

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

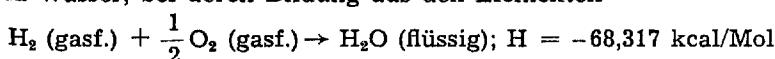
Die Errechnung des Kalorienwertes eines Nahrungs- und Genußmittels aus der Sicht des Lebensmittelchemikers und der Lebensmittelüberwachung¹⁾

Von W. Baltes

Mit 6 Tabellen

Die meisten Verbindungen aus dem Bereich der organischen Chemie können durch Verbrennung zu definierten Produkten abgebaut werden, wobei die Freisetzung von Wärme beobachtet wird. Der Betrag an freigesetzter Wärme ist dabei ein Maß für die Differenz der in Anfangs- und Endzustand enthaltenen Bindungsenergien, die u. a. auf diese Weise ermittelt werden, da die Kalorimetrie sehr genaue Werte liefert.

Hauptprodukte der Verbrennung organischer Verbindungen sind CO₂ und Wasser, bei deren Bildung aus den Elementen



C (Graphit) + O₂ (gasf.) → CO₂ (gasf.); H = -94,051 kcal/Mol frei werden. Unter Zugrundelegung dieser Werte kann man die kalorischen Daten einer Verbindung errechnen, wenn man außerdem die Dissoziationswärme des Wasserstoffs, die Sublimationswärme von Kohlenstoff sowie die Bildungswärme der untersuchten Verbindung berücksichtigt, wobei letztere in sich die Energien der einzelnen Bindungen vereinigt:

$$\text{Verbrennungswärme} = \left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Verbrennungswärme der Elemente} \\ + \text{Dissoziationswärme des Wasserstoffs} \\ + \text{Sublimationswärme des Kohlenstoffs} \\ - \text{Bildungswärme der Verbindung} \end{array} \right.$$

Auch Lebensmittelinhaltstoffe unterliegen diesen Gesetzmäßigkeiten, wobei es grundsätzlich gleichgültig ist, ob sie in der Kalorimeterbombe oder auf komplizierterem Weg im menschlichen Körper verbrannt werden. Übereinstimmende Werte werden allerdings nur dann erhalten, wenn in beiden Fällen gleiche Endprodukte entstehen und die Verbrennung quantitativ in gleichem Ausmaß abläuft (Verdaulichkeit). Dabei liefert das Gramm Fett etwa 9 kcal, während bei der Verbrennung von Kohlenhydraten und Eiweißstoffen jeweils 4 kcal/Gramm erhalten werden. Diese Beiträge stellen konventionelle Mittelwerte dar und liegen häufig Brennwertberechnungen zugrunde. Die Unterschiede im kalorischen Wert dieser Stoffgruppen sind dadurch erklärbar, daß Kohlenhydrate im Vergleich zu Fetten wesentlich mehr Sauerstoff gebunden enthalten (über 50 %) und

¹⁾ Vorgetragen auf dem Symposium „Die Kalorie“ in Bad Schachen (Bodensee) am 26. April 1972.

damit schon zu einem Teil oxidiert sind. Eiweißstoffe werden dagegen nicht völlig abgebaut, sondern liefern Harnstoff als Endprodukt des Stoffwechsels. Daher wird die Verbrennung in der Kalorimeterbombe hier falsche, zu hohe Werte liefern.

Im Bereich der Lebensmittelüberwachung spielten Brennwertuntersuchungen und damit der Begriff „Kalorie“ als Bewertungsmaßstab nur eine untergeordnete Rolle. Hier steht als Bewertungsgrundlage vielmehr die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Lebensmittel im Vordergrund, die ja entsprechend der Kennlichmachung auch vom Verbraucher erwartet wird. Zum Beispiel wird eine als Sonnenblumen-Margarine gekennzeichnete Ware als verfälscht betrachtet, wenn an Stelle von Sonnenblumenöl ausschließlich Rindertalg als Fettkomponente verwendet wurde. Die Beanstandung erfolgt hier zu Recht, weil die Erwartungen des Käufers in bezug auf den Gehalt an essentiellen Fettsäuren getäuscht wurden, obwohl der Brennwert gesättigter Fette noch etwas höher liegt. Und wenn eine Brühwurst weniger Wasser und dafür mehr Fett enthält, als der Rezeptur entspricht, so wird auch sie beanstandet, denn der Konsument erwartet ein Produkt, das auf Grund seines Wassergehaltes eine gewisse „Knackigkeit“ aufweist. – Diese Beispiele machen deutlich, warum die Kalorie über lange Zeit nicht als Bewertungsmaßstab verwendet wurde.

