Über den Mannit- und Trehalosegehalt von Kulturchampignons = The mannitol and trehalose content of cultivated champignons (agaricus bisporus)

Autor(en): Laub, E. / Woller, R.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Band (Jahr): **75 (1984)**

Heft 1

PDF erstellt am: **23.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982698

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

Über den Mannit- und Trehalosegehalt von Kulturchampignons

The Mannitol and Trehalose Content of Cultivated Champignons (Agaricus bisporus)

E. Laub und R. Woller Chemisches Untersuchungsamt, Trier Technische Assistenz: Helga Lichtenthal

Einleitung

Nach Literaturangaben sollen in Speisepilzen folgende Kohlenhydrate vorkommen: Glucose, Fructose, Mannose, Galaktose, Glucosamin, Galakturonsäure, Arabinose, Xylose, Ribose, Rhamnose, Heptulose, Trehalose, Lactose, Mannit, Arabit, Xylit, Glykogen, Cellulose, Hemicellulosen und Xylan (Literaturzusammenstellung unter 1). Von den löslichen Kohlenhydraten sind Glucose, Trehalose und Mannit schon häufig in Pilzen nachgewiesen worden. Saccharose und Sorbit hat man u. W. in Speisepilzen noch nicht beschrieben.

Da die löslichen Zucker und Zuckeralkohole eine wesentliche Geschmackskomponente der Pilze darstellen, dürfte das Wissen über ihren Gehalt für die
Qualitätsbeurteilung von Nutzen sein. Bisher sind zur Charakterisierung der Güte von Pilzkonserven meist Hilfskriterien wie der Kaliumgehalt, der Natrium/Kalium-Quotient, die Radioelemente Caesium-137 und Strontium-90 sowie die
kochsalzfreie Asche (2–6) mit Erfolg herangezogen worden. Ähnlich wie die Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes, der deshalb von Interesse ist, weil die
Stickstoffverbindungen als Träger des Pilzaromas angesehen werden (3), den man
aber nur zur Vororientierung verwertet (6), würde die Ermittlung der wichtigsten
löslichen Kohlenhydrate mit Hilfe einer genügend schnellen und zuverlässigen
Analysenmethode die direkte Erfassung von wertbestimmenden Merkmalen in
Pilzen ermöglichen.

Material und Methoden

Die Zucker und Zuckeralkohole lassen sich auf einfache Art nach einer von K. Zürcher, H. Hadorn und Ch. Strack (7) beschriebenen gaschromatographischen Trennung von Silylderivaten der nichtreduzierenden Zucker und der Zuckeralkohole sowie von Oxim-Silylderivaten der reduzierenden Zucker bestimmen. Aus

Frischpilzen und Trockenpilzen wird dabei zuerst ein wäßriger Extrakt hergestellt, während die Aufgußflüssigkeit aus Pilznaßkonserven* direkt zur Analyse verwendet werden kann.

Extraktion von Trockenpilzen und Frischpilzen

10 g Trockenpilze (gepulvert) oder 100 g Frischpilze (zermahlen) werden mit 200 ml Wasser 20 min gekocht und dann entweder nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, oder es werden nach Filtration durch Mullgewe-

be die Anteile der Pilzmasse und der Aufgußflüssigkeit ausgewogen.

Sowohl bei Trockenpilzen als auch bei Frischpilzen konnten wir durch mehrmaliges Aufkochen der zerkleinerten Pilzmasse mit Wasser bestätigen, daß nach 20 min Kochen praktisch eine vollständige Verteilung der löslichen Kohlenhydrate von Champignons in der wäßrigen Phase (= Aufguß + Wasseranteil in der Pilzmasse) erfolgt.

Derivatisierung der Kohlenhydrate (7)

0,2 ml Pilzextrakt oder Aufgußflüssigkeit von Champignonkonserven werden entweder am Rotationsverdampfer unter Unterdruck bei 50 °C oder mit Hilfe der Gefriertrocknung in einem Reaktionsröhrchen entwässert. Um die letzten Wasserreste zu entfernen, gibt man 0,5 ml Isopropanol hinzu und dampft am Rotationsverdampfer unter Vakuum vollständig zur Trockene ein. Nach Zusatz von 0,3 ml Oximreagenz verschließt man mit einem Septum und erhitzt 30 min im Trockenschrank auf 80 °C. Nach dem Abkühlen werden mit Hilfe einer Injektionsspritze durch das Septum 0,3 ml MSHFBA und 0,1 ml TMCS hinzugegeben. Das Reaktionsröhrchen erhitzt man nun nochmals 30 min im Trockenschrank auf 80 °C.

