



---

Diplomarbeit  
zu Erreichung des akademischen Grades  
Diplomingenieur (FH) der Lebensmitteltechnologie

Thema:	<b>Methylxanthingehalte von Kakaobohnen unterschiedlicher Provenienz und Größe</b>
Autor:	Daniel Arndt
Betreuer:	Prof. Dr. Christine Wittmann (Hochschule Neubrandenburg) Dr. Jörg Kinkmann (August Storck KG)
URN:	<i>519-thesis2009-0020-5</i>
Abgabe:	24. Juni 2009

---

**SPERRVERMERK**

Diese Diplomarbeit enthält interne vertrauliche Daten der August Storck KG. Aus diesem Grund sind bis Juli 2014 keine Veröffentlichungen oder Vervielfältigungen gestattet. Bis dahin ist die vorliegende Diplomarbeit nur den jeweiligen Betreuern und Korrektoren zugänglich zu machen.

Diese Arbeit darf jedoch in Form einer Mehrfertigung in der Bibliothek der Hochschule Neubrandenburg ausgestellt werden.

---

**ABSTRACT**

The goal of this study was to find relations between cacao of different provenances and cacao bean weight in amount of methylxanthines at delivery and while processing cacao to cocoa mass. To enable comparisons of the determined data all methylxanthines theobromine, caffeine and theophylline amounts are applied on fat free dry cacao weight. There are found in extremely varying contents in different provenances.

Because of their pharmacological effect, which is fundamentally of a stimulative nature, methylxanthines have been of great significance as luxury, non-essential foodstuffs and as medication. These substances are often referred to as alkaloids. Theobromine is the major alkaloid in cacao (*Theobroma cacao L.*). On the other hand caffeine is only to be found in very small quantities and for theophylline was not searched. Methylxanthines are rumored to be responsible for the typically bitter taste of cacao. In addition they represent important analytical parameters with regard to the evaluation of the quantity of cocoa-containing and chocolate products. The amount of methylxanthines in cacao depends on various influencing factors, the most essential ones being processing procedures, genotype, geographical origin and cacao bean weight. By determining the amount of theobromine and caffeine in cacao or its products, the amount of fat-free dry cacao can also be estimated. There are various methods available for the detection and determination of methylxanthines. UV-spectrophotometric determination and analysis using HPLC have attained major significance here, but in this study primarily HPLC was used.

Keywords: methylxanthine, theobromine, caffeine, HPLC, *Theobroma cacao*, fat-free dry cacao, processing, cut test

---

## ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

### Abkürzungsverzeichnis

DIN	Deutsche Industrie Norm
KG	Kommanditgesellschaft
bzw.	beziehungsweise
Abb.	Abbildung
ca.	circa
Fa.	Firma
Max	Maximum
Min	Minimum
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
Span	Spannweite (Max – Min)
Stabw	Standardabweichung s
m	Masse
V	Volumen
H	Höhe
B	Breite
L	Länge
LFBG	Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch
OICCC	The international Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionary
LCI	Lebensmittelchemisches Institut Köln
IQ. Köln	Institut für Qualitätsförderung in der Süßwarenwirtschaft e.V.
FGCCI	Foundation of the German Cocoa and Chocolate Industry
FFKTM	Fettfreie Kakaotrockenmasse
Elfenbein	Kakao der Elfenbeinküste
LCI	Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V.
KV	Kakaoverarbeitung
KGM	Kugelmühle

REM	Rasterelektronenmikroskop
MO	Mikroorganismen
MHz	Megahertz (Megazyklen / s)
s	Sekunde

### Einheiten

°C	Temperatur	Grad Celsius
mm	Länge	Millimeter
g	Masse	Gramm
l	Volumen	Liter
mm <sup>3</sup>	Volumen	Kubikmillimeter
ml	Volumen	Milliliter

## Inhaltsverzeichnis

<b>SPERRVERMERK</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>III</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	
<b>1.1 Einführung in die Problemstellung</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2 Ziel der Arbeit</b> .....	<b>9</b>
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1 Kakao</b>	
2.1.1 EINFÜHRUNG.....	10
2.1.2 QUALITÄT.....	11
2.1.3 KAKAOWIRTSCHAFT.....	11
2.1.4 EIGENSCHAFTEN.....	12
2.1.5 KLIMATISCHE BEDINGUNGEN.....	14
<b>2.2 Nacherntebehandlungen</b> .....	<b>15</b>
2.2.1 FERMENTATION.....	15
2.2.2 TROCKNUNG.....	16
<b>2.3 Transport und Lagerung</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4 Verfahrenstechnik</b> .....	<b>18</b>
2.4.1 REINIGEN.....	18
2.4.2 DEBAKTERISIERUNG.....	19
2.4.3 IR-BEHANDLUNG.....	21
2.4.4 BRECHEN.....	22
2.4.5 RÖSTEN.....	22
2.4.6 VEREDELN.....	23
<b>Methylxanthine</b> .....	<b>27</b>
2.5.1 ANALYSE VON METHYLXANTHINENTHEOBROMIN.....	29
<b>3 MATERIAL UND METHODEN</b>	
<b>3.1 Verwendete Materialien</b> .....	<b>31</b>
3.1.1 CHEMIKALIEN.....	31
3.1.2 GERÄTE.....	31
3.1.3 PROBEN.....	32
<b>3.2 Methoden</b> .....	<b>33</b>
3.2.1 BESTIMMUNG DER 100 G-BOHNENANZAHL.....	33

3.2.2 BESTIMMUNG DES 100-BOHNEN-GEWICHTS.....	33
3.2.3 CHARAKTERISIERUNG VON HÖHE, LÄNGE UND BREITE .....	33
3.2.4 CHARAKTERISIERUNG DER MASSE .....	34
3.2.5 SCHNITTTEST.....	34
3.2.6 PROBENVORBEREITUNG .....	34
3.2.7 GRAVIMETRISCHE WASSERGEHALTSBESTIMMUNG.....	35
3.2.8 WASSERGEHALTSBESTIMMUNG NACH KARL FISCHER.....	37
3.2.9 FETTGEHALTBESTIMMUNG NACH WEIBULL STOLDT .....	38
3.2.10 CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON METHYLNANTHINEN (HPLC), .....	39
3.2.11 AUSWERTUNG VON MESSERGEBNISSEN .....	40
<b>4 ERGEBNISSE.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 100 g-Bohnenanzahl und 100-Bohnen-Gewicht.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2 Charakterisierung von Höhe, Länge und Breite.....</b>	<b>42</b>
<b>4.3 Charakterisierung der Masse .....</b>	<b>44</b>
<b>4.4 Schnitttest.....</b>	<b>45</b>
<b>4.5 Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung .....</b>	<b>46</b>
<b>4.6 Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer .....</b>	<b>51</b>
<b>4.7 Fettgehaltbestimmung nach Weibull Stoldt.....</b>	<b>51</b>
<b>4.8 Chromatographische Analyse von Methylxanthinen (HPLC) 55</b>	
<b>5 DISKUSSION.....</b>	<b>68</b>
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>75</b>
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>77</b>
<b>8 TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>82</b>
<b>9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>83</b>
<b>10 ANHANG .....</b>	<b>84</b>
<b>11 SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG.....</b>	<b>92</b>

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Einführung in die Problemstellung

Die Methylxanthine Coffein, Theobromin und Theophyllin sind eng miteinander verwandt und kommen in recht unterschiedlichen Gehalten in verschiedenen, über den Globus verbreiteten Pflanzen vor. Den Methylxanthinen wird eine Beteiligung am typisch bitteren Geschmack des Kakaos nachgesagt. Bedeutung erlangen Theobromin, Coffein und Theophyllin, auf Grund ihrer pharmakologischen Wirkung, weshalb Kakao, Kaffee und Tee zu den Genussmitteln zählen. Jährlich steigen die Absatzzahlen in den kakaoproduzierenden Ländern und der Kakao ist längst ein Produkt, welches als Luxusgut unentbehrlich geworden ist. Innerhalb der letzten Jahre, teilweise bedingt durch den Anstieg der Nachfrage der Kakaoverarbeitenden Länder (FGCCI, 2008), kommt es häufiger zu Problemen. Es werden Kakaobohnen minderer Qualität angeliefert. Der Qualitätsanspruch liegt vor allem bei der Größe bzw. der Masse der Kakaobohnen und einem geringen Gehalt an geschädigten Kakaobohnen, durch Schimmelpilzbefall, Insekten usw. Der Produzent der Kakaomasse oder Schokolade will ein hochwertiges Produkt verkaufen. Unsicherheit besteht darin, inwiefern sich die Entwicklung einer Qualitätsminderung der Kakaobohnen fortsetzt. Der Gehalt der Methylxanthine gilt indirekt als Qualitätsmerkmal, da die Methylxanthine als sogenannte Indikatorsubstanzen gelten. Mit Hilfe des Gehalts an Methylxanthinen in den Kakaobohnen, lässt sich die fettfreie Kakaotrockenmasse abschätzen, die u.a. wichtig zur Ermittlung anderer Kakaobestandteile ist. Abschätzen deshalb, weil für eine Berechnung der fettfreien Kakaotrockenmasse zwei Faktoren in Betracht gezogen werden (diese sind 2,6 und 3,4). Der kleinere der Faktoren dient der Errechnung der oberen Grenze. Der größere Faktor dient der Errechnung der unteren Grenze von fettfreier Kakaotrockenmasse. Die fettfreie Kakaotrockenmasse berechnet sich aus dem Quotienten der Summe der Methylxanthingehalte und dem jeweiligen Faktor. Stehen die Methylxanthingehalte in einer Abhängigkeit zur Kakaobohnengröße, die mit der Zeit abzunehmen scheint, wird die Berechnung der fettfreien Kakaotrockenmasse fehlerhaft. Es besteht die Möglichkeit, über die Vollanalyse des Produktes, die fettfreie Kakaotrockenmasse (FFKTM) zu bestimmen. Die Industrie ist auf kurze Zeiten der Qualitätsprüfung angewiesen, die eine Vollanalyse nicht bieten kann. Kakaogehalte in Schokoladen sind in der Kakaoverordnung vom 15. Dezember 2003 definiert. Um von Schokolade sprechen zu können, müssen „mindestens 35 Prozent

Gesamtkakaotrockenmasse, davon mindestens 18 Prozent Kakaobutter und mindestens 14 Prozent fettfreie Kakaotrockenmasse“ enthalten sein. Der Gehalt der fettfreien Kakaotrockenmasse unterliegt dadurch ständigen Kontrollen. Bei einer Auswirkung der Kakaobohnengröße auf die Methylxanthingehalte, muss eine Kontrolle der Berechnung (Änderung der Faktoren 2,6 und 3,4) für die FFKTM erfolgen.

## **1.2 Ziel der Arbeit**

Der Einfluss des Fett- und Wassergehaltes auf die fettfreie Kakaotrockenmasse ist zweifelsohne bekannt. Auch ist bekannt wie man die fettfreie Kakaotrockenmasse aus der Summe der Methylxanthine Theobromin und Coffein abschätzt. Daher dienen die Methylxanthingehalte als Indikatorsubstanz. Ziel der Arbeit ist herauszufinden, ob der Gehalt der Methylxanthine sich proportional zur Größe der Kakaobohnen verhält und welche Rolle dabei die Herkunft des Kakaos spielt. Desweiteren gilt zu untersuchen, ob eine Differenzierung zwischen Edelkakaos und Konsumkakaos möglich ist. Das Verhalten der Methylxanthingehalte während der Kakaoverarbeitung spielt in dieser Arbeit ebenfalls eine Rolle. Für die verschiedenen Analysen u.a. Methylxanthingehalte, Wassergehalte, Fettgehalte usw. werden Kakaobohnen verschiedener Anlieferungen unterschiedlicher Anbauländer benötigt.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Kakao

#### 2.1.1 EINFÜHRUNG

Die Art *Theobroma cacao* Linné gehört zur Familie der Sterculiaceen den, malvenartigen Gewächsen. Der Gattung *Theobroma* werden 22 Arten zugeordnet. Alle 22 Arten stammen ursprünglich aus dem tropischen Mittel- und Südamerika. Das ursprüngliche Verbreitungsgebiet des Kakaobaumes liegt in Zentralamazonien, dem heutigen Brasilien. Die Verbreitung in die neuen Anbauländer erfolgte fast immer über den Seeweg, meist über Handelsrouten. Für den längeren Transport wurden junge Pflanzen ausgewählt, da Kakaofrüchte oder Samen sich als ungeeignet erwiesen, womit die Anzahl der Pflanzen sehr begrenzt war. Heute sind durch Kreuzung über 1000 verschiedene Genotypen entstanden, die drei ursprünglichen Kakaos zuzuordnen sind. Es werden hauptsächlich „Forastero“-Kakaos und „Trinitario“-Kreuzungen in über 60 Länder der feuchten Tropen angebaut. Criollo- und Trinitario- Kakaos, die vorwiegend Criollo-Eigenschaften aufweisen, werden ihrer besonderen Eigenschaften wegen als Edelkakaos, Forasteros und Kreuzungen aus diesen, als Konsumkakaos bezeichnet. Criollo-Kakao hat sich aus einer kleinen Population entwickelt und sich von dort eigenständig verbreitet. Die starke Krankheitsanfälligkeit und die geringeren Ernteerträge der Criollo-Kakaos können durch die geringe genetische Variabilität und die daraus resultierenden beginnenden Inzuchteffekte bedingt sein. Forastero-Kakao differenziert sich in viele kleine Populationen und Vorkommen, die sich stark voneinander unterscheiden. Als eine dritte Großgruppe wird der Trinitario-Kakao genannt, der in Trinidad ab dem 18. Jahrhundert als ein natürliches Kreuzungsprodukt zwischen Criollo-Restbeständen und neu eingebürgerten Forastero-Kakaos aus dem östlichen Venezuela entstanden ist.