Seit kurzem ist nun allerdings die Kalorie auch für die Lebensmittelüberwachung als Wertmaßstab aktuell geworden, nämlich seit kalorienverminderte Lebensmittel auf dem Markt sind. Seit einem knappen Jahr besteht deshalb innerhalb der Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“ in der Gesellschaft Deutscher Chemiker ein Ad-hoc-Ausschuß „Kalorienverminderte Lebensmittel“, der unter der Federführung von Herrn Regierungsdirektor Dr. Drews vom Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit steht und der neben der Bestandsaufnahme eine Koordinierungshilfe für Legislative und Exekutive sein soll. Insofern erleben die Arbeiten aus den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts – erinnert sei an die Arbeiten Rubners (1) und die Ad-hoc-Kommission der American Association of Official Agricultural Chemists (2) – nun eine gewisse Renaissance.

Es wäre jedoch verfehlt, zu glauben, der Begriff „Kalorie“ sei der Lebensmittelchemie bisher völlig fremd gewesen. Schon seit langem gibt es Kalorientabellen, in denen die Brennwerte der Lebensmittel zusammengefaßt sind. Zu ihrer Errechnung wird die Zusammensetzung des jeweiligen Lebensmittels chemisch bestimmt, woraus sich nach Multiplizieren mit den spezifischen, kalorischen Daten der Gesamtbrennwert des Produktes errechnet. Nun resultieren hier auftretende Fehler zweifellos aus der mehr oder weniger vollständigen Erfassung der einzelnen Lebensmittelinhaltstoffe, weshalb die Methodik dieser Analysen näher beleuchtet werden soll.

Der Fettgehalt eines Lebensmittels wurde früher durch einfache Extraktion mit Äther oder Benzin aus dem Lebensmittel abgetrennt und bestimmt. Hierbei ergaben sich allerdings eine Anzahl von Problemen, denn es werden so auch andere Lipoide mit erfaßt und täuschen damit höhere Fettgehalte vor. Der kalorische Wert liegt dann allerdings niedriger, wie die folgende Zusammenstellung zeigt (3):

Tab. 1. Verbrennungswärme pro Gramm (kcal)

Rinderfett	9,50
Rinderfett (Ätherextrakt)	9,24
Hammelfett	9,51
Hammelfett (Ätherextrakt)	9,32
Schweinefett	9,50
Schweinefett (Ätherextrakt)	9,13
Weizenöl	9,36
Weizenöl (Ätherextrakt)	9,07
Maisöl	9,28
Maisöl (Ätherextrakt)	8,93

Von Atwater wurden jedoch immer die höchsten Kalorienwerte für die Berechnung verwendet, um so den Anteil an Fett zu kompensieren, der durch Extraktion nicht erfaßbar war. Um nun Störungen bei der Extraktion zu eliminieren, die besonders bei kohlenhydratreichen Lebensmitteln und bei Fleisch auftreten, ist man später dazu übergegangen, der Extraktion eine Behandlung mit Salzsäure vorausgehen zu lassen, um so das Fett für eine Extraktion freizulegen. Auch über eine vorgeschaltete alkalische Hydrolyse wurde schon berichtet, die zweifellos den Vorteil in sich birgt, sowohl das gesamte Fett zu erfassen als auch die unverseifbaren Anteile vorher abzuscheiden. Gewisse Unsicherheiten treten aber dann auf, wenn die erhaltene Menge an Fettsäuren auf Fett umgerechnet werden soll. Insgesamt werden jedoch Unsicherheiten erst hinter dem Komma auftreten.