In gleicher Weise werden 0,2 ml Standardlösung und 0,2 ml Probenlösung, der zur quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate 0,2 ml interner Standard zugegeben sind, behandelt.

Reagenzien

Isopropanol zur Analyse;

Pyridin zur Analyse;

Hydroxylammoniumhydrochlorid zur Analyse;

N-Methyl-N-trimethylsilyl-heptafluor(o)butyramid(e) (MSHFBA) Fa. Machery-Nagel, D-5160 Düren;

Chlortrimethylsilan (TMCS) Fa. E. Merck, Darmstadt;

Oximreagenz: 1,25 g Hydroxylammoniumhydrochlorid mit Pyridin auf 50 ml auffüllen;

^{*} Aufgußflüssigkeit von Pilznaßkonserven = Gesamtdoseninhalt – abgetropfte Pilzfüllmenge

Vergleichslösung: jeweils 500 mg Glucose · H2O und Mannit und jeweils 50 mg

Saccharose und Trehalose · 2 H₂O mit Wasser auf 100 ml auf-

füllen;

interner Standard: 500 mg Glucose · H2O und 50 mg Saccharose mit Wasser auf

100 ml auffüllen.

Geräte

100-μl-Injektionsspritze (möglichst gasdicht);

Reaktionsröhrchen für die Derivatisierung bestehend aus Hartglasröhrchen mit Flansch, Teflonverschluß mit NS-14-Hülse, Teflonverschlußkappe und Septum (mit Teflon belegt), Hersteller: Fa. Serva Feinbiochemica, Heidelberg; Reduzierstück als Verbindung zu einem Rotationsverdampfer oder einem Gefriertrocknungsgerät.

Gaschromatographische Bedingungen

Glassäule: 3 m x 1/4"; 2 mm i. D.;

2% OV 17 auf Chrom G-AW-DMCS 100/120 mesh;

Trägergas: Stickstoff;

Flammenionisationsdetektor (FID);

Temperaturprogramm: 130 °C-300 °C, 8 °C/min;

Einspritzmenge: 1 µl.

Berechnung

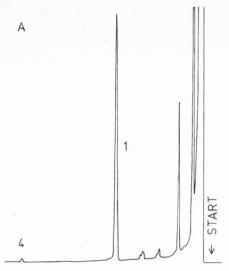
Aus den Peakflächen der in der Vergleichslösung enthaltenen Kohlenhydrate (siehe Abb. 1 B) werden die Korrekturfaktoren für die zu bestimmenden Kohlenhydrate berechnet. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren

z. B.
$$\frac{\text{Fläche Mannit}}{\text{Fläche Glucose} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ und } \frac{\text{Fläche Saccharose}}{\text{Fläche Trehalose} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} = 1,13$$

lassen sich dann über die mit dem internen Standard zugegebenen Vergleichszukker (Glucose · H₂O und Saccharose) die interessierenden Kohlenhydrate (hier: Mannit und Trehalose · 2 H₂O) bestimmen.

Resultate und Diskussion

Bei der Analytik der löslichen Kohlenhydrate von verschiedenen Pilzarten trafen wir meist auf Trehalose, Mannit und Glucose und manchmal auch auf Arabit. Offensichtlich ersetzt die Trehalose bei Pilzen die in Früchten vorkommende Saccharose, ebenso wie die Glucose als alleinige Vorstufe der Trehalose auch den



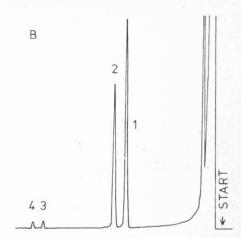


Abb. 1. Gaschromatogramme eines Extraktes aus getrockneten Kulturchampignons (A) und einer Vergleichslösung (B) mit Mannit = 1, Glucose · H₂O = 2, Saccharose = 3 und Trehalose $\cdot 2 H_2O = 4$

Saccharosebaustein Fructose vertritt. Mannit dürfte das Pilzanalogon zum Sorbit des Kern- und Steinobstes darstellen.

