# Methylxanthine in Kakaomassen und Kakaonibs

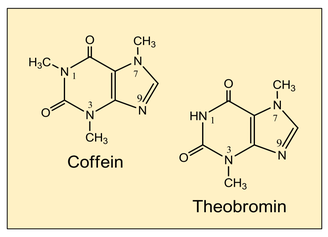
BERECHNUNGSGRUNDLAGE AUF DEM PRÜFSTAND

[1,2]Julia Schnapka, [1]Marion Raters, [1]Reinhard Matissek, [2]Michael Petz

[1]LCI, Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie (BDSI) e. V., Adamsstraße 52-54, 51063 Köln, www.lci-koeln.de
[2]Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal

## Hintergrund

Bei der Analytik von Kakao- und Schokoladenerzeugnissen gilt die Erfassung des Gehaltes an fettfreier Kakaotrockenmasse (FFKTM) zur Abschätzung der Kakaobestandteile einer Schokolade als unverzichtbar. Eine in der Praxis vielfach angewandte Methode stellt die summarische Bestimmung der Methylxanthine (MeX) Theobromin und Coffein als Indikatorverbindungen dar. Bisher wurde ein mittlerer MeX-Gehalt von 3% (Streubreite 2,6–3,4%) zur Abschätzung der Kakaobestandteile herangezogen [1, 2]. In einem kürzlich im LCI durchgeführten Forschungsprojekt zur Reevaluierung dieser Berechnungsgrundlage konnte eine nicht erklärbare Diskrepanz zwischen den in Kakaonibs und -massen analysierten MeX-Gehalten von ca. 8% ermittelt werden [3].




## Ziel

Ziel dieser Studie war es, mögliche Ursachen für die bei Kakaomassen im Vergleich zu Kakaonibs um fast 8% niedrigeren MeX-Gehalte zu finden. Zwei Hypothesen wurden im Rahmen dieser Untersuchung überprüft:

1. **Hypothese:** Die Diskrepanz wird durch Schalenanteile im verarbeiteten Produkt verursacht (Verdünnungseffekt). Kakaoschalen enthalten im Mittel 1,51 ± 0,63 g/100g MeX [4].
2. **Hypothese:** Anteile an MeX werden während des Zerkleinerungsprozesses bzw. der Vermahlung der Kakaonibs durch die Fettmatrix umhüllt; so maskierte MeX-Anteile sind einer wässrigen Extraktion nicht mehr vollständig zugänglich.

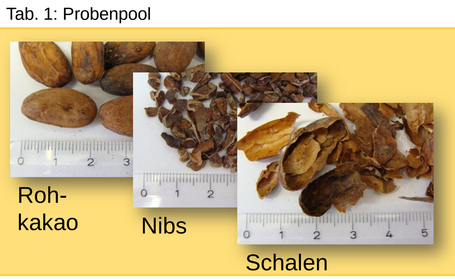
## Material & Methoden

Zur Überprüfung der **1. Hypothese** wurden Rohkakaobohnen verschiedener Provenienzen manuell geschält. Die erhaltenen Kakaonibs wurden mit Hilfe einer Mörsermühle unter Laborbedingungen zu Kakaomassen vermahlen. Zusätzlich wurden Kakaobohnen der gleichen Chargen in einem kakaoverarbeitenden Betrieb industriell geschält und zu Kakaomassen verarbeitet. Der manuelle Schälvorgang ist im Vergleich zur industriellen Schälung als exakter und vollständiger anzusehen; zurückbleibende Schalenanteile sind hierbei nahezu ausgeschlossen.

Bei der Überprüfung der **2. Hypothese** wurden Kakaomassen vor der wässrigen Extraktion im Rahmen der MeX- Analyse mit Petrolether entfettet, um so eine evtl. Maskierung der MeX durch die Fettmatrix zu entfernen.

Die so hergestellten Proben (Tab. 1) wurden auf ihre MeX-Gehalte untersucht [4]. Zur Berechnung der FFKTM wurden sämtliche Proben zusätzlich entsprechend [5, 6] auf Fett- und Wassergehalte analysiert.

