

Polyphenole während der Kakaoverarbeitung

Einfluss von Röstung und Alkalisierung

Dr. Marion Raters | Prof. Dr. Reinhard Matissek

Größte Beliebtheit erfahren Kakao und Schokolade nicht nur aufgrund ihres einzigartigen Geschmacks und Aromas. Auch der Wandel in der Beurteilung sekundärer Pflanzenstoffe, welche vor nicht allzu langer Zeit noch als unbedeutend oder gar uninteressant galten, bzw. die wissenschaftliche Erkenntnis über deren wertvolle Eigenschaften machen Kakao zu einem unverzichtbaren Rohstoff.

Bereits bei den Mayas und Azteken war das polyphenolreiche Lebensmittel Kakao von wichtigem Stellenwert und galt als „Allround-Heilmittel“ bei der Behandlung zahlreicher Leiden. Heute werden Kakao- und Schokoladenprodukte vorwiegend zum Genuss verzehrt. Nichts desto trotz beinhaltet Kakao besondere Substanzen, die positiven Einfluss auf die menschliche Gesundheit nehmen – die sogenannten Polyphenole. Dabei handelt es sich um eine Stoffgruppe sekundärer Pflanzenstoffe, die nicht nur mengenmäßig eine der interessantesten Verbindungsklassen in der Natur darstellen.

Polyphenole werden grundsätzlich von allen Pflanzen als Sekundärmetaboliten produziert. Der Mensch nimmt am Tag ca. 10 g an Polyphenolen mit der (pflanzlichen) Nahrung auf. Obwohl Polyphenole keinen Nährstoffcharakter haben, verfügen sie über eine gesundheitsfördernde Wirkung. Die Minimierung des Risikos für Herz-Kreislauf-Erkrankungen oder die Absenkung des Blutdrucks sowie gewisse antikanzerogene bzw. antigenotoxische Eigenschaften sind nur einige der positiven Effekte, die den Polyphenolen zugeschrieben werden. Ausschlaggebend dabei ist allen voran ihr ausgeprägtes antioxidatives Potential, das sie dazu befähigt, als Radikalfänger zu fungieren. In Folge der zahlreichen positiven Erkenntnisse haben Polyphenole in den letzten zehn Jahren vermehrt an wissenschaftlichem, physiologischem, technologischem und wirtschaftlichem Interesse gewonnen [Kuhnert 2013]. Nicht zuletzt wurde in der EU im Jahre 2013 ein Health Claim für Kakaoflavanole zugelassen, dessen Einhaltung mittels der Quantifizierung der Polyphenole nach Polymerisierungsgrad DP 1-10 (DP, degree of polymerisation) überprüft werden kann. Hierzu wurde im LCI eine Routine-taugliche

Analysenmethode mittels HPLC-FD adaptiert und überprüft, die wir kürzlich an dieser Stelle vorgestellt haben [Raters et al. 2014a].

Kakaoverarbeitung und Polyphenole

Der Polyphenolgehalt eines Kakaoproduktes bzw. die Zusammensetzung seiner Polyphenolfraktion ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Mengemäßig dominieren jedoch grundsätzlich die monomeren Flavane (-)-Epicatechin, (+)-Catechin (Abb. 1) sowie verschiedene höherpolymere Procyanidine. Sorte, Provenienz, Wachstumsbedingungen, Verarbeitung oder Lagerbedingungen können die Zusammensetzung der Polyphenolfraktion stark beeinflussen. Nicht zuletzt unterliegen Polyphenole in Kakao unzähligen Reaktionen. Dazu zählen Abbau-, Umlagerungs- oder auch Polymerisierungsreaktionen, die allesamt einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Polyphenolgehalt haben können [Bechthold 2013].

Im Rahmen der Kakaoverarbeitung sind die Prozesse der Fermentation und der Röstung im Hinblick auf die Polyphenolgehalte von großer Relevanz. Diese beeinflussen neben den Polyphenolen auch den Gehalt flüchtiger Säuren und den Wassergehalt. Zudem verändern diese Prozesse Farbe, Aroma und Textur und prägen damit die Qualität des Kakaos. Geröstete, aber unfermentierte Kakaobohnen verfügen beispielsweise über einen hohen Gehalt an Polyphenolen, sind folglich bitter und adstringierend und weisen kein charakteristisches Kakao- bzw. Schokoladenaroma auf. Durch die Fermentation verliert der Kakao seine Anthocyane, eine Gruppe der Polyphenole, die ebenfalls den Flavonoiden zugeordnet wird.

