirkungsmechanismus geklärt ist. Hierfür ist sowohl die chemische Identifizierung und Quantifizierung der Melanoidinstrukturen als auch die Kenntnis über strukturspezifische Wirkungsmechanismen notwendig. Auf der Basis dieses Wissens wird es möglich sein, die Zusammensetzung der Ausgangsprodukte und die Technologie der Hitzebehandlung so zu optimieren, dass Lebensmittel nicht nur geschmacklich attraktiv sind, sondern einen gesteigerten gesundheitlichen Wert aufweisen. Bezogen auf die Maillard-Reaktion heißt das, Wege zu finden, unerwünschte Reaktionsprodukte wie Acrylamid zu minimieren und gleichzeitig die Entstehung gesundheitsförderlicher Substanzen zu erlauben. ■



PD Dr. Veronika Somoza,
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie,
Lichtenbergstraße 4,
85748 Garching.

E-mail: veronika.somoza@lrz.tum.de