Tab. 1: Probenpool




| | n |
|---|---|
| Kakaonibs (per Hand geschält und zerkleinert) | 19 |
| Kakaomassen (mit Mörsermühle hergestellt) | 19 |
| Kakaomassen (entfettet) | 12 |
| Kakaokerne (industriell) | 15 |
| Kakaomassen (industriell) | 11 |

## Ergebnisse

### 1. Hypothese: Einfluss des Schälprozesses

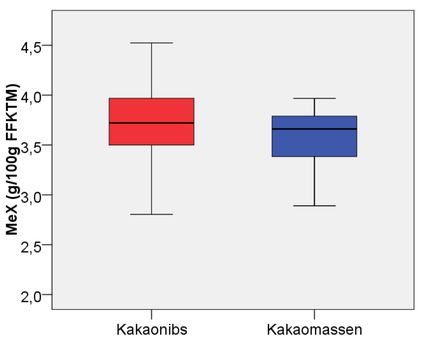



Abb. 1: Box-Plot-Diagramm der MeX-Gehalte manuell hergestellter Proben

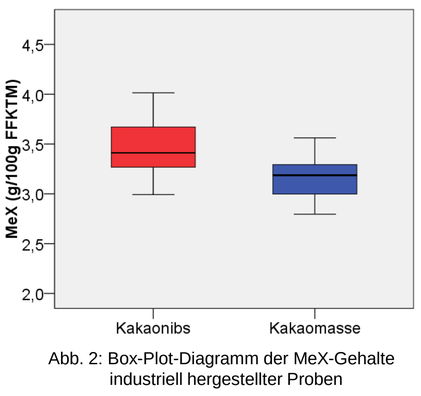



Abb. 2: Box-Plot-Diagramm der MeX-Gehalte industriell hergestellter Proben

In Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse unserer MeX-Untersuchungen bezogen auf FFKTM bei manuell bzw. industriell hergestellten Kakaonibs und -massen dargestellt. Sowohl bei den manuell unter Laborbedingungen als auch bei den im Industriebetrieb hergestellten Proben konnte eine Diskrepanz der MeX-Gehalte bezogen auf FFKTM festgestellt werden. Diese war jedoch – anders als erwartet – bei den manuell hergestellten Proben mit 8,7% ausgeprägter als bei den industriell gewonnenen Proben mit 4,6%. Die Ergebnisse wurden zusätzlich auf statistische Signifikanz untersucht (Tab. 2).

Tab. 2: 95% Konfidenzintervalle der MeX-Gehalte bei Kakaonibs und -massen

| | Herstellung | n Gesamt | MeX Mittel ±Stdabw. [g/100g] | 95 % Konfidenzintervall MeX [g/100g] | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Untergrenze | Obergrenze |
| **Nibs** | manuell | 19 | 3,09 ± 0,38 | 2,91 | 3,27 |
| | industriell | 15 | 2,81 ± 0,22 | 2,69 | 2,93 |
| **Massen** | manuell | 19 | 2,82 ± 0,33 | 2,66 | 2,98 |
| | industriell | 11 | 2,64 ± 0,20 | 2,50 | 2,77 |

Mit Hilfe des 95% Konfidenzintervalls und mittels des T-Tests konnten signifikante Unterschiede der Mittelwerte der MeX-Gehalte bei industriell bzw. manuell hergestellten Kakaonibs festgestellt werden. Bei den Kakaomassen waren diese Unterschiede zwischen industrieller und manueller Herstellung weniger signifikant.

**Die 1. Hypothese des „Verdünnungseffektes“ durch Schalenanteile kann verworfen werden, da die Diskrepanz bei manuell geschälten Kakaonibs und den zugehörigen Kakaomassen ausgeprägter ist, als bei solchen aus industrieller Herstellung.**

### 2. Hypothese: Einfluss der Probenaufarbeitung

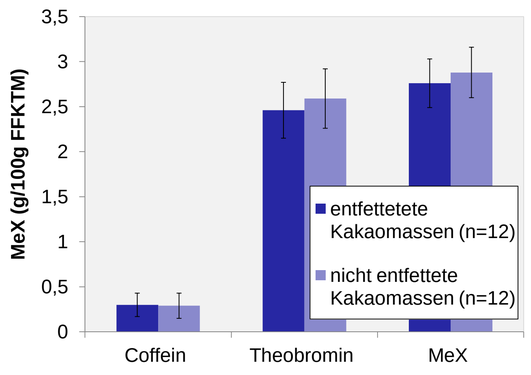



Abb. 3: Säulendiagramm, MeX-Gehalte in entfetteten und nicht-entfetteten Kakaomassen