Die Proteinkonzentration eines Lebensmittels wird normalerweise über seinen Stickstoffgehalt errechnet. Hierzu multipliziert man normalerweise den N-Gehalt nach Kjeldahl mit dem Faktor 6,25, was ein Protein mit 16 % Stickstoff voraussetzt. Diese Voraussetzung trifft aber nicht immer zu. So hat man z. B. aus der Avocado ein Eiweiß mit 13,4 % Stickstoff isoliert, während in Mandeln ein Protein vorkommt, das 19,3 % Stickstoff enthält. Entsprechend unterschiedlich fallen dann auch die exakten Umrechnungsfaktoren der verschiedenen Eiweißsorten aus. In der folgenden Tabelle sind einige Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung von Protein aus dem N-Wert von Nahrungsmitteln zusammengestellt (4, 5):

Tab. 2. Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung des Proteingehaltes aus dem N-Wert von Nahrungsmitteln

Ei	6,25	Sojabohne	5,71
Gelatine	5,55	Erdnuß	5,46
Fleisch	6,25	Mandel	5,18
Milch	6,38	Cashew-Nuß	5,30
Reis	5,95	Kokosnuß	5,30
Mais	6,25	Walnuß	5,30
Weizen	5,83	Pilze	$\frac{2}{3} \cdot 6,25$
Hafer	5,83		
Bohne	6,25		

Die Schwankungen ergeben sich hier nicht nur aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der Eiweiße, sondern auch aus dem Vorkommen einer Reihe von stickstoffhaltigen Substanzen, die jedoch nur schwer oder

gar nicht verdaulich sind, wie Nitrit, Nitrat, Cholin, Purinbasen, Harnstoff, Kreatin. Zum Beispiel bedurfte der Faktor zur Errechnung des Eiweißgehaltes von Pilzen einer besonders großen Korrektur, da hier größere Mengen an Harnstoff und Glucosamin (aus Chitin) mit erfaßt werden. – Es hat sich also gezeigt, daß Produkte mit hohen Anteilen an stickstoffhaltigen, nichtproteinartigen Substanzen ohnehin nur geringe Stickstoffgehalte aufweisen, so daß der Fehler relativ gering ist. Für Proteine allgemein liegt er um 0,5–1 %, wenn man für jedes Lebensmittel spezifische Faktoren einsetzt. Das erkennt man auch an Verbrennungswerten, die von Atwater (3) an reinen Eiweißstoffen und an Roheeiweiß, das noch derartige Extraktivstoffe enthielt, ermittelt wurden:

Tab. 3. Verbrennungswärme von Protein (kcal/g)

	gemessen		berechnet
Rindfleisch, fettfrei	5,65		
Rindfleisch, fettfrei, ohne Extrahierbare Anteile	5,73	Fleischprotein	5,65
Hammelfleisch, fettfrei	5,60		
Eieralbumin	5,71		
Vitellin	5,76	Eierprotein	5,75
Casein	5,63–5,86	Milchprotein	5,65
Gliadin	5,92		
Glutenin	5,88	Getreideprotein	5,80
Weizen-Gluten	5,95		

Die berechneten Werte stellen in dieser Tabelle Mittelwerte dar, die kalorimetrisch bestimmt wurden.

Kohlenhydrate kann man über ihre Reduktionsfähigkeit, evtl. nach hydrolytischer Spaltung, bestimmen. Da aber die einzelnen Monosaccharide Kupferionen in unterschiedlichem Maße reduzieren, ist dieser Weg nicht fehlerfrei. Daher hat man den Kohlenhydratgehalt häufig über Differenzbildungen bestimmt, wie z. B.

$$\begin{aligned}\text{Gesamtkohlenhydrat} &= 100 - (\text{Fett} + \text{Protein} + \text{Wasser} + \text{Asche}), \\ \text{N-freier Extrakt} &= 100 - (\text{Protein} + \text{Wasser} + \text{Asche} + \text{Rohfaser}).\end{aligned}$$

Dabei hat sich die Bestimmung des Gesamtkohlenhydratgehaltes, die u. a. auch organische Säuren mit erfaßt, häufig als ausreichend erwiesen (3). Der stickstofffreie Extrakt erfaßt dagegen alle potentiellen Glucosebildner. Er wurde in befriedigender Weise auch zur Untersuchung von Obst und Gemüse herangezogen (6, 7). Beide Methoden versagen jedoch, wenn sie unkritisch angewandt werden, denn sie erfassen daneben auch Pentosane, Dextrine, Pflanzengummis und andere komplexe Kohlenhydrate, die nur wenig oder gar nicht verdaulich sind.