### 2.1.2 QUALITÄT

Die Qualität rohen Kakaos wird bestimmt durch unterschiedliche Eigenschaften, welche durch den Genotyp, die klimatischen Bedingungen, Krankheiten und Unfälle, Reife der Früchte, aber auch vom Anbau und der Dauer der Fermentation und Trocknung beeinflusst werden können. Nach dem Prozess des Anbaus, der Fermentation und Trocknung können Transport und Lagerung die Charge negativ beeinflussen. Viele Eigenschaften des fermentierten, getrockneten Rohkakaos erklären sich durch den verwendeten Genotypus. Die Population der Forastero- und Criollo-Kakaos unterscheiden sich zum Teil stark voneinander. Ein Grund hierfür sind die zum Teil erheblichen umweltbedingten Unterschiede während der Herausbildung der unterschiedlichen Populationen. Criollo-Kakaos weisen eine sehr große morphologische Variabilität auf. Sie haben im Gegensatz zu den Forastero-Kakaos rosa-weiße Samen, sind im Allgemeinen weniger resistent gegenüber Krankheiten und Schädlingen und weniger produktiv als Forastero-Kakaos. Heute bestehen die weltweiten Pflanzungen zu ca. 70 % aus einer Mischung aus Trinitario- oder neuen Criollo-Kakaos (MARCANO et al., 2006). Ein wesentlicher Unterschied zwischen Criollo- und Forastero-Kakaos liegt im drei- bis vierfach höheren Coffeingehalt der Criollo-Samen (HAMMERSTONE et al., 1994).

### 2.1.3 KAKAOWIRTSCHAFT

Der Rohkakaomarkt und damit einhergehend auch die qualitativen Eigenschaften des Rohkakaos haben sich stark verändert. Die Gründe für die Marktveränderungen sind vielfältig. Folglich der hohen Rohkakaopreise in den 70er-Jahren haben viele Länder in den Kakaoanbau investiert. Die Rohkakaoproduktion hat sich dadurch in den letzten 40 Jahren fast verdoppelt. Insbesondere Westafrika und Südostasien haben ihre Produktionsflächen vergrößert. Der Rohkakao dieser „neuen“ Anbauggebiete unterscheidet sich von denen bis dato auf dem Markt gehandelten Rohkakaos durch die Auswahl unterschiedlicher Anbau-, Fermentations- und Trocknungsmethoden sowie durch den Einsatz anderer, teils neu selektierter Genotypen. Viele dieser Länder haben den Anbau, auf Grund des inzwischen gefallen Rohkakaopreises und gestiegener Arbeitslöhne, wieder reduziert.

In den nächsten zehn Jahren wird es nach LOCKWOOD (2006) in westafrikanischen Ländern (vor allem Ghana, Elfenbeinküste und Nigeria) vermehrt zum Einsatz neuer, resistenter Genotypen kommen. Da schon jetzt über 45 % (in manchen Gegenden über 70 %) der Farmer älter als 45 Jahre sind, ist auch mit einem Generationswechsel in der Farmwirtschaft zu rechnen. Für die neue Farmergeneration ist jedoch der Kakaoanbau der alten unproduktiven Genotypen wenig attraktiv, somit bleibt ein Wechsel auf andere Genotypen nicht aus. Abzuwarten bleibt allerdings, ob es eine Entwicklung geben wird, die zeigt, dass neue Farmer auch auf neue „Cash-Crops“ setzen, da zunehmend davon berichtet wird, dass sich der Kakaoanbau in einigen Gebieten (insbesondere Westafrika) auf Grund von Bodenmüdigkeit nicht mehr lohnt, so dass sich Kakaoanbaugelände nach 30 Jahren Nutzung Verlagern (GRO-Cocoa, 2005). Nach LOCKWOOD (2006) sollen die neu eingesetzten Genotypen keine Qualitätsveränderungen im Vergleich zu den alten Genotypen aufweisen. In den letzten zehn Jahren hat sich die Qualität kaum verändert und deckt sich auch heute noch mit dem damals als Standard für Konsumkakao genutzten ghanaischen Rohkakao. Auf Grund der Verlagerung der Anbaugelände und Ausbildung neuer Farmer ist vermutlich in Zukunft mit Veränderungen der Rohkakaoqualität zu rechnen. Eine andere weitreichende Veränderung des Rohkakaomarktes rührt von dem verstärkten Handel mit Rohkakaomassen her, die bereits im Anbauland produziert werden. Eine Rückverfolgung zum verwendeten Rohkakao ist dadurch nur noch bedingt möglich. Eine Qualitätsbestimmung an diesem Material ist also nur noch anhand von Indikatorsubstanzen und über sensorische Tests möglich.

Zurzeit gibt es annähernd 60 eingetragene kakaoproduzierende Länder, wovon nur wenige kleine Chargen exportieren, die meisten aber für den eigenen Markt produzieren. Daher sind von den Ländern, die einen kultivierten für den Export bestimmten Anbau betreiben, nur die von Interesse, die Waren nach Europa, speziell den Hamburger Hafen liefern.

#### 2.1.4 EIGENSCHAFTEN

Die reifen Samen, nach der Fermentation oft auch als „Kakaobohnen“ bezeichnet, sind 25 – 40 mm lang und 15 – 20 mm dick und setzen sich aus zwei Keimblättern (dies ist der für den Verzehr bestimmte Anteil), der Samenschale und dem Keimwürcelchen zusammen. Die Keimblätter machen einen Massenanteil von fast 90 % aus und dienen als Speicherorgane. Der Anteil der Samenschale liegt bei ca. 10 % und der des Keimwürcelchens bei weniger als 1 %. Zu der Samenschale lässt sich auch das „Silberhäutchen“ zählen. Es ist eine dünne weiße und glänzende Haut, die zumeist sehr stark an den Keimblättern haftet und als Rest des Nährgewebes bei der Samenentwicklung zurückgeblieben ist. Die Form der Kakaobohnen ist eiförmig, ellipsoid, mandelförmig und abgeflacht mit meist rundlich ovalem Querschnitt. Die Kakaobohnen zeigen eine hellere oder dunklere rotbraune Färbung. (MELCHIOR, 1970) Die vom Fruchtfleisch befreiten, fermentierten und getrockneten Samen sind je nach Provenienz und Fermentation unterschiedlich beschaffen. Merkmal guter Kakaobohnen ist ein hohes Durchschnittsgewicht, welches größer 1,15 g ist, da die meisten Bohnergewichte zwischen 0,7 g und 1,6 g liegen. Ergibt sich dieser Wert allerdings aus der Mischung sehr kleiner und sehr großer Bohnen, ist das nachteilig. Auf Grund des niedrigen Fettgehaltes kleiner Bohnen (stammen im Allgemeinen aus den Zwischenernten) und des relativ hohen Schalenanteils, durch das Volumen/ Oberflächen-Verhältnis, gelten diese als weniger wertvoll. (LANGE & FINCKE, 1970) Im Mittel enthalten Kakaosamen in der Trockenmasse 40 – 60 % Fett, 10 – 15 % Protein und 6 % Stärke, zwischen 0,9 und 3,3 % Theobromin sowie ca. 0,2 % Coffein (bei Criollo-Kakao auch bis zu 1,3 %) (FRANKE, 1997; HAMMERSTONE et al., 1994). Theobromin sammelt sich in den letzten Wochen der Samenreifung an, wohingegen Coffein nur am Ende der Samenreifung bestimmbar ist (BUCHELI et al., 2001).

### 2.1.5 KLIMATISCHE BEDINGUNGEN

Die erforderlichen klimatischen Bedingungen sind im Allgemeinen nur 15 ° nördlicher und südlicher Breite um den Äquator in den immergrünen Regenwäldern zu finden. Höhenlagen bis 600 m erweisen sich, sofern es keine Hanglage ist, möglich zur Bebauung. Günstig sind relativ hohe Temperaturen mit einem durchschnittlichen Maximum von etwa 30 – 32 °C und einem Minimum von 18 – 21 °C über das Jahr. Optimal wäre eine Temperatur möglichst gleichmäßig bei 25 °C Tag und Nacht. Variationen des Erntezeitpunkts und des Ertrages werden durch die Menge der Niederschläge beeinflusst. Vor allem aber werden sie durch Wasserknappheit im Boden beeinträchtigt, so dass Regen ausreichend und über das ganze Jahr verteilt vorhanden sein sollte. In Zahlen ausgedrückt spricht man von 1500 – 2000 mm übers Jahr. Niederschläge unter 100 mm über drei Monate können zu Schäden der Ernte und des Wurzelwerks führen. Eine warme feuchte Luft ist essentiell für die optimale Entwicklung der Kakaopflanze. In den Kakaoanbauenden Ländern sind diese Bedingungen in den meisten Fällen gegeben, dass tagsüber annähernd 100 % Luftfeuchte herrschen, die Nachts auf 80 – 70 % fallen können. Der Kakaobaum ist von Natur aus an den Schatten angepasst. Für sein Wachstumsoptimum und für die Fruchtreifung ist allerdings etwas Sonne erforderlich. Es werden größer wachsende Schattenbäume gepflanzt z.B. Palmen, die die Sonneneinstrahlung um etwa 50 % reduzieren sollen und den Wind abhalten, um eine gleichmäßige Temperatur zu halten. Der Kakaobaum und seine Genotypen haben sich vielen Bodentypen anpassen müssen, wenn auch in den Tropen ähnliche Bedingungen herrschen. Vor allem benötigt der Kakaobaum einen lockeren immer feuchten Boden, der genug Raum bietet für die kräftigen Wurzeln und ein Nährstoffangebot bis in eine Tiefe von 1,5 m bereitstellt, vor allem aber in den ersten 15 cm der Oberfläche.

## 2.2 Nacherntebehandlung

Die Nacherntebehandlung beschreibt den Umgang der reifen Kakaofrüchte nach der Ernte. Es erfolgt eine Fermentation der geöffneten Kakaofrüchte und eine anschließende Trocknung der nun pulpefreien Samen. Diese Schritte der Nacherntebehandlung müssen noch im produzierenden Land erfolgen, da lange Transportwege zum Verderb der Ware führen würden.

### 2.2.1 FERMENTATION

Durch Fermentation werden die leicht verderblichen, nahrhaften, aber roh ungenießbar bitter schmeckenden Kakaosamen in ein lager- und transportfähiges, aromatisches Lebensmittel umgesetzt. In der Fermentation lässt sich grundsätzlich eine anaerobe Gärungsphase (1. Phase) und eine nachfolgende aerobe Oxidationsphase (2. Phase) unterscheiden. In der Gärungsphase produzieren Hefen durch den Abbau von in der Pulpa enthaltenen Zuckern Ethanol und metabolisieren gleichzeitig die Zitronensäure der Pulpa. In der nachfolgenden oxydativen Phase werden die quellenden Samen, durch eindringende Essigsäure und eine bis auf 55 °C ansteigende Temperatur, abgetötet. Dies geht mit einer grundsätzlichen Veränderung der zellulären Struktur einher. Fette und Öle aus den Fruchtwänden schließen sich zu größeren Ansammlungen zusammen. Dies erfolgt auf Grund der Zerstörung der Membranen durch den Temperatur- und Essigsäureeinfluss. Makroskopisch ersichtlich ist dieser Vorgang durch die Umfärbung der Keimblätter von schiefbrig zu violett. Dies wird bewirkt durch die Auflösung der 15 – 20 % phenolischen Substanzen in den Speicherzellen. Wichtig für die Entstehung eines guten Kakaoaromas ist es, die Fermentationsdauer an die Ernte anzupassen. Die Fermentationszeit für Kakao kann nicht standardisiert werden, da zum Teil der Reifezustand des Samens nicht immer der gleiche ist und dadurch die Zusammensetzung der Pulpa (Zuckergehalt, Pektingehalt, Zitronensäuregehalt, Pulpavolumen) variiert. Unter anderem sind aus diesem Grund verschiedene Methoden der Fermentation entstanden. Zu den häufigsten zählen die Haufen-, Kasten- und Korbmethode.

### 2.2.2 TROCKNUNG

Der auf die Fermentation folgende Schritt ist die Trocknung der Samen. Sie erfolgt in der Regel durch Sonnentrocknung auf speziellen hölzernen oder aus Beton gebauten Trockenböden, über die bei Regen Dächer geschoben werden (Brasilien, Trinidad) oder auf ca. einem Meter über den Boden gespannten Bastmatten (typisch für Westafrika).

Nur große Plantagen oder „Fermentaries“ können sich die Einrichtung von künstlichen Trockenböden leisten, in denen nur erwärmte Luft, nicht aber Rauch die Samen trocknet. Bei der Sonnentrocknung werden normalerweise Temperaturen von 50 °C nicht überschritten, bei der künstlichen Trocknung hingegen, werden über 60 °C erreicht. Die Trocknung wird bis zu einem Wassergehalt zwischen 6 und 8 % geführt. Bei höheren Wassergehalten besteht die Gefahr des Wachstums von Schimmelpilzen und anderen Mikroorganismen während des Transportes und der Lagerung.

## **2.3 Transport und Lagerung**

Die Lagerhaltung im Produktionsland ist in der Regel kurz. In europäischen Lagern ist eine längere Lagerhaltung von über 20 Jahren als Folge der „Bufferstock“-Reserven vorgekommen. Sie soll dem Rohkakao im Allgemeinen nicht schaden. Allerdings ist davon auszugehen, dass der Gehalt an flüchtigen Aromastoffen, die insbesondere in höherwertigen Rohkakaos vorhanden sind, mit fortschreitender Lagerzeit abnimmt. Bei der Lagerung von Rohkakao im tropischen Produktionsland, bei seinem Transport und auch bei der anschließenden Lagerhaltung in gemäßigten Breiten müssen Temperatur- und Feuchteschwankungen beachtet werden, da Rohkakaosamen sehr hygroskopisch sind und zu Schimmelpilz neigen. Insbesondere der Seetransport ist wegen der Durchquerung von zwei Klimazonen und der daraus resultierenden Schwitzwasserbildung kritisch. Rohkakao wird seit Beginn der 1990er-Jahre nicht mehr nur konventionell als Sackware verladen, sondern zunehmend auch in Containern und als „Bulk“- und „Megabulk“-Ware (Schüttgut). Bei allen Verladungsarten muss die ausreichende Belüftung gewährleistet sein, weshalb immer häufiger ventilierte Container zum Einsatz kommen, die die Gefahr von Nassschäden umgehen. Daneben besteht bei unsachgemäßer Lagerung die Gefahr des Befalls durch

Insekten und andere Fressfeinde (u.a. Nagetiere). Bei Befall muss die Ware entsprechend sachgemäß, mit Schutzmitteln behandelt werden.