Trehalose, Mannit und Glucose wie auch die anderen Kohlenhydrate liegen in den verschiedenen Pilzarten in recht unterschiedlichen Mengenverhältnissen vor. Bei Kulturchampignons dominiert nach unseren Untersuchungen Mannit, während Trehalose nur in kleinen Mengen und Glucose allenfalls in Spuren vorhanden sind (siehe Abb. 1 A). So haben wir z. B. in einer Probe frischer Kulturchampignons aus dem Handel über 2% Mannit gefunden, während der Trehalosegehalt unter 0,1% lag. Berechnet auf die Trockensubstanz, die bei Frischpilzen sehr schwankt, ließen sich 26,4% Mannit und 0,7% Trehalose · 2 H₂O ermitteln. In einer Probe handelsüblicher Trockenchampignons fanden wir in der Trockenmasse 19% Mannit und 0,7% Trehalose · 2 H₂O. Diese hohen Mannitwerte bieten sich direkt an, um zur Beurteilung der Qualität von Champignonkonserven mitherangezogen zu werden.

Bekanntlich gibt es Konserven aus Frischware und Konserven, zu deren Herstellung man vorbehandelte Rohware (z. B. Salzpilze) verarbeitet. Da diese Pilze durch Wässern erst entsalzt werden müssen, resultiert durch eine solche Prozedur auch eine starke Extraktion der übrigen löslichen Bestandteile. Wir haben die Aufgußflüssigkeit von 45 handelsüblichen Champignonkonserven verschiedener Hersteller, verschiedener Qualitätsstufen und aus verschiedenen Dosengrößen auf ihren Gehalt an Mannit und Trehalose untersucht. Im Durchschnitt ermittelten wir dabei 599 mg Mannit und 20 mg Trehalose · 2 H₂O in 100 ml Aufgußflüssigkeit. Champignons der Qualitätsstufe 1. Wahl wiesen mit 614 mg im Schnitt signifikant höhere Mannitwerte auf als Champignonstücke 3. Wahl mit 568 mg in 100 ml Aufguß. Eine ähnliche Abstufung war auch bei den gemittelten Kaliumwerten dieser Proben zu beobachten. Die Verteilung der von uns in Champignonaufgüssen festgestellten Mannit- und Kaliumgehalte kann aus den Abb. 2 und 3 ersehen werden.

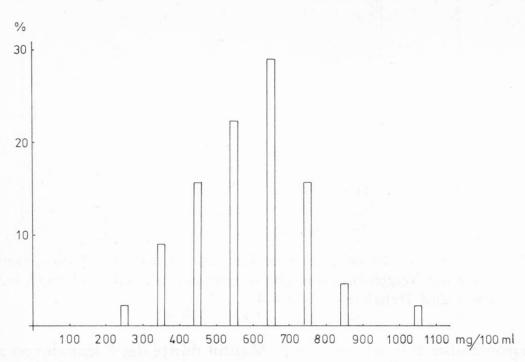


Abb. 2. Häufigkeitsverteilung der Mannitgehalte in der Aufgußflüssigkeit von Champignonkonserven (Probenzahl = 45)

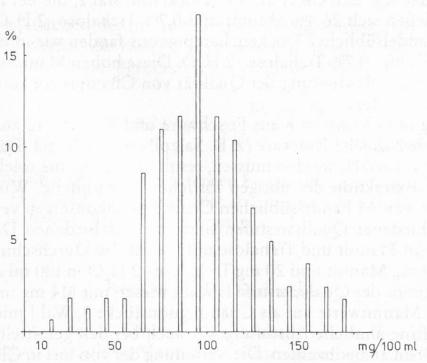


Abb. 3. Häufigkeitsverteilung der Kaliumgehalte in der Aufgußflüssigkeit von Champignonkonserven (Probenzahl = 163)

Der Gesamtkaliumdurchschnitt von 163 Proben lag bei 99 mg in 100 ml Aufguß. Dabei ergaben sich in den einzelnen Qualitätsbereichen folgende Abstufungen:

1. Wahl 109 mg/100 ml Aufguß Scheiben 100 mg/100 ml Aufguß 3. Wahl 87,5 mg/100 ml Aufguß

Mannitgehalte unter 300 mg/100 ml Aufguß und Kaliumwerte unter 60 mg/100 ml Aufguß deuten auf eine wenig schonende Verarbeitung der Champignons

bei der Konservenherstellung hin.

Mannitwerte unter 200 mg/100 ml Aufguß und Kaliumwerte unter 10 mg/100 ml Aufguß sind unnatürlich und lassen auf die Verarbeitung von ausgelaugter (ursprünglich eingesalzener) Ware schließen. So mußten z. B. äußerst aromaschwache Konservenchampignons beanstandet werden, die trotz niedriger Mannitgehalte von weniger als 60 mg und Kaliumwerte von 3 mg und geringer in 100 ml Aufguß nicht als umgepackte Salzware kenntlichgemacht waren.