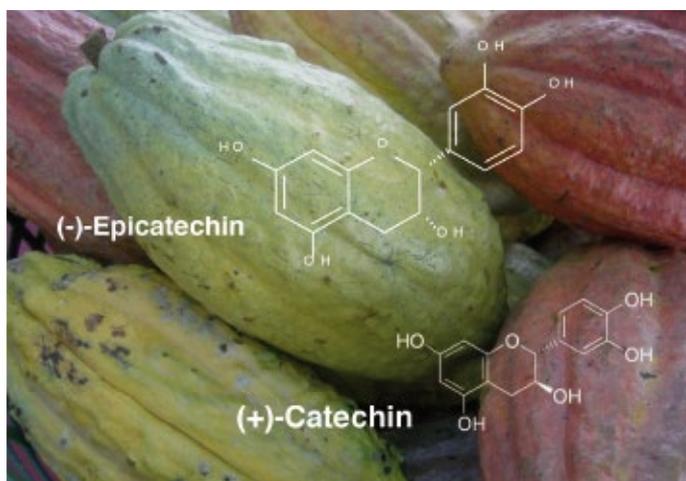


Abb. 1: Kakaofrüchte aus Indonesien sowie Strukturen von (-)-Epicatechin und (+)-Catechin

Ziel dieser durch die Deutsche Stiftung der Kakao- und Schokoladenwirtschaft geförderten Forschungsarbeit war es, den Einfluss der Kakaoröstung sowie der Alkalisierung auf die Gesamtpolyphenolgehalte und deren Auswirkung auf die Zusammensetzung der Polyphenolfraktion zu untersuchen.

Wie beeinflusst die Röstung den Polyphenolgehalt des Kakaos?

Mit der Röstung der Kakaobohnen, die bei ca. 100 bis 160°C für eine Dauer von 15 bis 60 Minuten erfolgt, werden zahlreiche Ziele verfolgt. Aufgrund der hohen Temperaturen wird der Wassergehalt der Kakaobohnen reduziert und Keime abgetötet. Weiterhin kommt es zur Entwicklung der charakteristischen Braunfärbung des Kakaos. Auch ein leichteres Ablösen der Schale vom Kakaokern ist eine häufig erwünschte Folge der Röstung. Der für den Kakaoliebhaber wichtigste Aspekt ist jedoch die unverzichtbare Wirkung des Röstens auf das Aroma des Kakaos. Mit der Bildung zahlreicher Aromakomponenten (Maillard-Reaktion) erhält der Kakao seinen typischen Charakter. Aufgrund der Vielzahl von Einflüssen und individuellen Steuerungsmöglichkeiten des Röstens ist dieser Prozess ein, wenn nicht sogar der qualitätsbestimmende Parameter der Kakaoverarbeitung und Schokoladenherstellung. Zur Untersuchung des Einflusses der Röstung auf den Gehalt der hitzeempfindlichen Polyphenole wurden sogenannte Kakaonibs, also gereinigte, geschälte und bereits gebrochene Kakaobohnen (botanisch: Kotyledonen) analysiert, welche bei unterschiedlichen Röstzeiten (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min) und einer Ofentemperatur von 160°C behandelt worden waren. Neben der Analyse der Polyphenole mit Polymerisationsgraden von DP 1–10 wurden zusätzlich die Einzelpolyphenole Epicatechin, Catechin, Procyanidin B2 und Procyanidin C1 analysiert. In beiden Fällen kam eine im LCI adaptierte bzw. entwickelte HPLC-FD-Methode zum Einsatz [Robbins et al. 2012, Raters et al. 2014a; Raters et al. 2014b]. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 2 und 3 graphisch dargestellt. Erwartungsgemäß konnte mit zunehmender Röstdauer eine Abnahme der Gesamtpolyphenolgehalte (DP 1-10) festgestellt werden (Abb. 2). Besonders erwähnenswert ist, dass der Catechingehalt – anders als alle anderen hier betrachteten Polyphenole – mit zunehmender Röstdauer um nahezu das Doppelte (allerdings auf geringem Niveau: von 8,8 auf 14,4 mg/100 g) anstieg, während die Gehalte an Epicatechin, Procyanidin B2 und Procyanidin C1 innerhalb der dreißigminütigen Röstung der Probe um mehr als die Hälfte sanken (Epicatechin von 197,4 auf 92,2 mg/100 g, Procyanidin B2 von 56,1 auf 27,7 und Procyanidin C1 von 80,9 auf 36,4 mg/100 g). Eine