Gelagert wird der Rohkakao in der Regel in Jute- oder Sisalsäcken (Abb. 8), die durch ihre biologischen Eigenschaften und Fertigung (die Fasern nehmen Wasser auf, atmungsaktiv) gut die Feuchtigkeit regulieren. In wenigen Fällen kommt es zu Wertminderung des Kakaos, wenn die Säcke mit Mineralölen behandelt wurden oder damit in Kontakt gekommen sind. (END, 2006)



Abb. 1 Fermentation, Trocknung und Lagerung von Kakaosamen (ROHSIUS, 2003)

A: Trocknungsboden mit verschiebbarem Dach B: Kastenfermentation (mehrschichtig) C: Pulpaschleime D: Kastenfermentation (einschichtig) E: konventionelle Verschiffung von Sackware F: Rohkakaolagerung in einem Hamburger Lagerhaus, G: Feuchtigkeitsschaden mit Schimmelpilzbildung, H: Schnittbilder getrockneter Rohkakaosamen

## 2.4 Verfahrenstechnik

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der Kakaomasse sind Kakaobohnen, die die volle Reife erlangt haben und korrekt fermentiert und getrocknet worden sind. Minderwertige Kakaobohnen können selbst mit neuester Technik nicht zu qualitativ hochwertiger Kakaomasse verarbeitet werden. In den folgenden Abschnitten werden grundlegende Verarbeitungsschritte der Kakaoverarbeitung erläutert.

### 2.4.1 REINIGUNG

Die aus den Anbauländern eintreffenden, fermentierten und getrockneten Kakaobohnen enthalten stets Fremdmaterialien der verschiedensten Art. Staub, Sand, Holz, Steine, Glas, Leder und Fasermaterialien, selbst Schrauben und Uhren sind nur einige davon und müssen, sowohl aus Qualitätsgründen als auch zur Schonung der Verarbeitungsmaschinen, unbedingt entfernt werden. Die Kakaobohnen können beim Rösten abträgliche Aromen annehmen, die durch Verbrennungsgase von nicht-Kakaobestandteilen verursacht werden. Diese entstehen durch Verunreinigungen der verschiedensten Art, weshalb im zunehmenden Maße auf die Reinigung der Kakaobohnen besonderer Wert gelegt wird. Steinabscheider, Rüttelsiebe, Metallabscheider und Windsichter sind grundlegende Apparaturen, um diese Verunreinigungen vom Rohstoff abzutrennen. Zu den makroskopischen Verunreinigungen kommen die mikroskopischen Verunreinigungen durch Mikroorganismen. Hierzu erfolgt eine thermische Vorbehandlung der Kakaobohnen mit anschließender Debakterisierung. Der Reaktionsprozess wird anschließend am Kakaokernbruch oder der Kakaomasse durchgeführt. Da die Kakaobohne-Partien stets in kleinerem oder größerem Umfang Kakaobohnen unterschiedlicher Größenklassen enthalten, ist ein unterschiedlicher Rösteffekt vorprogrammiert. Wird die optimale Kakaobohnenröstung auf die Größe der mittleren Kakaobohnen ausgerichtet, hat dies zwangsläufig zur Folge, dass die kleinen Bohnen „überhitzen“. Dies wirkt sich negativ auf den Geschmack aus. Hingegen bekommen die großen Kakaobohnen nicht genug Hitze ab, um die Aromavorstufen aus der Fermentation vollständig umzusetzen. Diese Unterschiede lassen sich anhand von Aroma-Indices-Bestimmungen sehr einfach aufzeigen (KLEINERT, 1977). Beim Rösten ganzer Bohnen resultiert infolge des stets vorhandenen Kakaobohnenbruchanteils, der je nach Provenienz und des Fermentationsgrades in einem weiten Bereich variiert, ein mehr oder weniger

großer Kakaobutterverlust. Die verflüssigte Kakaobutter kann über die verletzten Zellwandungen besser austreten und findet sich meist in den sehr fettarmen Schalenanteil wieder. Der Fettgehalt kann sich verzehnfachen, wenn man von 2 % Fettgehalt bezogen auf die Trockenmasse der Kakaoschale ausgeht. Auf Grund der vorangegangenen Nachteile beim Rösten ganzer Bohnen (veraltet), werden diese nunmehr einer thermischen Vorbehandlung unterzogen mittels Sattdampf zur „Debakterisierung“ und anschließender Infrarotschnelltrocknung (Mikronisierung; engl.: Micronizing). Damit erfolgt das Abtöten der Mikroorganismen (MO) und Abtrennen der Schalen, dem sich eine Zerkleinerung anschließt.

#### 2.4.2 DEBAKTERISIERUNG

Bevor es zu einer „Debakterisierung“ kommt, werden die ganzen Bohnen vorgewärmt. Im Laufe der Entwicklung und Anwendung neuer Verfahren der Kakaoverarbeitung hat sich gezeigt, dass sich die Kakaobohnen durch das Vorwärmen leichter brechen lassen. Ohne diesen Prozessschritt kommt es zu einem Effekt, der trivial als „Gummibohne“ bezeichnet wird. Durch die Beaufschlagung mit Sattdampf werden die Kakaobohnen an der Schale aufgeweicht, die sich dadurch später leichter ablösen lässt. Es kommt es zu einer Keimabtötung. Auf Grund von Temperaturen über 120 °C durch einen Druck von 1,3 kPa für mehr als drei Minuten spricht man von einer Sterilisierung. Es ist kein Leitkeim vorgegeben, so dass von einem 6 D-(D ist diejenige Zeit die notwendig ist, um die Anzahl der Koloniebildenden Einheiten um eine Zehnerpotenz zu verringern, bei konstanter Temperatur) oder 12 D-Konzept ausgegangen werden kann. Kleinert (1977) geht lediglich von einer „bescheidenen Reduktion“ der mikrobiologischen Belastung aus. Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop -kurz REM- der Bühler AG haben gezeigt, dass sich Mikroorganismen (MO) ausschließlich auf der Schale der ganzen Kakaobohne befinden, nicht jedoch auf der Schaleninnenseite. Die Konsequenz daraus ist, dass die Debakterisierung an der ganzen ungeschälten Bohne stattfindet, da es nach dem Bruch zu einer Kontamination der Innenseiten kommen könnte. Ein weiterer Vorteil der Debakterisierung ganzer Bohnen ist die geringe Oberfläche, die somit leichter durch das Wasserdampfkondensat benetzt wird und der geringe Energie- und Dampfeintrag. Nachteilig bei der Debakterisierung von „Nibs“ (Kakaokernbruch) sind das erschwerte Benetzen der gesamten Oberfläche mit Wasser und der Wärmeübergang auf die MOs durch austretendes Fett der zerstörten Zellen bei dem Brechen. Die Debakterisierung von „Nibs“ benötigt also mehr Zeit und Energie und ist nicht

so schonend, da sich das Bohneninnere ständig im Kontakt mit dem Dampf und Kondensat befindet. Ein weiterer Vorteil der ganzbohnigen Debakterisierung ist, dass die Kakaobohnenschale meist vollständig die Keimblätter vor Dampf und Feuchtigkeit schützt und somit auch das darin befindliche Fett. Dies trägt zur Vermeidung der Bildung von kurzkettigen Aldehyden und Schwefelverbindungen, dem sogenannten Kochgeschmack bei. Um die Debakterisierung in ihrer Wirkung zu verstärken, wird der Druck angehoben, so dass die Kondensationstemperatur steigt und die Reaktionszeit abnimmt, da in kürzerer Zeit der gleiche Abtötungseffekt erreicht wird. Vorteilhaft ist, dass das Kondensat nur kurz in Berührung mit den Kakaobohnen kommt und nicht in die Bohnen diffundieren kann. Somit wird der vorzeitigen Bildung von Röstaromen und Auswaschen wasserlöslicher Stoffe vorgebeugt. Anschließend erfolgen die Evakuierung des Dampfes und die damit verbundene Temperaturabnahme. In der nachfolgenden Abbildung wird der Verfahrensablauf der Debakterisierung schematisch dargestellt.

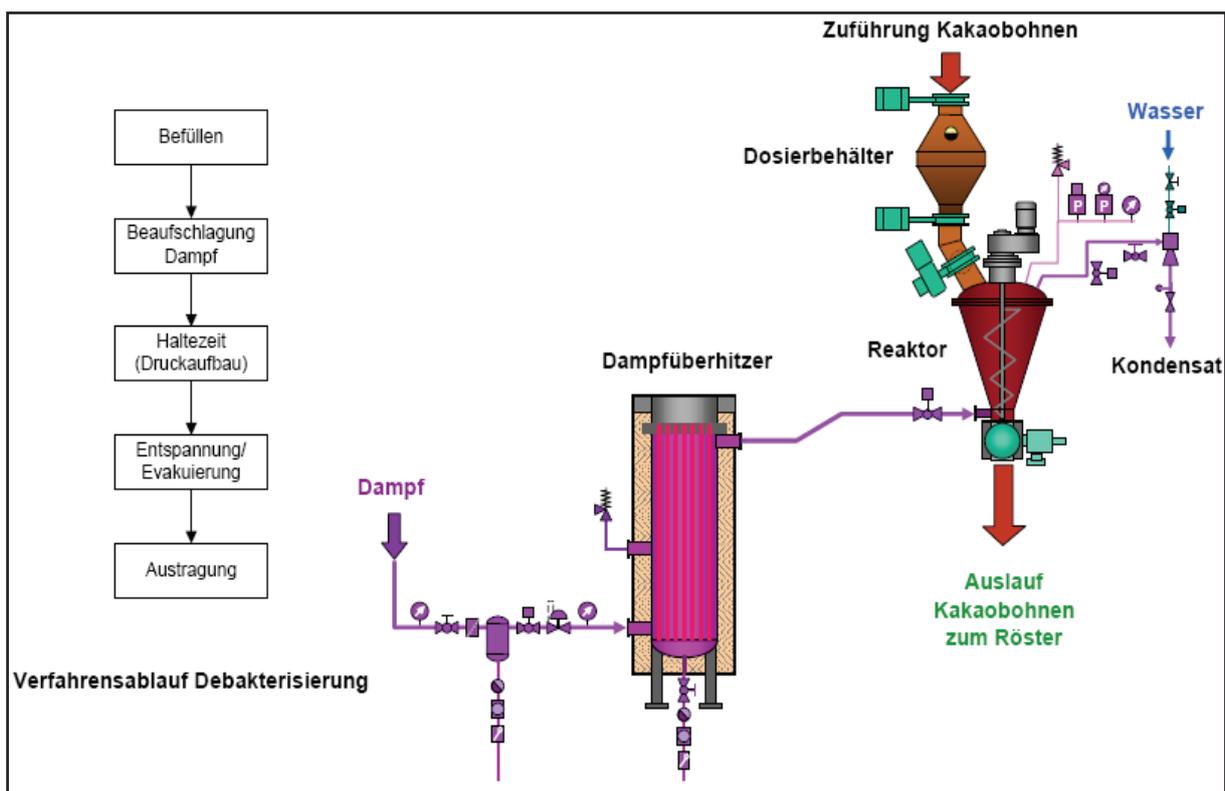


Abb. 2 Verfahrensablauf der Debakterisierung (ROHSE, 2008)

Die Darstellung zeigt das Zuführen der ganzen Kakaobohnen in den Dosierbehälter. Hier werden die Kakaobohnen gewogen, bis der Sollwert der Masse eingestellt ist. Die obere Nachfüllklappe wird geschlossen und die untere Klappe (Einmündung zum Reaktor) wird geöffnet. In den Reaktor wird überhitzter Dampf eingeleitet und nach der Haltezeit im

Druckbehälter wird der Druck herabgesetzt. Der Dampf wird abgeleitet und kondensiert auf Grund der Entspannung und Abkühlung. Die Kakaobohnen werden nun entnommen und weiteren Verarbeitungsschritten zugeführt. In dieser Abbildung folgt die Kakaobohnenröstung als nächster Schritt. Bei der Debakterisierung handelt es sich um einen Batch-Prozess, da das Reaktorvolumen die limitierende Größe darstellt. Aus energetischer Sicht ist dies auch von Vorteil.

