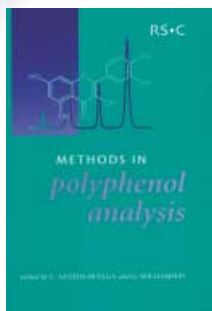




Methods in Polyphenol Analysis



Herausgegeben
von *Celestino
Santos-Buelga* und
Gary Williamson.
Royal Society of
Chemistry, Cam-
bridge 2003. XIV +
384 S., geb.,
99.50 £.—ISBN
0-85404-580-5

In der vorliegenden Monographie, die aus dem Framework-V-Projekt „POLY-BIND“ der Europäischen Union hervorgegangen ist, werden neuere Analysemethoden für Polyphenole, insbesondere für Flavonoide vorgestellt. Polyphenole sind weit verbreitet, man findet sie in Pflanzen und in aus Pflanzen gewonnenen Nahrungsmitteln und Getränken, z.B. in Zwiebeln, Kakao, Zitrusfrüchten, Beeren, Brokkoli, Tee, Kaffee und Rotwein. In der traditionellen asiatischen Volksmedizin spielen sie eine wichtige Rolle. Mittlerweile hat man erkannt, dass sie einen positiven Einfluss auf die Gesundheit haben und das Risiko chronischer und degenerativer Krankheiten senken. Das ubiquitäre Vorkommen der Polyphenole in der Nahrung und das große Potenzial für die Erhaltung der Gesundheit führte zu einer intensiven Erforschung ihrer Bioverfügbarkeit. In diesem Kontext sind auch die stetigen Fortschritte bei der Entwicklung leistungsfähiger Nachweismethoden für diese Naturstoffe mit oft oligomerer oder polymerer Struktur zu sehen.

Die 16 Kapitel des Buchs sind von Experten geschrieben und bieten in ihrer Gesamtheit einen umfassenden und praktischen Überblick über die

aktuellsten Techniken zum Nachweis von Flavonoiden in pflanzlichen Quellen und biologischem Material. Der erste Beitrag ist eine allgemeine Zusammenfassung der Methoden zur Extraktion und Fraktionierung von Anthocyanen und Flavan-3-olen (Catechinen und ihren Proanthocyanidin-Oligomeren wie kondensierten Tanninen) aus Nahrungsmitteln. Aktuelle Verfahren wie die Mikrowellen-unterstützte Flüssigextraktion oder Extraktionen mit überkritischen Gasen und unter hohem Druck werden vorgestellt, wobei Lösungsmittel, pH-Wert und Temperaturen hinsichtlich einer effizienten und selektiven Extraktion erörtert werden.

Day und Morgan berichten in Kapitel 2 in Tabellenform über Techniken zur Extraktion von Flavonoiden aus tierischen Geweben und Flüssigkeiten. Sie bieten einen eindrucksvollen Vergleich unterschiedlicher Flüssigextraktionen von Quercetin, dem wichtigsten pflanzlichen Flavonol, und seinem 3-Glucosid aus markierten Plasmaproben. Die Autoren weisen auch auf die Notwendigkeit der Validierung hin, damit eine optimale Extraktion von Polyphenolen und ihren Metaboliten (Sulfaten, Glucuroniden und Methylkonjugaten) gewährleistet ist, bevor endgültige Schlüsse über ihre Bioverfügbarkeit gezogen werden. Dieses Thema wird an anderer Stelle noch einmal von Arts, Venema und Hollman aufgegriffen, die Extraktions-, Chromatographie- und Nachweismethoden vorstellen, die zur quantitativen Bestimmung von Flavonolen in pflanzlichen Nahrungsmitteln und biologischen Flüssigkeiten optimiert wurden.

Es folgen vier Kapitel über mit Flüssigchromatographie (LC) gekoppelte Techniken. De Pascual-Teresa und Rivaas-Gonzalo beschäftigen sich in Kapitel 3 mit Anwendungen der mit Massenspektrometrie gekoppelten LC (LC-MS) zur Identifizierung von Polyphenolen. Die Elektrospray-Ionisation (ESI) wird bei polaren und nichtflüchtigen Verbindungen wie Anthocyanen und kondensierten Tanninen bevorzugt, während bei weniger polaren und flüchtigeren Substanzen wie Quercetin und seinen Glycokonjugaten die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) die besten Analyseresultate liefert. Im folgenden Kapitel berichtet