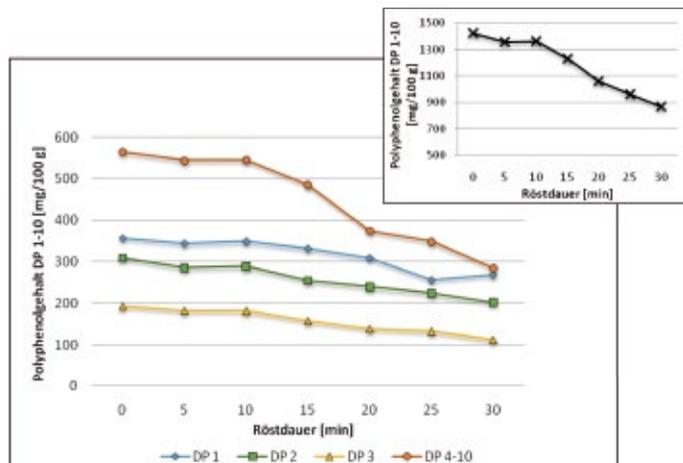


Abb. 2: Gehalte der Polyphenolfractionen DP 1, DP 2, DP 3, DP 4-10 sowie DP 1-10 (kleine Abbildung rechts oben) der Kakaonib-Proben in Abhängigkeit von der entsprechenden Röstungsdauer, 160 °C Ofentemperatur.

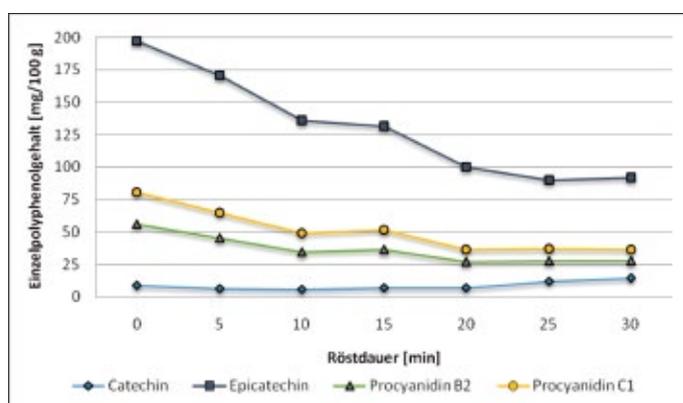


Abb. 3: Gehalte an Catechin, Epicatechin, Procyanidin B2 und C1 der Kakaonib-Proben in Abhängigkeit von der entsprechenden Röstungsdauer, 160 °C Ofentemperatur.

mögliche und bereits in der verfügbaren Literatur beschriebene Erklärung hierfür ist die während der Verarbeitung des Kakaos stattfindende Epimerisierung des in Kakaokotyledonen dominierenden Flavanols (-)-Epicatechin zum (+)-Catechin [Gotti et al. 2006]. Damit einher geht der signifikante Abfall des Epicatechingehalts mit zunehmender Röstdauer (Abb. 3). Für die veranschaulichte Abnahme der Procyanidine B2 und C1 in der Kakaoprobe gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Flavanole und Proanthocyanidine können Reaktionen mit Proteinen, Proteinhydrolyseprodukten, Aminosäuren, Polysacchariden oder auch Maillard-Produkten eingehen. Daraus resultiert die Bildung unlöslicher Komplexe und damit die Abnahme der entsprechenden Polyphenole [Zyzelewicz et al. 2014].

Mit dieser Beobachtung korrespondierend ist die aus Abb. 2 erkennbare stärkere Abnahme von Polyphenolen höherer Polymerisationsgrade (DP 4-10) während des Röstprozesses. Unseren Untersuchungen zufolge reichte diese Abnahme bis zu 50%. Die Polyphenolverluste geringerer Polymerisationsgrade (DP 1, 2 bzw. 3) zeigten sich dagegen mit 25, 33 bzw. 42% deutlich niedriger. Der verstärkte Abbau von Polyphenolen mit zunehmendem Polymerisationsgrad im Verlauf der Kakaoröstung spricht für eine Depolymerisation der Oligomere in ihre entsprechenden Untereinheiten, die durch die hohen Temperaturen während der Röstung begünstigt wird.

Wie beeinflusst die Alkalisierung den Polyphenolgehalt des Kakaos?