### 2.4.3 IR-BEHANDLUNG

Das Infrarotlicht wurde im Jahre 1800 von Herschel entdeckt, und beim Mikronisierungsprozess geht es um die Wellenlängen von 1,8 - 3,4 Mikronen (1 Mikron = 1/1000 Millimeter = 1  $\mu\text{m}$ ). Das Infrarotlicht wird übertragen, und seine Energie ist extrem wirksam bei der Erzeugung von Wärme in absorbierenden Materialien, da es die darin enthaltenen Moleküle zu Schwingungen bei einer Frequenz von 80 - 170 Millionen Megazyklen/s (MHz) anregt. Die entstehende intermolekulare Reibung, führt zu einem schnellen Aufheizen im Inneren des Materials und einem Anstieg des Wasserdampf-Drucks. Bei Körnerprodukten beispielsweise wird eine Oberflächentemperatur von 100 °C in nur 45 Sekunden erreicht. Forschungen in den sechziger Jahren haben daher ein enormes Potential für infrarote Wärmeprozesse in der Nahrungsmittel-Aufbereitung aufgezeigt. Der Infrarot-Mikronisierungs-Prozess kommt in weiten Bereichen der Aufbereitung von Zerealien, Ölsaaten und Hülsenfrüchten, sowie bei der Vorbehandlung von Kakaobohnen zur Anwendung. Mikronisieranlagen werden überall auf der Welt bei der Herstellung von Futtermitteln, Pferdefutter, Haustierfutter und Lebensmitteln, sowie in der Brauindustrie eingesetzt. Die Technologie ist seit langen Jahren als ein überaus flexibles und zugleich wirksames Zubereitungsverfahren bekannt, mit dem ein Wertzuwachs für natürliche Ernteprodukte erzielt werden kann. Bei der Mikronisierung werden die vorgereinigten Kakaobohnen auf einem Vibrationsförderer während 80-90 Sekunden (je nach Ursprung) gleichmäßig mit Infrarotenergie behandelt. Die kurzwellige Infrarotstrahlung wird in langwellige Wärmestrahlung während der Absorption umgewandelt (stoffspezifisch). Damit wird erreicht, dass sich die Kakaobohnen auf ca. 105-110 °C aufheizen. Das eingeschlossene Wasser in und unter der Schale verdampft und „sprengt“ die Schale auf. Zum Teil löst diese sich ganz oder platzt nur auf. Beides erleichtert das Brechen der Kakaobohnen im Anschluss enorm. Die aufgeheizten Bohnen werden zur Befreiung vom Wasserdampf 30 Sekunden in

einer Zwischenkammer belassen. Die grundlegenden Vorteile des Vorbehandlungsprozesses durch Mikronisierung sind dabei: hohe Trennraten (mit weniger als 0,3 % Verlust der Bohne in der Schale) auch für kleine flache Bohnen in Verbindung mit dem Wurfbrech-Verfahren; große Kerne und eine geringere Anzahl Späne; minimaler Verlust der Zellfeuchtigkeit, was zu einer Geschmacksverbesserung während der Röstphase führt (die weniger Energie benötigt); ein nicht messbarer Verlust an Kakaobutter und gleichzeitig eine verringerte Verunreinigung durch Insektenfragmente und Nagetierhaare; sowie eine bemerkenswerte Senkung der Bakterienkulturen, vor allem Schimmel- und Hefepilze.

#### 2.4.4 BRECHEN

Zunächst muss der Kakaokernbruch aus der Infrarotbehandlung durch ein Vorsieb von den ganzen Bohnen abgetrennt werden. Anschließend an die thermische Vorbehandlung erfolgt das Brechen mit einem Wurfbrecher, wobei es mehrere Möglichkeiten gibt. Die Kakaobohnen werden stark beschleunigt gegen eine massive Platte gelenkt, so dass die gelockerte Schale und Keimwurzel abplatzen. Die Keimblätter zerbrechen bei dem Aufprall. Der vorher aussortierte Kakaokernbruch landet mit den frisch gebrochenen „Nibs“ auf dem ersten Siebboden eines Rüttelsiebs. Das Kakaokernbruch-Schalengemisch wird sukzessiv über mehrere Böden aufgetrennt und die Schalen abgeschieden.

#### 2.4.5 RÖSTEN

Rösten ist eine trockene Hitzebehandlung zwischen 110 und 150 °C, die nicht vorrangig zum Entfeuchten dient, sondern der Aromabildung durch chemische Veränderungen. Die Kakaoröstung ist von der Kakaobohnensorte abhängig. So werden Edelkakaos meist schonender geröstet als herkömmlicher Konsumkakao, um die Aromastoffe nicht zu zerstören. Dabei unterscheiden sich zu einen die Temperaturen und zum anderen die Röststufen, also wie viele stattfinden und mit welcher Intensität die Temperatur erhöht wird. Das Rösten findet vorwiegend von Kakao-„Nibs“ statt, da das Rösten ganzer Bohnen nur unnötige Komplikationen und Gefahren für das Endprodukt nach sich zieht. Während der Röstung wird das Aroma vervollständigt, die Farbe vertieft sich und der Kern wird hart und spröde. Verlust von Wasser und flüchtigen Stoffen z.B. Essigsäure, Staub und organischen Substanzen auf Grund von Zersetzung stehen eng im Zusammenhang mit der Rösttemperatur und der Röstzeit, sowie dem Maschinentyp (KLEINERT, 1957).

Die Röstverluste können 5 – 8 % der Gesamtmasse betragen, wobei ca. 80 % davon Wasser entsprechen. Bei einem Schalenanteil von 5 % mit einem Wassergehalt von etwa 10 % und 5 % in den Kakaonibs entspricht das in der Gesamtheit 5.25 % Wasser. Mit dem angenommenen Wasserverlust von 80 % wird der Wassergehalt der Kakao-„Nibs“ auf etwa 1 % herabgesetzt. Abhängig vom Wassergehalt ist die Zersetzung der organischen Substanz. So lange ausreichend Wasser verdampft, ist die organische Substanz geschützt, denn Wasser absorbiert den Großteil der Wärme, bevor diese an die organische Substanz übertragen wird. Schwanken die Wassergehalte einzelner Chargen beachtlich, sollte(n) Röstzeit und/oder Temperatur angepasst werden. Beim Rösten treten geringe Verluste von reduzierenden Zuckern und freien Aminosäuren auf, die der Maillard-Reaktion zugrunde liegen. Die Menge der flüchtigen Stoffe kann sich geringfügig ändern. Der Gehalt des Kakaokerns an Theobromin und Coffein wird durch die Röstung nicht verändert, doch lassen sich die Methylxanthine nach dem Rösten schwieriger mit Wasser herauslösen. Meist sind die tatsächlichen Temperaturen der Kakaobohnen bei der Röstung geringer als angenommen, so dass keine wesentlichen chemischen Veränderungen bewirkt werden. Nach der Röstung gelangen die Kakaonibs in die Kühlung. Hier wird der Röstprozess gestoppt, indem die Wärme abgeleitet wird und so die Kerntemperatur der Nibs wieder sinkt. Ein nachträgliches Verbrennen kann so ausgeschlossen werden. Im Anschluss folgt die Vermahlung der Kakaobohnen oder Kakaonibs in mehreren Schritten mit Schlagmessermühlen und/oder Kugelmühlen zu Kakaomasse. In einigen Kakaoverarbeitungsabläufen ist eine Nachbehandlung der Kakaomasse erforderlich, jedoch wird das von Fall zu Fall unterschieden. Wenn eine Veredelung stattfinden soll, müssen zwischen der Kakaovermahlung und der Behandlung 24 Stunden liegen.

#### 2.4.6 VEREDELN

Ziele dieser Behandlung sind das Entfeuchten auf unter 1 %, Austreiben von unangenehmen flüchtigen Aromastoffen wie Essigsäure, Carbonylverbindungen und Aminen und eine Keimzahlreduzierung. Dies geschieht durch den sog. „Petzomaten“, einen Dünnschichtverdampfer, der in der nachfolgenden Abbildung 3 schematisch dargestellt wird.

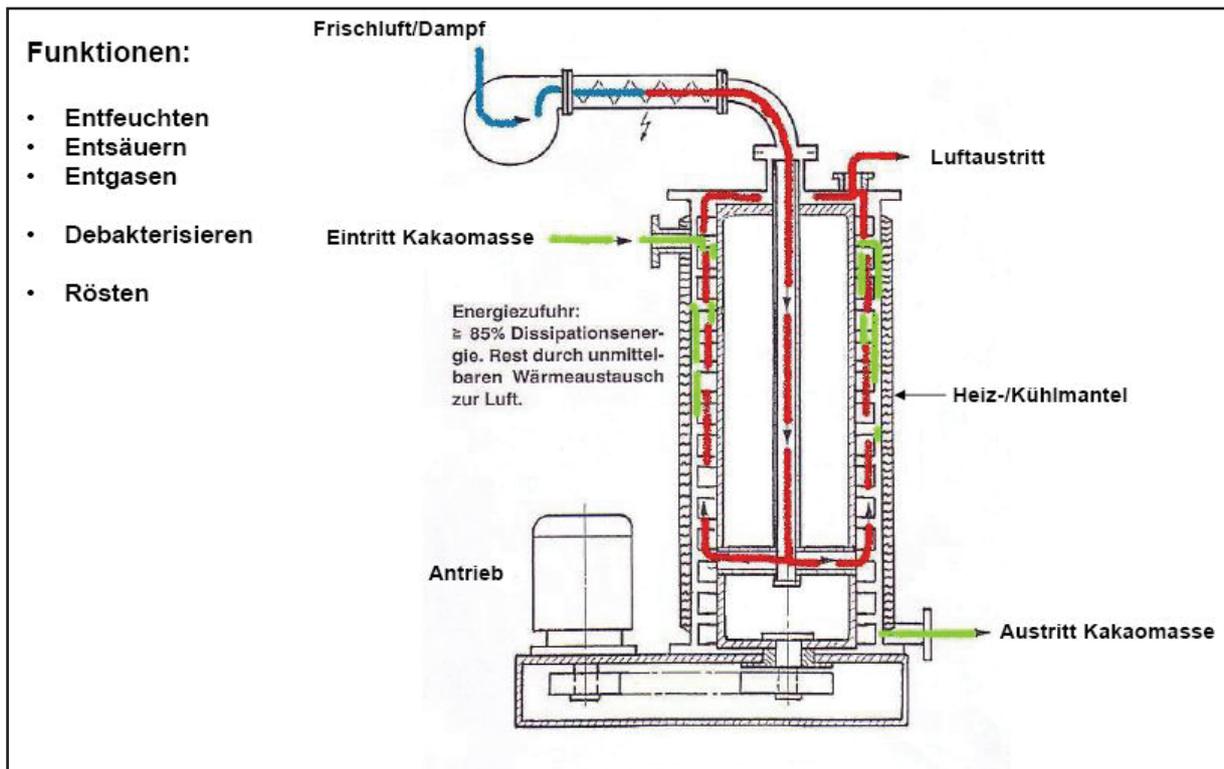


Abb. 3 Dünnschichtverdampfer „Petzomat“ (ROHSE, 2008)

Die Masse wird von oben in eine rotierende Säule gegeben, wodurch sich an den Innenwandungen der Säule ein dünner Film der Kakaomasse bildet. Von Unten strömt Luft entgegen, welche der Kakaomasse Wasser, unerwünschte Gase und flüchtige Säuren entziehen. Man spricht vom entfeuchten, entgasen, entsäuern. Kakaomasse, die zur Herstellung von Vollmilchschokolade gedacht ist, durchläuft drei dieser Säulen, Zartbitter nur eine, damit einige Bitterstoffe im Kakao enthalten bleiben.

Ergebnisse der Veredelung sind die Conchierzeitverkürzung bei Konsumschokolade ohne geschmackliche Einbuße nach Behandlung der Kakaomasse von 24 auf bis zu 8 Stunden. Bei Edelschokolade generell von 24 auf 12 Stunden. Bei gleicher Durchsatzleistung und Temperatur kann der Masse bei der Behandlung unter Vakuum eine größere Wassermenge entzogen werden als bei Heißluftbetrieb unter atmosphärischen Bedingungen. Die durchschnittlichen Feuchtwerte zwischen 1 % und 2 % am Eingang der Anlage betragen am Ende nur noch 0,6 – 1 %. Es kommt zu einer Reduktion der leichtflüchtigen Stoffe auf 15 % des Ausgangswertes. Unterschiedliche Durchsatzleistungen ergeben unterschiedliche Verweilzeiten in der Anlage und damit auch verschiedene Entfeuchtungsgrade. Die Anlagen zur Kakaomassenachbehandlung sind unter der Bezeichnung Petzomat bekannt geworden

und dienen der schonenden Produktbehandlung zur Entfernung von störenden Säuren und Aromen, welche zu Fehlgeschmäckern führen.

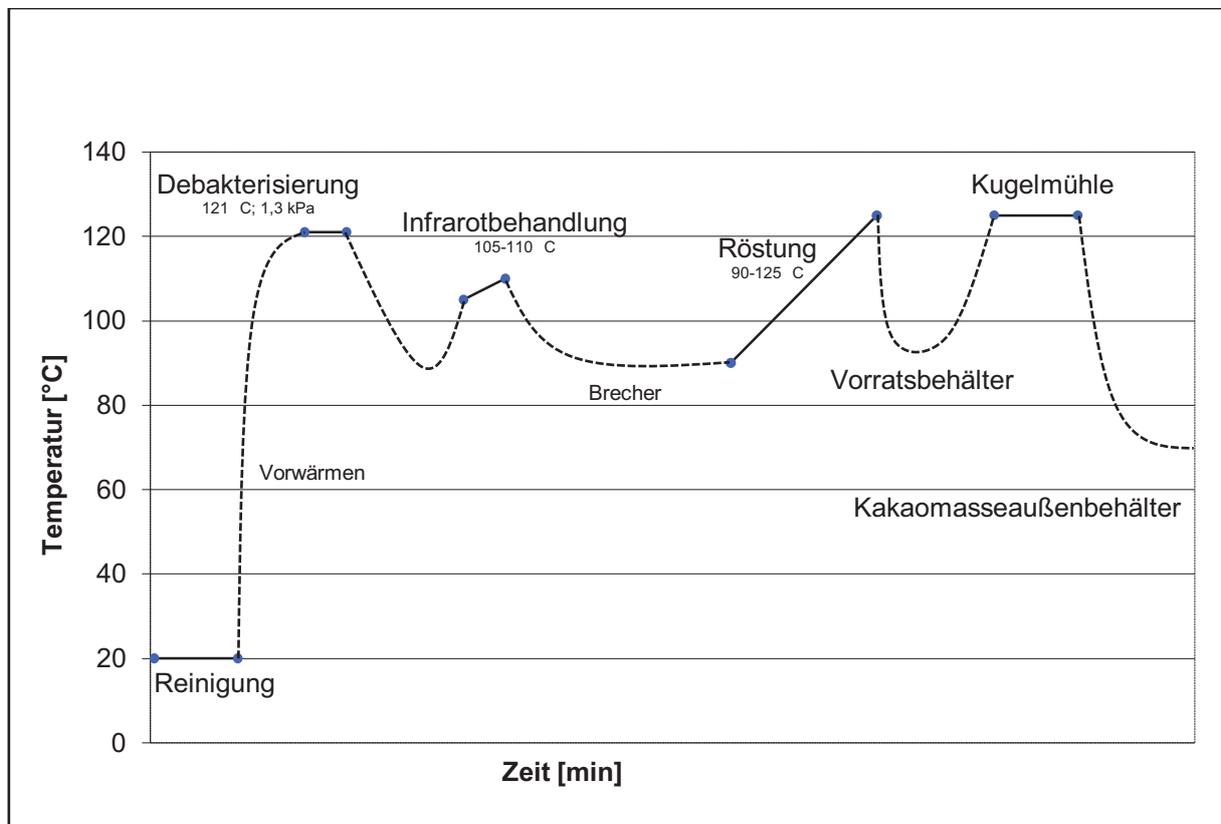


Abb.4 Schematischer Temperaturverlauf einer Kakaoverarbeitung (KV)  
(zusammengetragen von KLEINERT,1957 und FINCKE, 1965)

In Abbildung 4 wird der Temperaturverlauf für die Verarbeitung von Rohkakao zu Kakaomasse über die einzelnen im Vorfeld beschriebenen Prozessschritte gezeigt.