Zusammenfassung

Das wichtigste lösliche Kohlenhydrat der Kulturchampignons ist das Mannit. Es macht etwa ½ der Trockensubstanz aus. Trehalose, welche in manchen anderen Pilzarten in größeren Mengen vorkommt, ist in Kulturchampignons nur mit etwa 0,7% der Trockenmasse (berechnet als Trehalose · 2 H₂O) vertreten.

Den Mannitgehalt des Aufgusses von handelsüblichen Champignonkonserven kann man als direktes Qualitätskriterium bewerten. Durchschnittlich werden in Champignonaufgüssen etwa 600 mg Mannit in 100 ml gefunden. Liegen die Mannitgehalte deutlich unter 300 mg/100 ml, verweist dies auf eine wenig schonende Verarbeitung der Kulturchampignons. Werte unter 200 mg/100 ml zeigen ebenso wie erniedrigte Kaliumwerte (unter 10 mg/100 ml) die Verarbeitung von ausgelaugter (ursprünglich eingesalzener) Rohware an.

Die Analytik erfolgt gaschromatographisch.

Résumé

La mannite est le glucide soluble le plus important des champignons de culture. Il représente environ le cinquième de la substance déshydratée. Le tréhalose, qui se trouve en plus grande quantité dans d'autres espèces de champignons, ne représente que 0,7% de la substance déshydratée des champignons de culture (base du calcul: tréhalose · 2 H₂O).

La teneur en mannite du jus des conserves commerciales de champignons peut être considérée comme critère direct de la qualité. Dans les jus de champignons on trouve environ 600 mg de mannite par 100 ml. Une teneur en mannite en dessous de 300 mg/100 ml révèle un traitement peu soigné des champignons de culture. Des taux inférieurs à 200 mg/100 ml, de même que des taux de potassium diminués, indiquent l'utilisation de matières premières débarrassées du sel d'une salaison antérieure.

Le dosage est effectué par chromatographie en phase gazeuse.

Summary

The most important soluble carbohydrate of cultivated champignons (Agaricus bisporus) is mannitol. It amounts to about $\frac{1}{5}$ of the dry matter. Trehalose (calculated as trehalose · 2 H₂O), being present in some other mushrooms in bigger amounts, is ascertained in cultivated champignons to only 0,7% of the dry matter.

The mannitol content of the infusion of canned champignons usual in trade, may be valued directly as a quality criterion. On an average there are found in champignon infusions about 600 mg/100 ml of mannitol. Contents of these substance distinctly below 300 mg/100 ml indicate a processing of the champignons, that has not been careful. Amounts below 200 mg/100 ml, as well lowered potassium values (below 10 mg/100 ml) point to the processing of extracted, previously salted, raw material.

The carbohydrates are determined by gas chromatography.

Literatur

- 1. Bötticher, W.: Technologie der Pilzverwertung, 1. Auflage, S. 33-35. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1974.
- 2. Bosch, H.: Über den Natrium- und Kaliumgehalt von frischen und eingedosten Pfifferlingen mit besonderem Hinblick auf den Nachweis umgepackter Salzware. Ind. Obst-Gemüseverwert. 51, 261 ff (1966).
- 3. Porzig, G.: Beitrag zur Beurteilung von Pfifferlingskonserven. Mittbl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. 22, 196–197 (1968).
- 4. Porzig, G. und Rohleder, K.: Der Radionuklidgehalt von Pfifferlingskonserven als Mittel zum Nachweis der Verwendung vor- oder zwischenbehandelter Rohware. Ind. Obst-Gemüseverwert. 54, 165 ff (1969).
- 5. Bosch, H., Mödl, A. und Bötticher, W.: Zur Beurteilung von Pfifferlingskonserven aus frischer bzw. vorgesalzener Rohware mit Hilfe des Natrium/Kalium-Verhältnisses. Ind. Obst- Gemüseverwert. 55, 473–480 (1970).
- 6. Morcinek, H.: Untersuchung an Pilzkonserven analytischer Nachweis der Verarbeitung von vorgesalzener Rohware. Mittbl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. 23, 245–247 (1969).
- 7. Zürcher, K., Hadorn, H. und Strack, Ch.: Vereinfachte Methode zur Herstellung der Zukker-oxim-silylderivate für die gaschromatographische Analyse. Deut. Lebensm. Rundschau 71, 393–399 (1975).

Dr. E. Laub
Dr. R. Woller
Chemisches Untersuchungsamt Trier
Maximineracht 11a
D-5500 Trier