Unter Alkalisierung (Dutching) wird die Behandlung von Kakaonibs oder Kakaomasse mit wässrigen alkalischen Lösungen (K_2CO_3 , NH_3 , Na_2CO_3) verstanden. Anwendung findet dieses technologische Verfahren vorwiegend im Rahmen der Kakaopulverherstellung zur Geschmacks- und Farbeinstellung.

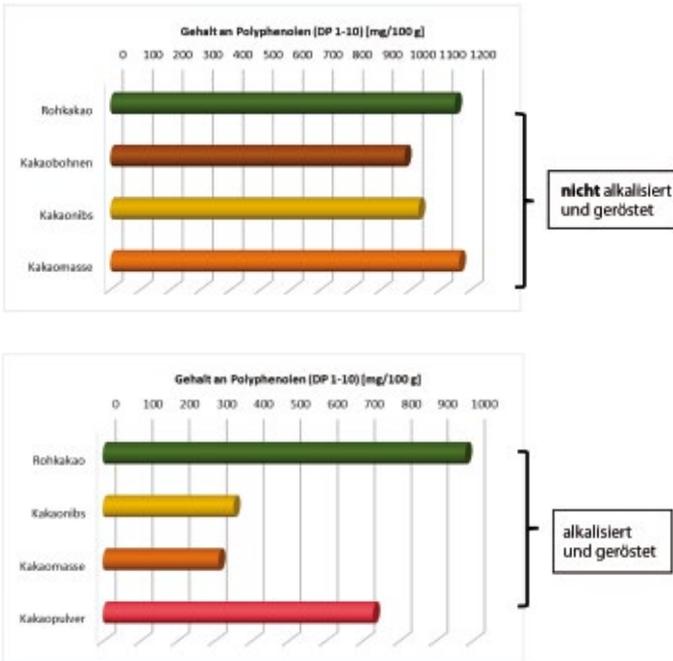


Abb. 4: Polyphenolgehalte (DP 1-10) der nicht alkalisierten (o.) sowie der alkalisierten Charge (u.)

Fermentierte Kakaobohnen besitzen einen leicht sauren Charakter. Mit Hilfe der Alkalisierung gelingt es, störende, saure Geschmacksbestandteile zu reduzieren oder gar zu beseitigen. Zusätzlich zum Geschmackseinfluss wird der Kakao durch die Alkalisierung auch in Form einer Farbvertiefung sensorisch verändert [Moser 2015]. Die Alkalisierung ist darüber hinaus von technologischer Bedeutung. So erleichtert sie das Abpressen der Kakaobutter von der Kakaomasse und verbessert die Benetzbarkeit für Kakaopulver, sodass sich dieses im zubereiteten Kakaotrunk nicht so leicht absetzt.

Zur Beurteilung des Einflusses der Alkalisierung auf den Polyphenolgehalt wurden im LCI zwei unabhängige Kakaochargen, jeweils bestehend aus Rohkacao, Kakaonibs und Kakaomasse, aus der Provenienz Elfenbeinküste analysiert. Der ausschlaggebende Unterschied der beiden Chargen bestand darin, dass die Proben einer der beiden Chargen – selbstverständlich mit Ausnahme der Rohkakaoprobe – alkalisiert worden waren. Für die alkalisierte Charge stand zusätzlich Kakaopulver als Probenmaterial zur Verfügung. In Abb. 4 sind die Gesamtpolyphenolgehalte (DP 1-10) der zwei unabhängigen Kakaochargen gegenübergestellt. Diese zeigten sich in der nicht alkalisierten Charge unabhängig vom Verarbeitungsgrad relativ konstant und schwankten zwischen 980,5 mg/100g und 1160,8 mg/100g.

Bei der Analyse der alkalisierten Charge ergab sich dagegen ein anderes Bild, das durch eine signifikante Reduktion der Polyphenole im Laufe der Verarbeitung gekennzeichnet ist. Der im Rohkacao ermittelte Polyphenolgehalt (DP 1-10) von 981,2 mg/100g verringerte sich im Laufe der Schalenabtrennung, Röstung, Alkalisierung und Vermahlung gravierend, sodass in der resultierenden Kakaomasse ein Gehalt von lediglich 311,8 mg Polyphenole (DP 1-10)/100g nachgewiesen werden konnte.