Claudine Manach über den selten angewendeten coulometrischen Nachweis (CoulArray) in der HPLC-Analyse von Flavonoiden. Unterschiede in den Oxidationspotentialen als Funktion der Sättigung und der O-Substitution an den C- und B-Ringen ermöglichen elektrochemisch die Unterscheidung von zu der gleichen Untergruppe gehörenden Flavonoiden. Obwohl der Nachweis mit UV/Vis-Photodioden („photodiode array detection“, DAD) eine niedrigere Auflösung ergibt als die „CoulArray“-Technik, ist die HPLC-DAD-Analyse gegenwärtig die am häufigsten angewendete Methode zur Identifizierung von Flavonoiden. Dies machen Santos-Buelga et al. in ihrem Beitrag über Anthocyane, Flavan-3-ole, Proanthocyanidine, Flavone, Flavonole, Flavانون, Isoflavonoide, Chalcone und Aurone deutlich. Das folgende Kapitel 6 widmet sich der gekoppelten HPLC-NMR-Technik. Beschrieben werden die „On-flow“- und die empfindlichere „Stop-flow“-Technik, mit denen zweidimensionale Proton-Proton- und Proton-Kohlenstoff-Korrelationsdaten erhalten werden. Die Leistungsfähigkeit wird anhand ausgewählter Beispiele der Charakterisierung von Flavonoiden aus Pflanzenextrakten veranschaulicht.

Cren-Olivé und Rolando befassen sich mit der Bestimmung von grundlegenden physikochemischen Konstanten von Polyhydroxyflavan-3-olen wie pK_a -Werten und Redoxpotentialen, die trotz der angenommenen antioxidativen Eigenschaften der meisten Polyphenole häufig nicht zweifelfrei ermittelt worden sind. Die schnelle Cyclovoltammetrie mit Ultramikroelektroden wird eingehend beschrieben. Angewandt auf selektiv geschützte Catechine lassen sich damit unabhängige Messungen von Redoxpotentialen einer beliebigen phenolischen Hydroxygruppe durchführen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der acidere Ring B am leichtesten zu oxidieren ist und die O-H-Bindungen der Hydroxygruppen am Ring B die niedrigsten Dissoziationsenergien aufweisen. Die Autoren schließen daraus, dass die antioxidativen Eigenschaften der Flavan-3-ole nicht nur – wie allgemein angegeben wird – auf einem H-Transfer, sondern in erster Linie auf einer Elektronenübertragung der Phenolat-Form beruhen.

In den folgenden zwei Kapiteln steht die Synthese von Flavonoid-Konjugaten im Mittelpunkt. Plumb et al. berichten in Kapitel 8 über die enzymatische Herstellung von Quercetin-Glucosiden, Quercetin-Glucuroniden und ihren isotoopenmarkierten Analoga für biologische Untersuchungen. Einen Überblick über chemische Synthesen von methylierten und sulfatierten Konjugaten sowie Glucuroniden von Flavanonen (z.B. Naringenin), Isoflavonen (z.B. Daidzein und Genistein), Flavonolen (z.B. Quercetin) und Flavan-3-olen (z.B. Catechin) bieten Barron, Cren-Olivé und Needs in Kapitel 9. Dabei wird besonders auf Schutzgruppenstrategien bei der Synthese spezifischer Regioisomere näher eingegangen. Der Zugriff auf derartige Konjugate ist sehr wichtig, da sie als Metabolite im Organismus für die biologische Aktivität maßgeblich sind. Typische experimentelle Verfahren werden ausführlich beschrieben.

Die letzten sechs Kapitel decken die Bereiche Identifizierung, Reinigung und strukturelle Charakterisierung von Polyphenolen ab. Diese Themen werden zwar schon teilweise in vorangehenden Kapiteln angesprochen, aber jedes dieser sechs Kapitel ist speziell einer Klasse der Polyphenole gewidmet. Für diejenigen, die sich mit der Chemie des Tees beschäftigen, ist das Kapitel 11 von Bond et al. besonders interessant und nützlich. In diesem Beitrag wird die Chemie der Tee-Catechine, ihrer Gallussäureester und der Oxidationsprodukte des schwarzen Tees wie Theaflavine und Thearubigine umfassend abgehandelt; er enthält Isolationsprotokolle, Angaben wichtiger Stoffquellen, Beschreibungen chromatographischer Schlüsselschritte und physikalischer Eigenschaften, dazu ausführliche NMR-Daten und nicht zuletzt eine Unmenge an praktischen Tipps. In den nächsten beiden Kapiteln beschäftigen sich Lazarus et al. sowie Cheynier und Fulcrand mit Proanthocyanidin-Oligomeren und -Polymeren. Die Methoden zur Bestimmung des Polymerisationsgrades durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Gelpermeationschromatographie oder Säure-vermittelter Depolymerisationen einschließlich der klassischen Bate-Smith-Reaktion, Thiolyse und Phloroglucinolyse werden