Es beginnt mit der Reinigung bei Umgebungstemperatur über das Vorwärmen hin zur Debakterisierung für ca. 5 Minuten. Dieser Vorgang erfolgt im Batch-Prozess, da die Füllmenge bei weitem nicht für eine Tagesproduktion ausreichend ist. Zwischen der Debakterisierung und der anschließenden Infrarotbehandlung erfolgt eine leichte Abkühlung im Vorlagenbehälter für die IR-Behandlung.

Anschließend, nach kurzer Verweilzeit in einem Zwischenbehälter, werden die noch ganzen Bohnen gebrochen. Die daraus entstehenden Nibs werden in einstufigen- oder mehrstufigen-Verfahren geröstet. Eine letzte starke Beanspruchung erfolgt in der Kugelmühle, die auf Grund ihrer hohen mechanischen Beanspruchung Temperaturen von

125 °C erreichen kann. Die Kakaomasse wird in einem beheizten Tank vorgelagert und steht zur weiteren Verarbeitung fließfähig bereit.

## 2.5 Methylxanthine

Methylxanthine gehören zur Stoffgruppe der Alkaloide, deren Einordnung in die Lebensmittelchemie im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Qualitätsbestimmende Inhaltsstoffe von Nutzpflanzen unterteilen sich in primäre Speicherstoffe (Proteine, Kohlenhydrate, Fette und Öle) und sekundäre Inhaltsstoffe. Die sekundären Inhaltsstoffe unterteilen sich wiederum in phenolische Substanzen, Terpenoide und Isoprenoide, lipophile und stickstoffhaltige Substanzen. Zu den sekundären Inhaltsstoffen zählen auch die **Alkaloide**, die sich in unterschiedliche Alkaloidgruppen unterteilen. Alkaloide sind niedermolekulare Substanzen mit mindestens einem Stickstoffatom in einer heterocyclischen Kohlenstoff-Ringverbindung und reagieren in wässriger Lösung alkalisch. Purine besitzen eine doppelte Kohlenstoffringverbindung mit vier Stickstoffatomen und besitzen eine ähnliche Struktur wie die Alkaloide. Bei der Metabolisierung der Purine im Organismus werden sie zu Harnsäure abgebaut. Im Zwischenschritt werden die Wasserstoffatome an den Stellen 2 und 6 substituiert durch Anlagerung von Sauerstoff, der anstelle einer Einfach- eine Zweifachbindung benötigt. Dies ermöglicht eine Auflösung der Zweifachbindung der Stickstoffatome zu den heterocyclisch gebundenen Kohlenstoffatomen und eine Anlagerung eines organischen Restes. Durch eine Sonderform der Isomerie (Tautomerie), kommt es zur Bildung des Xanthingerüsts. Ausgehend von der Struktur des Xanthins können statt Wasserstoff an den Stickstoffatomen an den Stellen 1,3 und 7 auch andere Reste substituiert werden u.a. auch Methylreste (-CH<sub>3</sub>). Ist das der Fall, sprechen wir von Methylxanthinen, also Derivaten des Xanthins. Die einzelnen Alkaloide haben Trivialnamen, die in der Regel auf -in enden und von Gattungs- bzw. Artnamen einer Pflanze abgeleitet werden (z. B. Nicotiana → Nicotin). Da in einer Pflanze fast immer neben einem Hauptalkaloid eine größere Anzahl von Nebenalkaloiden vorkommt, werden die Bezeichnungen dieser Substanzen meist durch Anhängen von Prä- bzw. Suffixen an den Namen des Hauptalkaloides (z. B. Nicotin, Nornicotin, Nicotyrin) gebildet, wobei N-Dimethylverbindungen fast ausnahmslos als Nor- Verbindungen bezeichnet werden. Die reinen Alkaloide sind meist lipophile, in Wasser wenig lösliche, feste, farblose Substanzen. Sie liegen in der Pflanze aber überwiegend als hydrophile Salze organischer Säuren vor. Zur Isolierung der Alkaloide werden zumeist die Pflanzenteile bzw. wässrig-alkoholische Auszüge davon mit Alkalien behandelt, wodurch die Pflanzenbasen aus ihren Salzen in Freiheit

gesetzt werden, die sich dann mit organischen Lösungsmitteln extrahieren lassen. Zur Auftrennung der extrahierten Alkaloide werden bevorzugt chromatographische Verfahren eingesetzt. Mit Dragendorff-Reagenz (Kalium-Bismutiodid) geben die meisten Alkaloide gelborange bis rot gefärbte Niederschläge. Heute sind bereits etwa 8 000 Alkaloide aus etwa 5 000 Pflanzenarten bekannt, von denen viele auf Grund ihrer pharmakologischen Wirkung in der Human- und Veterinärmedizin eingesetzt werden. Für Lebensmittel haben jedoch praktisch nur die folgenden Alkaloide Bedeutung: Coffein, Theobromin, Theophyllin, Capsaicin, Nicotin, Piperin bzw. Chavicin und mit gewissen Einschränkungen Solanidin. Die **Methylxanthine** Coffein (1,3,7-Trimethylxanthin), Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin) und Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) zählen zu den ältesten Genuss- und Arzneimitteln und kommen natürlicherweise in mehreren Pflanzen vor. Die Kaffeebohne enthält Coffein, Spuren von Theobromin (LEHMANN u. MARTINOD 1967) und in geringen Mengen Theophyllin (ca. 5 mg/kg) (FRANZKE et al., 1968). In Teeblättern lassen sich Theophyllin (ca. 15 mg/kg), Coffein und Theobromin nachweisen. Kakaobohnen enthalten Theobromin (bis zu 3%) und Coffein. Das 3,7-Dimethylxanthin (**Theobromin**) hat genau wie Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin) eine Molmasse von 180,16 und die Summenformel  $C_7H_8N_4O_2$ , somit sind sie Konstitutionsisomere. Theobromin ist eine schwache Base ( $pK_{s1} < 1$ ) und eine schwache Säure ( $pK_{s2} = 10$ ). Ein Gramm Theobromin löst sich in 2000 ml Wasser, in 150 ml kochendem Wasser oder in 2220 ml 95%igem Alkohol. Theobromin ist ein weißes, geruchloses kristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt bei 357°C. (MERCK INDEX, 2001) Theobromin wurde 1842 erstmals von Woskresensky isoliert (ARNAUD, 1984). **Coffein** ist ein 1,3,7-Trimethylxanthin mit der Summenformel  $C_8H_{10}N_4O_2$ . Das Molekulargewicht dieses Purin-Alkaloids beträgt 194,19 g/mol und der Schmelzpunkt liegt bei 298 °C. Es handelt sich um eine geruchlose, weiße Substanz in kristalliner Form, die mit einem  $pK_b$  von 14,15 eine schwache Base darstellt. Bei Raumtemperatur löst sich 1 g Coffein in 46 ml Wasser, in 5,5 ml Chloroform, in 530 ml Ether und in 100 ml Benzol. Die Löslichkeit in Wasser wird durch die Komplexbildung mit beispielsweise alkalischen Benzoaten oder aber Citraten und Salicylaten erhöht. So werden für die Lösung des sauren Coffeincitrats 1 Teil Coffeincitrat und 4 Teile Wasser benötigt (MERCK INDEX, 2001). Eine wässrige Coffeinlösung weist im ultravioletten Licht laut ARNAUD (1987) ein Absorptionsmaximum von 272 Nanometern auf.

### 2.5.1 ANALYSE VON METHYLXANTHINEN

Für die Analyse von Methylxanthinen stehen einige Methoden zur Verfügung. Die bekanntesten Verfahren sind jedoch die Dünnschichtchromatographie, die Kapillaronenelektrophorese und die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC). Mit Hilfe der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (engl. high performance liquid chromatography) wird die Probe zunächst in Lösung gebracht. Diese wird anschließend in die Apparatur eingespritzt und mit einer definierten Flussrate mittels mobiler Phase (Eluent) über die in einer Trennsäule befindliche stationäre Phase transportiert. Hierbei kommt es zu Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase, mobiler Phase und Probe. Prinzip der Trennung ist das Interagieren der gesuchten Moleküle mit dem Fließmittel. Theobromin, Theophyllin und Coffein besitzen ähnliche Strukturen, jedoch reichen kleinste Veränderungen aus, um Unterschiede in der Polarität eines Moleküls zu bewirken, die mit Kettenlänge und Geometrie zusammenhängt. Theobromin ist somit am stärksten polar und Coffein am wenigsten, daher wird Theobromin früher eluiert, weil es bei einem polaren Fließmittel mehr Wechselwirkungen gibt, als bei weniger polaren Molekülen wie Coffein. Die Stoffe werden somit vom Detektor zu unterschiedlichen Zeiten erfasst. Das in der zylindrischen Säule gepackte Trennbett besteht aus gleichmäßigen Partikeln, welche im Allgemeinen Durchmesser von  $< 10 \mu\text{m}$  besitzen. Die Säule, die sich in einem temperierbaren Säulenofen befindet, hat gewöhnlich eine Länge von 3-30 cm und einen Durchmesser von 1-5 mm. Eine Hochdruckpumpe erzeugt den für den Eluenten benötigten Druck, um Flussraten von 0,1-2 mL/ min zu ermöglichen. Bei der isokratischen Arbeitsweise bleiben die Zusammensetzung des Eluenten sowie die Fließmittelstärke während des Trennvorgangs konstant. Mit Hilfe einer Injektionsvorrichtung kann die Probe automatisch injiziert werden. Die im Detektor befindliche Durchflusszelle wird von der mobilen Phase und den darin enthaltenen Probenbestandteilen durchlaufen und eine nachgeschaltete Registriereinheit ermöglicht die Auswertung der Probenzusammensetzung und Stoffkonzentrationen. DAD-Detektoren messen genau wie die UV/VIS-Detektoren eine Lichtabsorption durch die Probe im ultravioletten bzw. visuellen Wellenlängenbereich. Die Wandlung in das elektrische Messsignal erfolgt jedoch nicht durch einzelne Photomesszellen, sondern durch ein Diodenarray (eine Anordnung vieler einzelner Photodioden; 512 bis 1024 Dioden), das es gestattet, der Zahl der Dioden entsprechend die Anzahl verschiedener Wellenlängen gleichzeitig zu erfassen. Der Detektor bietet also die Möglichkeit von jedem Peak im

Chromatogramm das gesamte UV/VIS-Spektrum aufzunehmen (und eventuell die Verbindung zu identifizieren).

### 3 MATERIAL UND METHODEN

#### 3.1 Verwendete Materialien

##### 3.1.1 CHEMIKALIEN

Seesand, gereinigt und geglüht, zur Analyse

Hydranal- Composite 5 (Riedel- de Haen)

Methanol, zur Analyse

Formamid, zur Analyse

Chloroform, zur Analyse

Hydranal- Water Standard 10.0 (Riedel-de Haen)

Salzsäure: 25 %ig

destilliertes Wasser

Petroleumbenzin

Eluent A: 75% (Bidest)

Eluent B: 25% (Methanol)

##### 3.1.2 GERÄTE

Aluminiumschalen

Glasstäbe

Exsikkator beschickt mit Blaugel

Trockenschrank

automatische Karl- Fischer- Titriereinrichtung von Metrohm

Wasserbad (50°C)

Becherglas

Pasteurpipetten (2 ml)

Analysenwaage ( $\pm 0,01$  mg)

500 ml Bechergläser

Siedesteine

Uhrengläser

Spritzflasche

Indikatorpapier

HPLC-System Series 1100 der Fa. Agilent mit Säulenofen und DAD-Dektor

Säule: Fa. Phenomenex Gemini-NX 3µm C18 110A 150 x 4,6 mm

Hewlett Packard 2 ml Vials

Braun Einmalspritzen 2 ml

Sartorius Minisart-Einmalfilter (0,20 µm Porengröße)

Huhtamaki Probenbecher mit Deckel

WTC Binder- Trockenschrank (max. 300 °C)

Schott- Glasgeräte

GFL Therme zur Destillation

Schott-Cerankochplatte

Whatmann-Extraktionshülsen

Rettberg-Extraktionszylinder

Braun-Zellstofftücher

Krupps Küchenmaschine („Speedy“)

### 3.1.3 PROBEN

#### Muster

- Ghana (1, 2, 3)
- Elfenbeinküste (1, 2, 3, 96er)
- Ecuador (1, 2, 3)
- Madagaskar (1, 2)
- Java (1, 2)
- Togo (1)
- Venezuela (1)
- Nigeria (81er)

#### Proben der Kakaoverarbeitung

Kakao	Verarbeitungsschritte					
	Rohbohne	Brecher	Röster	Kühler	Kugelmühle	Petzomat
Edel Dunkel	o	o	o	x	x	o
Konsum	o	o	o	x	x	x
Edel Hell	o	o	o	o	o	x

o = Probenziehung erfolgt

x = Probenziehung nicht erfolgt

Edel Dunkel- und Konsum-Kakao setzen sich aus jeweils 2 Kakaochargen zusammen, die für einige im Vorfeld zerkleinert und gemischt wurden. Der Zugang zu den Chargen von Edel Hell ist nicht möglich, da diese bereits gemischt angeliefert wurde im Verhältnis von 70 : 30 (Madagaskar:Java). Bei Edel Hell und Edel Dunkel handelt es sich um Edelkakaos.