Abb. 3 zeigt die MeX-Ergebnisse bezogen auf FFKTM der Kakaomassen, die vor der Probenaufarbeitung einer Entfettung mit Petrolether unterzogen worden waren. Es ist zu erkennen, dass eine Vorbehandlung der Kakaomassen mit Petrolether nicht zu einer erhöhten Erfassung von MeX führt. Durch den Entfettungsvorgang wurden eher niedrigere Gehalte ermittelt. Die Ergebnisse wurden zusätzlich auf statistische Signifikanz überprüft. (Tab. 3).

Tab. 3: 95% Konfidenzintervalle der MeX-Gehalte bei entfetteten bzw. nicht entfetteten Kakaomassen

| Kakaomassen | n Gesamt | MeX Mittel ±Stdabw. [g/100g] | 95 % Konfidenzintervall MeX [g/100g] | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Untergrenze | Obergrenze |
| **entfettet** | 12 | 2,76 ± 0,27 | 2,59 | 2,93 |
| **nicht entfettet** | 12 | 2,88 ± 0,28 | 2,70 | 3,06 |
| **Gesamt** | 24 | 2,82 ± 0,27 | 2,71 | 2,94 |

Ein Vergleich der 95%-Konfidenzintervalle (siehe Tab. 3) und ein T-Test haben ergeben, dass keine signifikanten Unterschiede der mittleren Mex-Gehalte bei entfetteten bzw. nicht entfetteten Kakaomassen vorliegen.

**Die 2. Hypothese der Bildung sog. Fettcluster, welche die MeX bei Kakaomassen schlechter zugänglich machen, kann verworfen werden.**

## Fazit

In dem hier vorgestellten Projekt wurde nach möglichen Ursachen für Unterschiede der MeX-Gehalte bei Kakaonibs und Kakaomassen geforscht. Mit Hilfe von Probenmaterialien, welche unter Laborbedingungen bzw. in einem kakaoverarbeitenden Betrieb hergestellt worden waren, konnte ein Einfluss des Schälprozesses als mögliche Ursache für die Diskrepanz ausgeschlossen werden. Ferner konnte durch die Untersuchung vorbehandelter Kakaomassen eine Maskierung der MeX und somit ein Einfluss der Analytik als mögliche Erklärung für die Diskrepanz verneint werden.

Derzeit wird im LCI – im Rahmen einer wissenschaftlichen Forschungsarbeit – eventuellen Veränderungen der MeX im Zuge der Kakaoverarbeitung, beispielsweise bei der Kakaoröstung und -vermahlung nachgegangen.

## Literatur

[1] Matissek R (1997) Evaluation of xanthine derivatives in chocolate - nutritional and chemical aspects. Z Lebensm Unters Forsch 205:175-184
[2] Fincke A (1965) Handbuch der Kakaoerzeugnisse. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin
[3] Dötsch M, Matissek R, Petz M (2010) Methylxanthine in Kakao. Lebensmittelchemie 65 (2)
[4] Schnapka J (2011) Alkaloide in Kakao – Einfluss technologischer Prozesse. Wissenschaftliche Abschlussarbeit (unveröffentlicht)
[5] BVL (Hrsg.) Amtliche Sammlung von Untersuchungsmethoden nach § 64 LFGB L 18.00-16, Untersuchung von Lebensmitteln: Bestimmung von Theobromin und Coffein in Feinen Backwaren., November 1999
[6] BVL (Hrsg.) Amtliche Sammlung von Untersuchunsmethoden nach § 64 LFGB L 44.00-4, Untersuchung von Lebensmitteln: Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Schokolade, Dezember 1985
[7] Matissek R, Steiner G, Fischer M (2010) Lebensmittelanalytik. 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin

*Dieses Projekt wurde gefördert durch die Stiftung der Deutschen Kakao- und Schokoladenwirtschaft, Hamburg*

*Präsentiert auf dem 40. Deutschen Lebensmittelchemikertag, 12. – 14. September 2011*