erläutert und beurteilt. NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie werden eingesetzt, um detaillierte Informationen über die Struktur der Flavan-3-ol-Einheiten, die Art der intermolekularen Bindungen und die Zahl der Galloylgruppen zu erhalten. In Kapitel 14 berichtet Clifford über Zimtsäureester – die einzige Klasse nichtflavonoide Polyphenole, die in diesem Buch beschrieben wird. Am Beispiel der Chlorogensäuren, die in großen Mengen (bis zu 100 g pro kg) in grünen Kaffeebohnen gefunden werden, stellt er analytische Verfahren vor. Thema des Beitrags von Rivas-Gonzalo ist die Analyse von Anthocyan-Pigmenten. Im abschließenden Kapitel diskutieren Tomás-Barberán et al. die Analyse von Flavanonen wie Hesperidin und Naringenin, ihre chemische Umwandlung in die offene Chalcon-Form und von Dehydrochalconen, eher unbedeutenden Flavonoiden, die in signifikanten Mengen in Zitrusfrüchten, Tomaten und Äpfeln vorkommen.

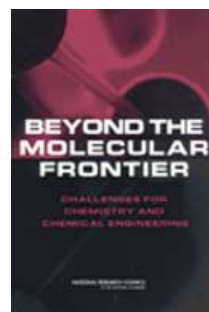
Diese Monographie ist eine ausgezeichnete Ergänzung der Literatur zur Polyphenol-Chemie. Jedes Kapitel enthält aktuelle Literaturhinweise, und anhand des ausführlichen Stichwortverzeichnisses lassen sich die Themen leicht finden. Dass ausschließlich Flavonoide und keine anderen bioaktiven Polyphenole pflanzlicher Herkunft behandelt werden, könnte angesichts des Buchtitels zu Kritik Anlass geben, ist aber wegen der überragenden Bedeutung dieser Klasse von Polyphenolen in den Ernährungswissenschaften nachvollziehbar. Die zahlreichen experimentellen Vorschriften und praktischen Hinweise machen das Buch zu einer Pflichtlektüre für Naturstoffchemiker, Lebensmittelchemiker und Wissenschaftler der pharmazeutischen Biologie, die sich für die Chemie der Flavonoide und deren gesundheitsfördernde Rolle bei der Ernährung interessieren.

Stéphane Quideau

Institut Européen de Chimie et Biologie
und Laboratoire de Chimie des
Substances Végétales
Université Bordeaux, Talence Cedex
(Frankreich)

DOI: 10.1002/ange.200385060

Beyond the Molecular Frontier



Challenges for Chemistry and Chemical Engineering. Herausgegeben vom Board on Chemical Sciences and Technologies. National Academies Press, Washington, D.C. 2003. 224 S., geb., 34.95 \$.—ISBN 0-309-08477-6

Seit fast 50 Jahren legen Arbeitsgruppen des National Research Councils der Vereinigten Staaten Bestandsaufnahmen über den Stand der chemischen Wissenschaften vor: Wo stehen diese heute? Wie haben sie den gegenwärtigen Entwicklungsstand erreicht? In welche Richtungen werden und sollten sie sich weiter entwickeln? Diese Fragen versuchten insbesondere der Westheimer-Report („Chemistry—Opportunities and Needs“; 1965), der Pimentel-Report („Opportunities in Chemistry“; 1985) und der sich auf das Chemieingenieurwesen konzentrierende Anderson-Report („Frontiers in Chemical Engineering“; 1988) zu beantworten.

Der nunmehr unter der Leitung von Ronald Breslow und Matthew Tirrell veröffentlichte Anschlussbericht weicht von seinen Vorgängerbänden insofern ab, als er versucht, das gesamte Spektrum der chemischen Wissenschaften, von der grundlagenorientierten Forschung auf molekularem Niveau bis zur großtechnischen Prozesstechnologie, abzudecken. Dabei wird immer wieder der interdisziplinäre Charakter der Chemie betont, ob es sich um ihre Wechselwirkungen mit den anderen Naturwissenschaften oder mit der Landwirtschaft, der Medizin, den Umweltwissenschaften, den Informations- und vielen anderen Technologien handelt.

Den Kern des neuen Reports bilden elf Kapitel, die alle nach dem gleichen Schema gegliedert sind: Jedes Kapitel wird mit einer Auflistung wichtiger Herausforderungen für die Zukunft eines bestimmten Gebiets eröffnet. An diese schließt sich eine Vorstellung der