## **3.2 Methoden**

### 3.2.1 BESTIMMUNG DER 100 G-BOHNENANZAHL

Die 100 g Bohnenanzahl wird wie folgt bestimmt: Nach sorgfältigem Durchmischen der Proben werden dreimal eine 100 g-Probe ( $\pm 0,5$  g) nacheinander ohne Zurücklegen gezogen, und die Anzahl der in den Bechern enthaltenen Kakaobohnen bestimmt. Zerbrochene Kakaobohnen, sowie Zwillings- und Drillingsbohnen werden aussortiert. Anschließend wird der Becher wieder auf 100 g aufgefüllt, in dem blind Kakaobohnen gezogen werden, um das Sollgewicht zu erreichen. Da Kakaobohnen im Durchschnitt mehr als 1 g pro Kakaobohne wiegen, sind in den Bechern weniger als 100 Kakaobohnen vorhanden.

### 3.2.2 BESTIMMUNG DES 100-BOHNEN-GEWICHTS

Zur Bestimmung des 100-Bohnengewichts werden die 3 Becher zur Bestimmung der 100 g Bohnenanzahl mit der Differenz zu 100 Kakaobohnen entsprechend aufgefüllt und gewogen.

### 3.2.3 CHARAKTERISIERUNG VON HÖHE, LÄNGE UND BREITE

Von 300 Kakaobohnen werden Höhe, Länge, Breite und Masse der ganzen Bohne mit Schale und Keimwurzel bestimmt. Hierzu wurden ein Messschieber mit LC-Anzeige und eine Sartorius-Waage (0,01 g genau) verwendet. Aus dem Produkt der Höhe, Länge und Breite lässt sich das Quadervolumen der Kakaobohnen berechnen. Das Quadervolumen ( $\text{cm}^3$ ) entspricht nicht dem tatsächlichen Volumen der Kakaobohnen, weil die Form der Kakaobohnen sehr variabel ist. Jedoch sind alle anderen Berechnungen, die zu einem kleineren realeren Volumen führen, lediglich mit einem Faktor versehen.

### 3.2.4 CHARAKTERISIERUNG DER MASSE

Die Masse kann unmittelbar gemessen werden und geht nicht als Ergebnis einer Berechnung aus mehreren Messungen hervor. Die Masse wird mit einer Waage auf 0,01 g genau bestimmt. Für die Werte der Masse werden -ähnlich der Methode der FGCCI (cacao atlas)-Histogramme erstellt. Die Einteilung in Gewichtsklassen erfolgt dabei abhängig von der Probengröße, so dass Intervalle gewählt werden die erfahrungsgemäß eine ausreichend große Anzahl Proben bieten. So kommt es zu folgenden Gewichtsklassen: <0,4; 0,4 – 0,8; 0,8 – 1,1; 1,1 – 1,3; 1,3 – 1,6; 1,6 - 1,9; >1,9 g/ Bohne. Die entnommenen Gewichtsklassen, zur Untersuchung des Sachverhalts, werden als Klein (0,4 bis <0,8), Mittel (1,1 bis <1,3) und Groß (1,6 bis <1,9) bezeichnet. Sie besitzen unterschiedliche Intervallgrößen, welche mit unterschiedlichen Häufigkeiten in den Größenklassen zu erklären sind.

### 3.2.5 SCHNITTTEST

Nach der Sortierung der Kakaobohnen nach Provenienz, Charge und Gewichtsklasse erfolgt der „cut test“. An dieser Stelle erfolgt das Aussortieren von schadhaften Kakaobohnen. Schadhaft sind sie, wenn sie durch Insekten befallen wurden, schimmelig, schiefrig oder violett, halb-violett, braun, leicht braun oder weiß verfärbt sind im Innern. Die Kakaobohnen werden in den Schneider eingelegt und der Länge nach aufgeschnitten. Nun kann man Samen von Schale und Keimwurzel trennen. Schale und Keimwurzel können gewogen werden, um den Schalenanteil der Kakaobohnen zu bestimmen.

### 3.2.6 PROBENVORBEREITUNG

Die folgend beschriebene Probenvorbereitung dient der optimalen Zerkleinerung der Kakaobohnen in Hinblick auf die chemische Analyse (Methoden 3.2.7 – 3.2.10). Für die Probenvorbereitung, der von den Kakaoschalen getrennten Bohnen für die chemischen Untersuchungen, findet sich eine Vorschrift in der amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB L44.00-2 „Vorbereitung von Schokolade und Schokoladenwaren zur chemischen Untersuchung“. Die Probenvorbereitung beschreibt die Zerkleinerung zum Zweck der Homogenisierung der Kakaobestandteile und deren Aufbewahrung. Nach dem Schnitttest werden Bohne und Schale voneinander getrennt. Die Bohnen werden ihrer Masse, Charge und Provenienz nach in unterschiedliche Probenbecher mit Deckel gesondert. Die Zerkleinerung erfolgt zunächst mit dem Mörser mit Pistill. Diese

Methode erweist sich als zeitaufwendig, kraftaufwendig und ungenau, da keine homogene Teilchengröße erreicht wird. Teilweise besteht das Zerkleinerungsergebnis aus Staubbestandteilen und Teilen größer 1 mm, die mit bloßem Kraftaufwand nicht zu zerstören sind. Im nächsten Schritt wurde eine handelsübliche Siemens Kaffeemühle verwendet. Die Kaffeemühle kann nur eine sehr kleine Menge Kakaobohnen aufnehmen, ähnlich wie der Mörser und ist somit ebenfalls zeitaufwendig. Es kommt erschwerend hinzu das die Kaffeemühle zu viel mechanische Energie in das Zerkleinerungsgut einträgt, so dass es nicht nur gemahlen wird sondern aufgeschmolzen. Da es sein kann, dass die Parameter beeinflusst werden, die es zu untersuchen gilt, wird diese Methode verworfen. Letzten Endes kommt ein „Krupps Speedy“ mit Doppelscherkopf zum Einsatz. Dieser besitzt ein größeres Volumen zur Probenzerkleinerung und schneidet das Zerkleinerungsgut, wobei die Zerkleinerung in der Kaffeemühle durch Schlag und Prall geschieht. Für die Zerkleinerung sind Schnittzeiten von drei mal 15 Sekunden empfehlenswert. Zwischen den Läufen sollte das Schneidewerkzeug zum stehen kommen. Bei aufeinanderfolgender Zerkleinerung von mehreren Chargen oder Gewichtsklassen sollten nach 300 g Probe eine viertelstündige Pause eingeschoben werden, da sich das Gerät sonst zu stark erwärmt und negativen Einfluss auf die Teilchengröße hat. Die Teilchengröße der zerkleinerten Probe liegt nach diesem Vorgehen unter 1 mm. Die zerkleinerten Proben werden in die Probenbehälter eingefüllt, beschriftet und anschließend auf Dichtigkeit überprüft. Die Dichtigkeitsprüfung erfolgt mit einfachem Zusammendrücken des Bechers, sofern der Deckel ausbeult und nicht nachgibt wird dieser als dicht empfunden. Die Proben werden bei Raumtemperatur gelagert, d.h.  $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ .

### 3.2.7 GRAVIMETRISCHE WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Für massive Schokolade gibt es die Bestimmung des Trockenmassegehaltes laut §64 LFGB L44.00-3, jedoch kommen Wägegläser mit Verschluss zum Einsatz und die Berechnung erfolgt für die Trockenmasse und nicht für den Wasseranteil, wobei es nur eine Umstellung der Berechnungsformel erfordert. Die folgende Beschreibung dient der Wassergehaltsbestimmung für Schokoladen- und Zuckerwaren.

Zuerst wird die Aluminiumschale mit Seesand (ca.70 g) und einem Glasstab 2h bei  $105\text{ °C}$  (Einstellung im Trockenschrank) getrocknet. Nachdem die Schale im Exsikkator etwa 1h abgekühlt ist, wird diese gewogen. Danach erfolgt das einwiegen der Probe in die Schale,

etwa 2 g auf 0,01 mg genau. Nach kurzem Anschmelzen der Probe im Trockenschrank bei 60 °C wird diese vorsichtig mit dem Glasstab im Seesand verrührt und für 4h im Trockenschrank bei 105 °C und atmosphärischem Druck getrocknet. Danach erfolgt das Abkühlen im Exsikkator für 1h und das anschließende Rückwiegen. Es folgt erneut eine Trocknung der Probe für ½ Stunde mit anschließendem Abkühlen und Rückwiegen bis zur Massenkonstanz. Die Massenkonstanz wird erreicht, wenn zwei aufeinanderfolgende Wägungen eine Differenz im Wassergehalt < 2 mg aufweisen.

Der Wassergehalt in g/100 g errechnet sich dann wie Folgt:

$$w = \left( 1 - \frac{m_{s2} - m_{s1}}{m_p} \right) * 100$$

$m_{s1}$  = Masse der Aluminiumschale mit Glasstab und Seesand getrocknet

$m_{s2}$  = Masse der Aluminiumschale mit Glasstab, Seesand und Probe getrocknet

$m_p$  = Einwaage der Probe

Bei dieser Methode wird eine 2-fache Bestimmung vorgenommen. Die Ergebnisse der beiden Berechnungen dürfen nicht weiter als 0,25 g/100 g auseinander liegen, sonst muss der Wassergehalt erneut bestimmt werden. Die Vergleichbarkeit der offiziellen Methode nach §64 LFGB L44.00-3 beträgt 0,144 g/100 g und die Standardabweichung demzufolge  $\pm 0,051$  g/100 g. Damit ein Unterschied zwischen 2 unabhängig ermittelten Wassergehalten besteht, welcher zu 99,7 % signifikant ist, müssen jeweils 3 Standardabweichungen vom oberen Wert subtrahiert und beim unteren Wert addiert werden. Ist dann keine Überschneidung der Ergebnisse vorhanden kann man von einem signifikanten Unterschied sprechen. Auf Grund mangelnden Vertrauens zu einigen Ergebnissen die mit dieser Methode erzeugt wurden, ist eine leicht abgewandelte Methode zum Einsatz gekommen, die ebenfalls der Qualitätssicherung entspricht, aber eigens für Kakaobohnen entwickelt wurde. Hierbei wurde die Probeneinwaage auf 1 g reduziert und die Dauer der Trocknungszeit im Trockenschrank auf 6 h erhöht.

### 3.2.8 WASSERGEHALTSBESTIMMUNG NACH KARL FISCHER

Die Gegebenheit, das Kakao leicht flüchtige Stoffe enthält, führt zur Annahme, dass diese bei der gravimetrischen Wassergehaltsbestimmung mit eingeflossen sind und die Wassergehalte erhöhen. Um diese Vermutung zu erkunden wurde die Karl Fischer-Titration genutzt.

Die nachfolgende Methodenbeschreibung ist der Bestimmung des Wassergehaltes nach dem Karl Fischer Verfahren für Röstkaffee nach §64 LFGB L46.02-1 nachempfunden.

Die Probenvorbereitung entspricht hier der erläuterten Probenvorbereitung mittels Speedy. Es wurde anschließend mit dem Mörser mit Pistill kleinstvermahlen, so dass für die Titration möglichst kleine Partikel zur Verfügung stehen. Es handelt sich hierbei um eine 3-fache Bestimmung. Nach jeder Probenziehung von ca. 3 g  $\pm$ 1 mg wird der Probenbeutel erneut vakuumverpackt. Die Bestimmung des Wassergehaltes nach der Karl-Fischer-Methode umfasst alle Substanzen, die wie Wasser mit der Karl-Fischer-Lösung reagieren. In das Titriergefäß wird soviel Methanol (Wassergehalt max. 0,01 %) hinzu dosiert, ca. 50 ml im 100 ml Rundkolben, bis die Messelektrode mit bedeckt ist. Um das Lösungsvermögen des Kakaos zu erhöhen, werden ca. 25 ml Formamid hinzu geführt. Es ist darauf zu achten, dass der Methanolgehalt mindestens 50 % beträgt. Die Messzelle wird sofort verschlossen um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Mit der Hydranal- Composite- Lösung wird die Messzelle zunächst trocken titriert. Das Gerät ist betriebsbereit, wenn die Drift stabil ist und alles freie Wasser entfernt wurde. Mittels Pasteurpipette werden ca. 1 g der auf 45-50 °C erwärmten und homogenisierten Proben in die Messzelle überführt. Die genaue Einwaage wird über Differenzwägung ermittelt und in den Prozessor eingegeben. Zunächst erfolgt für 30 min, bei hoher Rührerdrehzahl ein Homogenisieren und Auflösen der Probe. Nach Bestätigung der Einwaage erfolgt die Titration der Composite-Lösung bis ein stabiler Endwert bzw. kein freies Wasser in der Probe mehr vorhanden ist. Es erfolgt eine amperometrische Titration des Iod-Überschusses. Der Wassergehalt wird durch den Prozessor der Karl-Fischer-Einrichtung sofort errechnet. Beim Einfahren des Gerätes ist es notwendig einen Blindwert vorher zu bestimmen, jedoch ist das Gerät im ständigen Gebrauch, wodurch dieser Schritt entfällt bzw. nicht selbst durchgeführt werden muss.

Die Vergleichbarkeit dieser Methode entspricht 0,25 g/100 g. Die Standardabweichung beträgt  $\pm$ 0,089 g/100 g. Bei einem höchstsignifikanten Unterschied muss also eine Differenz von mehr als 0,27 g/100 g gegeben sein.