In der Literatur werden Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert und dem Polyphenolgehalt bei Kakao beschrieben. So konnte Miller et al. (2008) durch die Untersuchung unterschiedlich stark alkalisierter Kakaopulver (pH-Werte zwischen 5,39 für natürliches bis 8,06 für stark alkalisiertes Kakaopulver) zeigen, dass ein negativer linearer Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Polyphenolgehalt besteht. Zhu et al. (2002) demonstrierten zusätzlich die bei erhöhtem pH-Wert verstärkt auftretende Reduktion der Gehalte der einzelnen monomeren Flavanele Catechin und Epicatechin sowie der dimeren Flavanele Procyanidin B2 und Procyanidin B5.

Möglicherweise sind diese Befunde auf die Bildung von Melaninen aus den entsprechenden Flavonoiden zurückzuführen. Diese Vermutung geht mit der dunkleren Farbe von alkalisiertem im Vergleich zu nicht alkalisiertem Kakaopulver einher.

Fazit

Wie die Untersuchungen zeigen, wirkt sich sowohl die Röstung als auch die Alkalisierung des Kakaos mindernd auf den Polyphenolgehalt aus. Um Schokolade zu einem Genuss zu machen oder Kakaopulver in seiner Anwendbarkeit zu verbessern, sind dieses aber wichtige Prozessschritte der Kakaoverarbeitung. Jedoch besteht in der Kakao- und Schokoladentechnologie die Möglichkeit, die Polyphenolgehalte durch gezielte Sortenwahl bzw. Mischungen etc. clevere Prozesssteuerung zu erhalten. Somit möchten wir abschließend die Empfehlung aussprechen, dass ein Stück Schokolade (bevorzugt mit einem hohen Kakaogehalt) gemeinsam mit einem Glas gutem Rotwein eine ideale polyphenolreiche Kombination mit hohem Genussfaktor darstellt.

Dank

Wir danken der Stiftung der Deutschen Kakao- und Schokoladenwirtschaft, Hamburg für die finanzielle Förderung des Projektes. Für die Durchführung der analytischen Arbeiten und Auswertungen bedanken wir uns ganz herzlich bei Frau Franziska Lotz und Herrn Michael Krämer.

[1] Bechthold A (2013). Gesund mit Schokolade? Ernährungsumschau 7: 27-30.
 [2] Gotti R, Furlanetto S, Pinzauti S, Cavrini V (2006). Analysis of catechins in Theobroma cacao beans by cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography. J Chromatogr A 1112: 345-352.
 [3] Kuhnert N (2013). Polyphenole: vielseitige Pflanzeninhaltsstoffe. Chem. Unserer Zeit 47: 80-91.
 [4] Miller KB, Hurst WJ, Payne MJ, Stuart DA, Apgar J, Sweigart DS, Ou B (2008) Impact of Alkalization on the Antioxidant and Flavanol Content of Commercial Cocoa Powders. J Agric Food Chem 56: 8527-8533.
 [5] Moser A (2015) Alkalisierung Cocoa and Chocolate. The Manufacturing Confectioner 95: 31-38
 [6] Raters M, Lotz F, Matissek R (2014a) Polyphenolanalytik in Schokolade – Methode zur Überprüfung eines Health Claims. chrom+food Forum 09.2014: 31-33.
 [7] Raters M, Lotz F, Matissek R (2014b) Schnelle Analysenmethode zur Bestimmung ausgewählter Polyphenole in Kakao- und Schokoladenerzeugnissen. 22.-24. September – Poster. Deutscher Lebensmittelchemikertag 2014, Gießen/Germany.
 [8] Robbins RJ, Leconczak J, Li J, Johnson C, Collins T, Kwik-Urbe C, Schmitz HH (2012) Determination of Flavanol and Procyanidin (by Degree of Polymerization 1-10) Content of Chocolate, Cocoa Liquors, Powder(s), and Cocoa Flavanol Extracts by Normal Phase High-Performance Liquid Chromatography: Collaborative Study. J AOAC Int 95: 1153-1159
 [9] Zhu QY, Holt RR, Lazarus SA, Ensunsa JL, Hammerstone JF, Schmitz HH, Keen CL (2002). Stability of the Flavan-3-ols Epicatechin and Catechin and Related Dimeric Procyanidins Derived from Cocoa. J Agric Food Chem 50: 1700-1705.
 [10] Zyzelewicz D, Krysiak W, Nebesny E, Budryn G (2014). Application of various methods for determination of the color of cocoa beans roasted under variable process parameters. Eur Food Res Technol 238: 549-563.



Autoren | Kontakt

Dr. Marion Raters | Prof. Dr. Reinhard Matissek

Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. Adamsstraße 52-54 | 51063 Köln www.lci-koeln.de