Die kalorimetrisch ermittelten Brennwerte sind in der nächsten Tab. 4 (3) dargestellt:

Sie liegen für die Monosaccharide am niedrigsten und steigen mit wachsender Kettenlänge an.

Deutlich niedriger liegen die Werte für Carbonsäuren (8), die heute schon recht genau durch Anwendung enzymatischer Methoden bestimmt werden können. Früher hat man den Carbonsäuren bei kalorischen Berech-

Tab. 4. Verbrennungswärme pro Gramm (kcal)

Glucose	3,75
Fructose	3,76
Rohrzucker	3,96
Milchzucker	3,86
Stärke	4,20
Cellulose	4,20
Glycogen	4,20
Pentosane	3,72-4,38

nungen offenbar ein geringes Maß an Aufmerksamkeit gewidmet. In gleicher Weise wird der Brennwert von Polyolen (Xylit, Sorbit) mit 3,75 kcal/Gramm sowie von Äthylalkohol mit 7,0 kcal/Gramm erst in neuerer Zeit allgemein beachtet.

Tab. 5. Verbrennungswärme pro Gramm (kcal)

Essigsäure	3,49
Zitronensäure	2,47
Milchsäure	3,62
Äpfelsäure	2,39

Um nun den Brennwert jedes Lebensmittels exakt angeben zu können, wurden zuerst von Atwater (1899) spezifische Faktoren für jede Lebensmittelkategorie errechnet, die bereits den verdaulichen Anteil mit beinhalteten. Diese Werte wurden 1947-1954 von Chatfield im Auftrage der FAO nachgeprüft bzw. korrigiert (9). Einige dieser Faktoren zur Berechnung des physiologisch ausnutzbaren kalorischen Nährwertes, bezogen auf den eßbaren Anteil des Lebensmittels nach FAO, System Atwater, sind in der folgenden Tab. 6 (10) zusammengestellt:

Tab. 6. Kalorien je 1 Gramm

Pos. FAO		Proteine	Fette	Kohlenhydrate
1	Weizen, Vollkornmehl, 97-100 %	3,59	8,37	3,78
3	Weizen, geringe Ausmahlung, 70-74 %	4,05	8,37	4,12
12	Reis, poliert	3,82	8,37	4,18
20	Mais (Polenta)	2,96	8,37	4,07
24	Kartoffeln	2,74	8,37	4,03
83-91	Diverse Gemüse, Kohlarten usw.	2,44	8,37	3,57
160	Diverse Früchte	3,36	8,37	3,60
172-214	Fleisch	4,27	9,02	-
215-219	Eier	4,36	9,02	-
250-276	Milch und Milchprodukte	4,27	8,79	-
277	Pflanzliche Öle und Fette	-	8,84	-
281	Butter	-	8,79	-
283-287	Diverse tierische Fette	-	9,02	-

Der einem Lebensmittel innewohnende Brennwert wird dementsprechend berechnet, indem man die analytisch bestimmte Menge an Roheiweiß, Rohfett und Kohlenhydraten mit den genannten Faktoren multipliziert. Dabei wird auf den eßbaren Anteil des wasserhaltigen Lebensmittels Bezug genommen, d. h. die normalerweise entstehenden Abfälle wie Schalen usw. sind hier nicht mit erfaßt worden.

In den kommenden Jahren werden nun sicherlich eine Anzahl von kalorienverminderten Produkten auf den Markt kommen. Allerdings sind die Probleme zur Schaffung solcher Produkte z. T. noch erheblich, denn diese Erzeugnisse sollen nicht nur geschmacklich genauso attraktiv sein wie bisher, sondern sollten nach den Forderungen von Ernährungswissenschaftlern außerdem eine starke Reduktion ihres Brennwertes erfahren haben. Beispielsweise wird z. Z. empfohlen, den Brennwert von Streichfetten und FettermulSIONen, Obsterzeugnissen und Konserven sowie von Getränken auf 50 %, den von Getreideprodukten und Dauerbackwaren auf 60 % ihres derzeitigen Wertes zu erniedrigen, wenn sie als kalorienvermindert deklariert werden. Das bedeutet, daß in vielen Fällen die Frage der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von evtl. verwendeten Füll- und Ersatzstoffen noch zu überprüfen ist.