### 3.2.9 FETTGEHALTBESTIMMUNG NACH WEIBULL STOLDT

Hierbei handelt es sich um die Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Zuckerwaren und Schokoladen nach Weibull-Stoldt laut QS-Handbuch, welche stark an die offizielle Methode von §64 LFGB L44.00-4 „Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Schokolade“ anlehnt. Zunächst erfolgt ein Säureaufschluss der Probe. In einem 500 ml Becherglas werden 2-4 g ( $\pm 0,1$  mg), zerkleinerter und homogener Kakao eingewogen. Durch Zugabe von ca. 40 ml kochenden destillierten Wassers wird die Probe unter Rühren auf einer Heizplatte gelöst. Um einen Siedeverzug zu vermeiden werden Siedesteinchen in die Probe gegeben. Danach werden 50 ml Salzsäure (25 %ig) zur Probe hinzu dosiert und das Ganze für 15 min, unter Sieden, aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Probe wird mit heißem Wasser verdünnt und mittels Glasstab in den Filter überführt. Das Spülen der Filter wird solange fortgesetzt bis der obere Rand des Filters pH-neutral ist. Der gespülte, säurefreie Filter wird wieder in das Becherglas überführt und bei 75 °C, über Nacht, im Trockenschrank getrocknet. Die getrockneten Filter, mit den gesamten Fettbestandteilen, werden mit Zellstoff umhüllt und vorsichtig in die Extraktionshülse gestopft. Die gefüllte Extraktionshülse wird zusammen mit ca. 200 ml Petroleumbenzin in die Extraktionsapparatur gegeben. Für ca. 4 Stunden, bei siedendem Petroleumbenzin, wird das Fett aus der Extraktionshülse extrahiert. Nach ca. 30 Umläufen wird das Petroleumbenzin ab destilliert, bis kein Schäumen des im Rundkolben enthaltenden Fettes festzustellen ist. Die Kolben werden im Anschluss bei 103 °C, in liegender Stellung, im Trockenschrank vom restlichen Petroleumbenzin und anhaftender Luftfeuchtigkeit befreit. Die Differenzwägung wird nach Abkühlen der Kolben, im Exsikkator, durchgeführt. Die Trocknung findet bis zur Massekonstanz statt. Folgende Formel dient zu Berechnung des Gesamtfettgehaltes nach Weibull Stoldt:

$$\text{Gesamtfett} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_0}$$

$m_0$  = Einwaage in g

$m_1$  = leerer Kolben mit Siedesteinchen, getrocknet, in g

$m_2$  = Kolben nach der Extraktion, getrocknet, in g

Die Zuverlässigkeit der Methode bei der Vergleichbarkeit (R) beträgt  $R = 0,338$  g/100 g. Bei einer Wahrscheinlichkeit eines zufällig entstandenen Unterschieds unter 0,3 % beträgt der Abstand zweier Werte mindestens 0,36 g/100 g bei einer Standardabweichung von  $\pm 0,120$  g/100 g.

### 3.2.10 CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON METHYLXANTHINEN (HPLC)

Nach §64 LFGB L45.00-1 wird die Bestimmung von Theobromin und Coffein in Kakao nach der amtlichen Methode L18.00-16 „Bestimmung von Theobromin und Coffein in Feinen Backwaren“ durchgeführt. Die Methode der QS des Süßwarenunternehmens lehnt sich stark an diese an. Desweiteren wurden im Rahmen der Arbeit Proben an das Institut für Qualitätsförderung (IQ. Köln) geschickt die mit derselben Methode wie die QS arbeiten. Diese wird als PV 06.2.001.1 Bestimmung von Methylxanthinen in Kakaoerzeugnissen und Backwaren in der IQ. Köln bezeichnet.

Zur Probenaufbereitung werden 1 g zerkleinerte, homogenisierte Kakaobohnen in einen 100-ml-Messkolben eingewogen und mit ca. 40 ml Aqua Bidest 20 min auf einer Kochplatte (ca. 125 °C) bei einer Temperatur von 90 °C (nicht siedend) extrahiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Carrez-Klärung mit je 2,5 ml (ohne 0,1 M Natronlauge). Anschließend wird der Messkolben bis zur Markierung mit Aqua Bidest aufgefüllt. Von den Lösungen werden 1:1 Verdünnungen mit Aqua Bidest angefertigt. Mit einer Spritze werden 2,5 ml der Verdünnung entnommen und durch einen Einmalfilter (Spritzenaufsatz) in Vials abgefüllt. Diese können dann in den Probengeber der HPLC eingesetzt werden. Im Vorfeld erfolgt eine lineare 6-Punkt-Calibration mit externem Standard von Coffein und Theobromin. Es werden 20 µl der Probe eingespritzt, bei einer Ofentemperatur von 30 °C und mit einem Fluss von 1 ml/min (isokratisch). Die Detektion erfolgt mit einem DA-Detektor über eine Absorption bei 273 nm.

Die Vergleichbarkeit beträgt  $\pm 0,011$  g/100 g, jedoch kommt ein Fehlerindikator von 3 % zur Anwendung.

### 3.2.11 AUSWERTUNG VON MESSERGEBNISSEN

Um die Reproduzierbarkeit von Messungen zu veranschaulichen, wird die Standardabweichung ermittelt. In den nachfolgenden Ergebnissen wird sie z. B. berechnet, um die reale Streubreite aus mehreren Messungen zu vergleichen. Die Standardabweichung ist ein Maß dafür, wie weit die Daten einer Messreihe um den Mittelwert streuen. Sie wird mit der nachfolgenden Formel beschrieben.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{s^2}$$

$s^2$  = Standardabweichung

$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$  = Summe der gemessenen Werte

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

n = Anzahl der gemessenen Werte

Neben der Standardabweichung spielt auch der arithmetische Mittelwert für die Datenanalyse dieser Arbeit eine Rolle. Dabei gilt:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n x_i$$

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

$\sum_{i=1}^n x_i$  = Summe der gemessenen Werte

n = Anzahl der gemessenen Werte.

## 4 ERGEBNISSE

Der folgende Teil dient der Präsentation aller für die Diskussion essentiellen Messergebnisse die durch die Analysen produziert wurden.

### 4.1 100 g-Bohnenanzahl und 100-Bohnen-Gewicht

Tab. 1 100 g-Bohnenanzahl und 100-Bohnen-Gewicht

Kakaosorte	Mittelwert 100 g- Bohnen- anzahl	Mittelwert 100-Bohnen- Gewicht	Mittelwert der Kakaobohnen- gewichte	Standard- abweichung
Ghana 1	97	112,7 g	1,1	0,30
Ghana 2	86	137,4 g	1,4	0,37
Ghana 3	97	114,9 g	1,1	0,30
Elfenbeinküste 1	99	109,7 g	1,1	0,27
Elfenbeinküste 2	100	111,4 g	1,1	0,28
Elfenbeinküste 3	95	110,3 g	1,0	0,31
Elfenbeinküste 96er	114	104,7 g	1,0	0,26
Togo 1	91	112,5 g	1,1	0,33
Nigeria 81er	99	108,8 g	1,1	0,26
Ecuador 1	93	116,5 g	1,2	0,28
Ecuador 2	90	127,7 g	1,3	0,35
Java 1	94	109,7 g	1,1	0,30
Java 2	83	120,4 g	1,2	0,27
Madagaskar 1	85	126,2 g	1,3	0,32
Madagaskar 2	90	108,7 g	1,1	0,34
Venezuela 1	94	115,6 g	1,2	0,30

Die Tabelle zeigt die Mittelwerte der 3 fach-Bestimmungen. Die Werte der 100 g-Bohnenanzahl schwanken ca.  $\pm 10$  Bohnen um 90. Eine Ausnahme ist die 100 g-Bohnenanzahl der Kakaosorte Elfenbeinküste aus dem Jahr 1996. Im Mittel übersteigen die 100 g-Bohnenanzahl die 100-Bohnen-grenze. Somit sind die Bohnen im Durchschnitt leichter als 1,0 Gramm. Im Vergleich der Werte der Konsumkakaos im oberen Teil mit denen der Edelkakaos im unteren Teil sind diese um 5 Bohnen größer im Durchschnitt. Der vermeintliche

Ausreißer (Elfenbeinküste 96er) wurde ausgelassen in der Berechnung. Das heißt die Kakaobohnen der Edelkakaos haben eine höhere Masse als die der Konsumkakaos. Diese Aussage lässt sich stützen, wenn man denselben Vergleich mit den Mittelwerten des 100-Bohnen-Gewichtes anstellt. Der Unterschied beträgt etwa 4 Gramm, was umgerechnet (1 Kakaobohne = 1 g) etwa 4 Kakaobohnen sind. Gleiches lässt sich Schlussfolgern, wenn man die Mittelwerte vergleicht. Die Standardabweichungen sind alle nahezu identisch und schwanken um 0,3.

Starke Unterschiede tauchen im Vergleich von Mustern gleicher Provenienz auf. So bei der Provenienz Ghana zu sehen. Ghana 1 und Ghana 3 unterscheiden sich in allen Werten kaum voneinander, wohingegen Ghana 2 wesentlich schwerer ist. Dieser Unterschied zu Ghana 1 wird auch aus den Masse-Volumen Diagrammen der beiden Muster deutlich (Abbildung...).

#### 4.2 Charakterisierung von Höhe, Länge und Breite

Der Zusammenhang zwischen Masse und Volumen (Größe) dargestellt. In den folgenden 2 Diagrammen sind jeweils 300 voneinander unabhängige Punkte die für die Werte der Kakaobohnen stehen dargestellt.

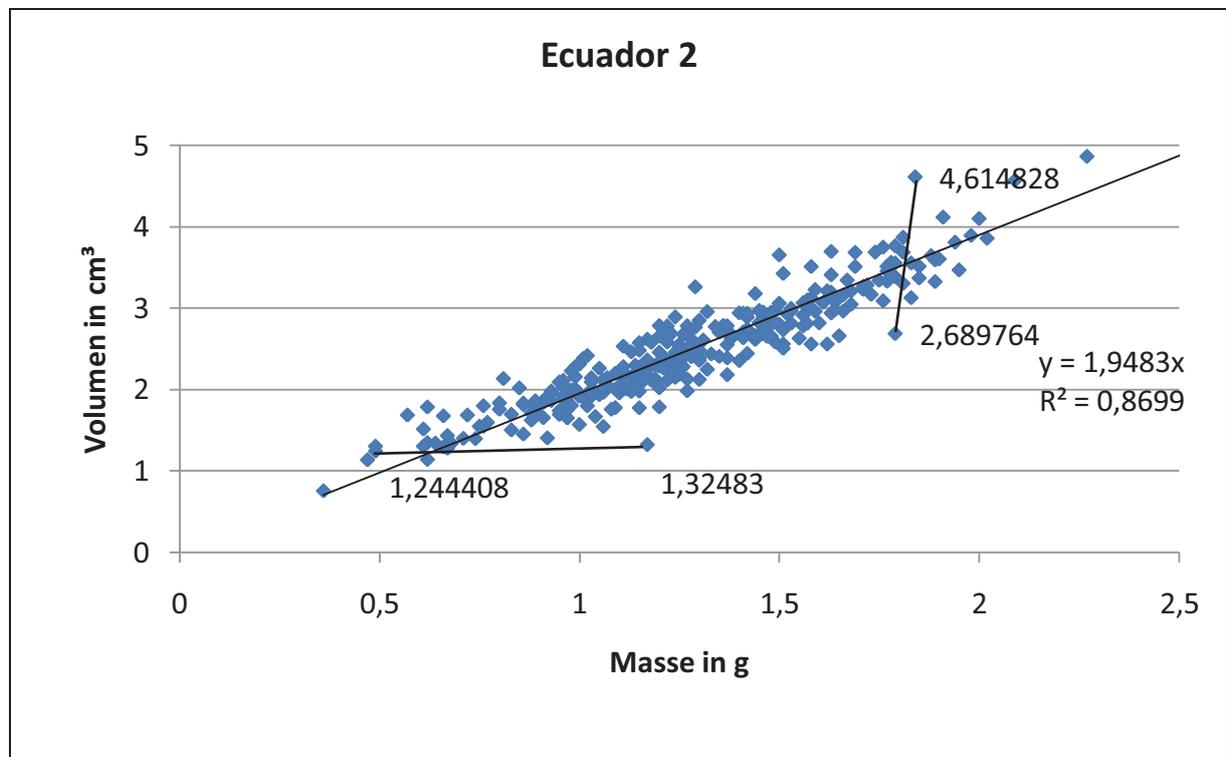


Abb. 5 Masse -Volumen Diagramm von Ecuador 2

Aus der vorliegenden Abbildung wird ersichtlich, dass sich die Punkte auf einer Linie konzentrieren. Je größer die Masse ist, desto größer ist das Volumen. Das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) ist mit 0,8699 das Höchste bei allen gemessenen Kakaochargen und liegt unter 0,9. Das Bestimmtheitsmaß drückt die Qualität der linearen Regression aus, wobei „0“ für keinen und „1“ für einen perfekten linearen Zusammenhang stehen. Ab  $R^2 = 0,95$  kann man von einem sehr guten linearen Zusammenhang sprechen. Dieser ist hier nicht gegeben, womit eine Einteilung der Kakaobohnen in Größenklassen kein Sinn macht. Die Ausreißerproblematik spielt hier keine Rolle, da alle Kakaobohnen erfasst werden müssen. Repräsentativ für die starke Streuung wurden 2 Punktepaare im Diagramm ausgewählt, die jeweils mit einer Linie verbunden sind. Zum einen ist dadurch ersichtlich, dass bei annähernd gleichem Volumen eine Massedifferenz von ca. 0,7 g auftreten kann (horizontal). Zum anderen tritt ein Volumenanstieg auf, welcher in der vertikalen Verschiebung annähernd gleicher Masse rund 75 % beträgt. Daraus wird deutlich, dass eine Einteilung in Größenklassen, auf Grund starker Überschneidungen der Volumina schwierig ist.

In der nachfolgenden Abbildung stellt sich die Problematik noch offensichtlicher dar.