Eine Brennwertverminderung ist bei Brot beispielsweise denkbar, indem Stärke teilweise durch Johannibrotkernmehl und Guarmehl oder durch mikrokristalline Cellulose bzw. Celluloseäther oder durch Schrot, Weizenschalen usw. ersetzt wird. Solche Polysaccharide sind z. T. in der Allgemeinen Fremdstoff-Verordnung schon zugelassen. Die Anwendung größerer Mengen zur deutlichen Herabsetzung des Brennwertes werden jedoch noch den Nachweis der gesundheitlichen Unbedenklichkeit voraussetzen, zumal die ADI-Werte den vollen Einsatz einiger solcher Quellstoffe verbieten. Die technologischen Möglichkeiten und Probleme bei der Herstellung kalorienverminderter Lebensmittel wurden kürzlich ausführlich von H. Drews (11) behandelt.

Auch die Analytik wird häufig mit den bisherigen Methoden zur Kalorienberechnung und Beurteilung nicht mehr auskommen. Dabei wird davon ausgegangen, daß kalorienverminderte Produkte generell in zwei Kategorien eingeteilt werden können:

1. Produkte, die durch Veränderung einer herkömmlichen Rezeptur deshalb weniger Kalorien enthalten, weil ein Teil der Nährstoffe eliminiert oder durch Wasser ersetzt wurden, wie z. B. fettarme Fleischwaren, StreichfettermulSIONen mit geringerem Fettgehalt oder alkoholarmes Bier.
2. Erzeugnisse, die durch Einarbeitung schwerverdaulicher Austauschstoffe, z. B. von Quellstoffen oder Cellulosederivaten, einen geringeren Brennwert besitzen.

Die Analytik von Erzeugnissen der ersten Kategorie wird mit den herkömmlichen Methoden zu bewältigen sein, wenn nicht größere Mengen an Zusatzstoffen nötig sind, um eine kalorienverminderte Rezeptur zu ermöglichen. Dagegen wird die Analytik von Produkten der zweiten Kategorie zum Teil erhebliche Schwierigkeiten bereiten. Zum Beispiel werden die meisten Verdickungs- und Geliermittel bei Anwendung der Differenzmethode immer Kohlenhydrate vortäuschen.

Die Bestimmung von Verdickungsmitteln ist nicht einfach. Allein ihre qualitative Erkennung erfordert einen Aufwand, da die Art eines Verdickungsmittels nur über den Nachweis seiner durch Hydrolyse freigesetzten Bausteine erfolgen kann (12). Die Hydrolysebeständigkeit eines Teils dieser Stoffe ist jedoch beachtlich.

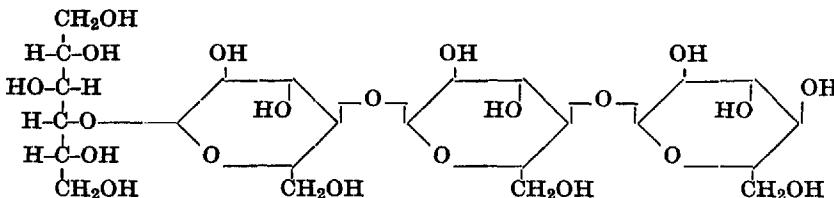
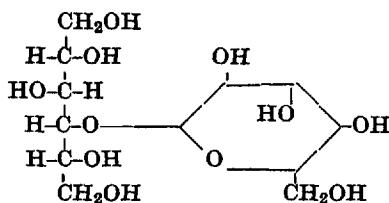
Für die Brennwertbestimmung eines mit Quellmitteln versetzten Lebensmittels sollte es allerdings genügen, von den in ihm enthaltenen Kohlenhydraten nur Stärke, analog aufgebaute Oligosaccharide sowie Saccharose und Fructose zu erfassen. Das ist weitgehend auf enzymatischem Wege möglich. Schwierigkeiten können dagegen bei der Stärkebestimmung auftreten, wenn der Aufschluß nicht sachgemäß durchgeführt wurde. Hierfür gibt es verschiedene Vorschriften (13). Für die Spaltung der 1-4- und 1-6-Glucanbindungen in Stärke stehen Amyloglucosidasen aus Aspergillus und Rhizopus-Arten zur Verfügung, die vom Stärkemolekül endständige Glucoseeinheiten abhydrolysieren. Allgemein gültige Normvorschriften, die eine hundertprozentige Hydrolyse jeder Stärke zu Glucose garantieren, sind jedoch offensichtlich in Deutschland bisher nicht bekannt geworden. Auch die Untersuchung fetthaltiger Produkte wird immer dann Schwierigkeiten bereiten, wenn Fettaustauschstoffe, wie z. B. Trialkylglycerinäther (11) oder bestimmte Emulgatoren wie Zuckerglyceride (Gemisch aus Saccharose-Fettsäureestern und ihren Mono- und Diglyceriden), Tweens, Spans oder mit Carbon- oder Hydroxysäuren veresterte Mono- und Diglyceride bei der Extraktion mit in die Ätherphase gelangen. Diese und auch andere Produkte fordern zu ihrer Erfassung eine Umstellung der Lebensmittelanalytik, ein Prozeß, der allerdings mit der Entwicklung moderner Trenn- und Bestimmungsverfahren schon eingesetzt hat. Wurden früher viele summarische Stoffwerte zur Beurteilung der Zusammensetzung eines Produktes herangezogen, so werden heute schon viele Bestandteile von Lebensmitteln nebeneinander bestimmt.

Das gilt weitgehend auch für Süßungsmittel. Der Einsatz enzymatischer Methoden gewährleistet hier eine exakte Bestimmung von Glucose, Fructose bzw. Saccharose. Auch Polyole können einwandfrei erfaßt werden.

Es ist aber abzusehen, daß zur genauen Bestimmung von Produkten, wie sie in kalorienverminderten Lebensmitteln eingesetzt werden, noch eine Anzahl von analytischen Methoden erarbeitet werden müssen, um verlässliche Gehaltsbestimmungen durchführen zu können.

Zur Berechnung des Brennwertes wird es aber auch nötig sein, die Vorgänge bei der Verdauung solcher Präparate genau kennenzulernen.

Ein Beispiel möge diese Problematik beleuchten: In Schweden ist unter dem Namen Lycasin ein hydriertes Stärkehydrolysat zugelassen, das aus Maltit sowie den entsprechenden Malto-tri, -tetra, -pentaiten usw. besteht. Untersuchungen über die Resorption dieser Produkte haben gezeigt (14), daß Maltit sehr viel langsamer verdaut wird als die höheren Spaltstücke, die relativ schnell einen Abbau bis zur Stufe von Maltit erfahren und dabei normal verdauliche Oligosaccharide freisetzen. Zur Beurteilung solcher in erster Linie als kariesaktiv gedachter Produkte wird man wahrscheinlich den verfügbaren Glucosegehalt enzymatisch gut erfassen können. Es fehlen aber Werte über die Verdaulichkeit und den Brennwert von Maltit.



Das Gebiet der kalorienverminderten Lebensmittel ist erst in der Entwicklung begriffen, weshalb für die analytische Betrachtung des Problems hier auch Stoffe aufgezählt wurden, die lebensmittelrechtlich nicht allgemein zugelassen sind.

Es scheint aber wichtig zu sein, daß sich sowohl die Ernährungswissenschaft wie auch die analytische Chemie auf eine Reihe neuer Produkte einstellt, um eine Grundlage für die lebensmittelrechtliche Beurteilung solcher Lebensmittel zu besitzen. Wenn die Kalorie als Wertmaßstab sicherlich bald Eingang in die Lebensmittelüberwachung finden wird, dann werden die bisher angewandten Methoden wahrscheinlich nicht mehr zur Beurteilung ausreichen, sondern werden durch aufwendige Einzelbestimmungen zu ersetzen sein.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. W. Baltes, Institut f. Organische Chemie u. Biochemie
2000 Hamburg 13, Papendamm 6