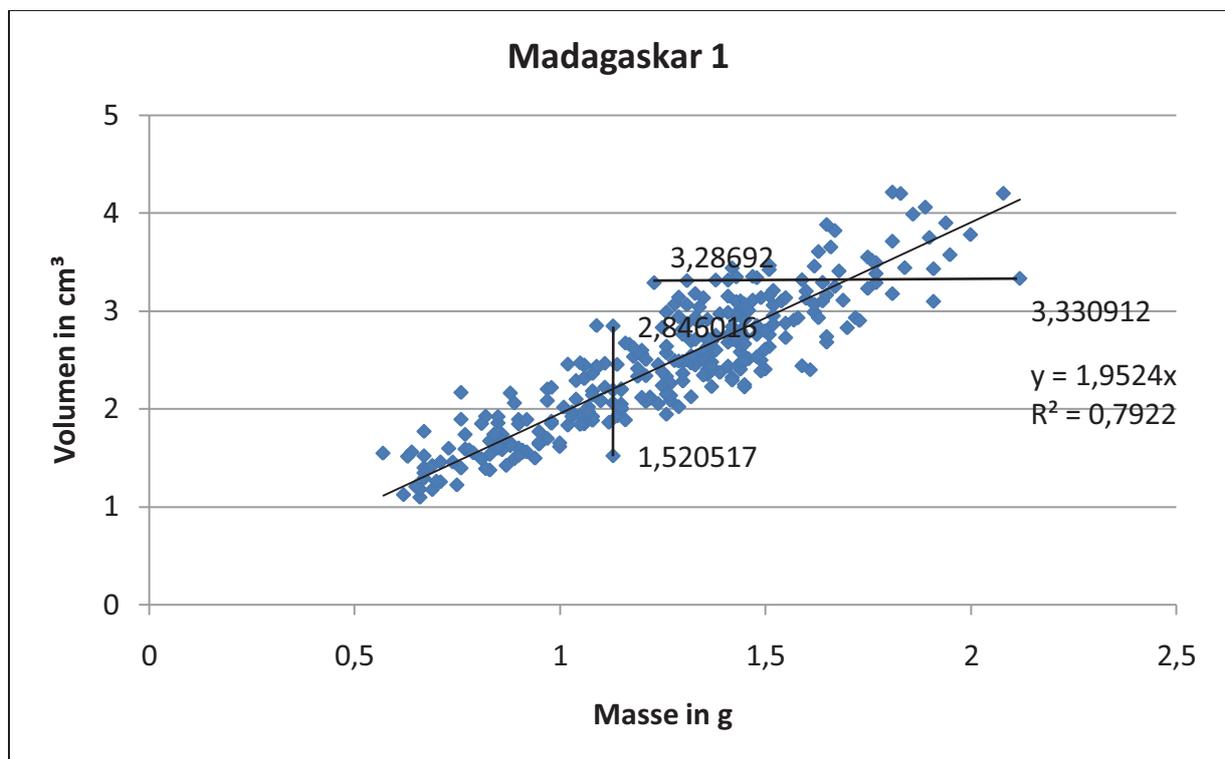


Abb. 6 Masse -Volumen Diagramm von Madagaskar 1

Das Volumen ist bei gleicher Masse fast doppelt so hoch. Bei Volumenkonstanz beträgt die Massedifferenz fast 1 g. Das Bestimmtheitsmaß ist hier noch geringer ( $< 0,8$ ) als bei den Kakaobohnen von Ecuador 2.

Anderen Kakaos liegen im Bestimmtheitsmaß zwischen den beiden hier als Beispiel angeführten Kakaos und lassen sich demnach auch nicht in Größenklassen einteilen.

Der Versuch eine Größeneinteilung vorzunehmen, erweist sich als gescheitert. Die Konsequenz daraus ist, dass die Einteilung der Kakaobohnen nach Masse erfolgt.

### 4.3 Charakterisierung der Masse

In der folgenden Beispielabbildung wird die Gewichtsverteilung der Kakaobohnen eines Musters anhand von Balken in definierten Intervallen gezeigt. Dabei werden die Häufigkeiten anhand der Balkenlänge dargestellt.

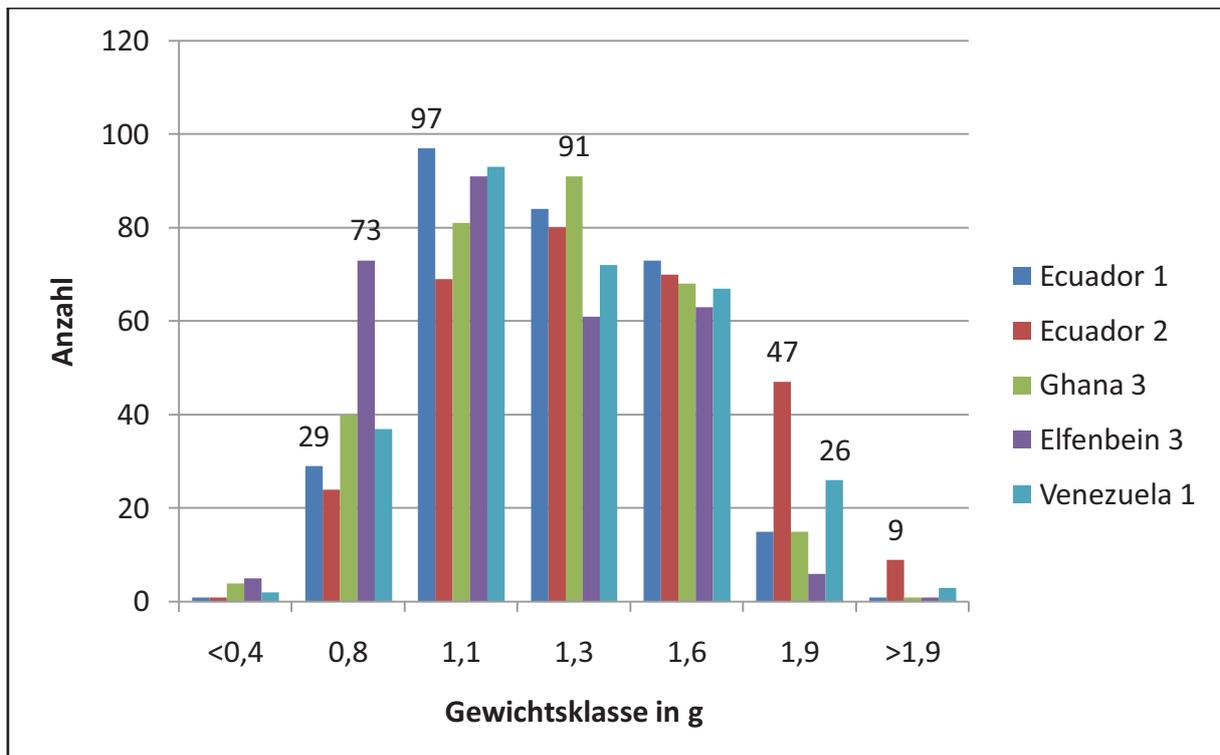


Abb. 7 Histogramm Edel- und Konsumkakaos

Im Histogramm sind die Häufigkeiten zur Mitte hin ansteigend, wobei der Mittelpunkt in einem relativ weiten Übergangsbereich den Wendepunkt darstellt. Zum letzten Intervall senken sich die Balken wieder ab. Nicht hieraus geht hervor wie die Häufigkeiten zu Stande kommen, d.h. welche Verteilung innerhalb eines Intervalls vorliegt. Alle 5 Kakaos sind in den 7 Gewichtsklassen vertreten. Ecuador 1 und Elfenbein 3 besitzen eine große Ansammlung

von Werten in den kleineren Gewichtsklassen. Hingegen weisen Ecuador 2 und Venezuela 1 eine gegensätzliche Verteilung auf. Auf Grund der Histogramme ist folglich nicht auszumachen, ob es sich um Edelkakao oder Konsumkakao handelt. Dafür sind Unterschiede innerhalb einer Provenienz zu groß, wie anhand von Ecuador 1 u. 2 deutlich wird. Dem entsprechend können Histogramme der anderen Provenienzen in Tabellenform dem Anhang (Tab. 10) entnommen werden.

#### 4.4 Schnittest

Im Schnittest ergeben sich optische Unterschiede zwischen den einzelnen Kakaosorten die nicht weiter festgehalten wurden. Beim Aussortieren nicht vollständig fermentierter Kakaobohnen fällt auf, dass die Probenmenge nicht ausreichend ist, um genug schadhafte Kakaobohnen untersuchen zu können. In einigen Fällen wurde jedoch versucht Unterschiede zu „normalen“ Bohnen herauszufinden. Diese Ergebnisse sind keinesfalls repräsentativ, wodurch sie keine Beachtung bekommen. Sie sind vereinzelt in den Tabellen im Anhang zu finden.

Bei 5 Kakaosorten wurde versucht den Schalenanteil zu bestimmen. Eine nicht unbedeutende Rolle spielt der Schalenanteil in der Kakaoverarbeitung, da dieser Anteil im Prozess sehr störend ist, auf Grund stärkerer Abnutzungserscheinungen der Maschinen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Schalenanteile dargestellt.

Tab. 2 Schalenanteil von Kakaobohnen

	Groß	Klein
Kakaosorte	Schalenanteil in %	
Ghana 1	7,19	5,04
Ghana2	6,86	4,25
Elfenbeinküste 1	9,56	7,39
Elfenbeinküste 2	8,84	5,48
Ecuador 1	8,58	6,90
Ecuador 2	8,33	5,25
Java 1	7,67	5,12
Madagaskar 1	6,22	5,03

Aus der oberen Tabelle ist eine starke Variation der Schalenanteile zu entnehmen. Der prozentuale Schalenanteil großer Bohnen ist größer als der der kleinen Bohnen, was die Gegenüberstellung zeigt. Das heißt, das Verhältnis von Oberflächeninhalt und Volumen verschiebt sich mit dem Wachstum der Kakaobohnen, oder die Schale ist Dicker und die Keimblätter dichter. Im ersten Fall würde das heißen, dass kleine Kakaobohnen dick und rundlich sein müssten und sich, mit zunehmendem Wachstum zu größeren Kakaobohnen, verflachen. Dem widerspricht die optische Beurteilung.

#### 4.5 Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung

Der Wassergehalt der Kakaobohnen liegt oft zwischen 5-7 % und sollte die 7 %-Marke nicht überschreiten, um nicht für Mikroorganismen z.B. Schimmel anfällig zu sein. Die Bestimmung des Wassergehalts dient zum einen der Ermittlung der Fettfreien Kakaotrockenmasse, sowie der Analyse der Kakaoverarbeitung.

In der nachfolgenden Abbildung sind die Wassergehalte aller Kakaoarten die für diese Arbeit verwendet wurden dargestellt, ausgenommen Kakao aus der Kakaoverarbeitung.

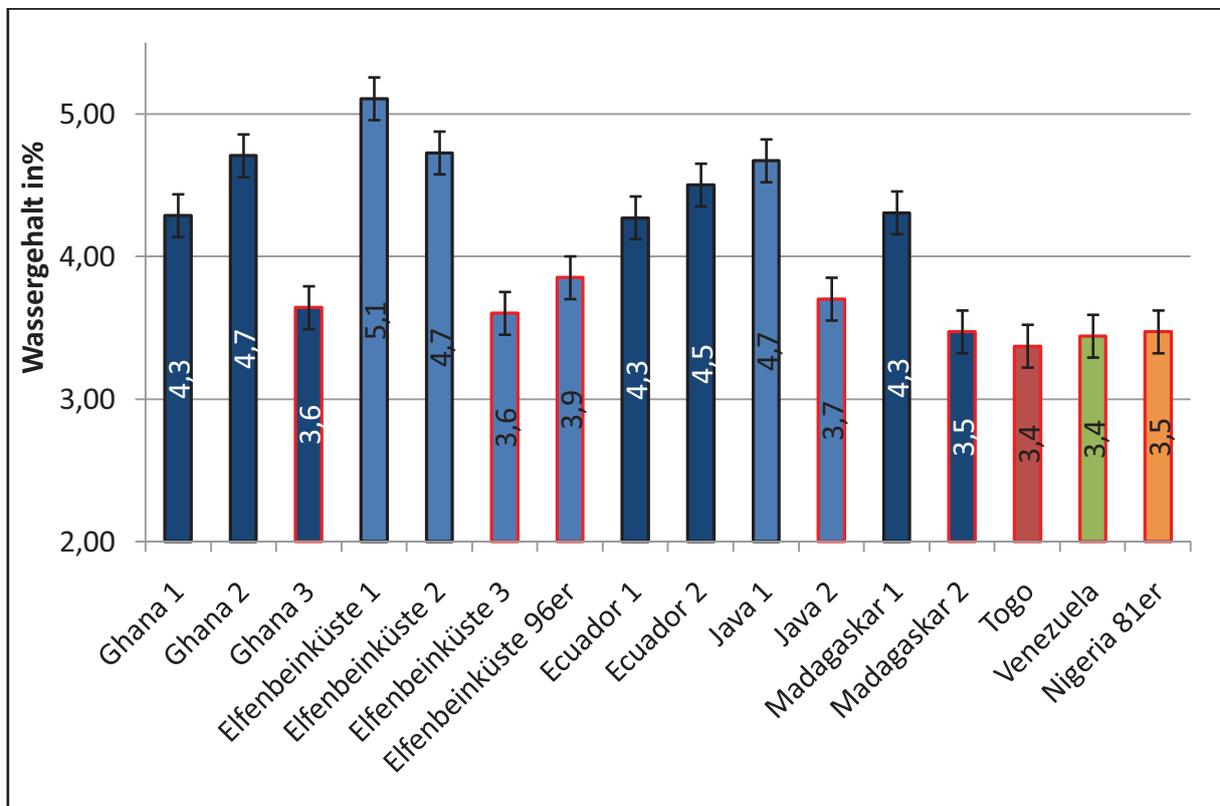


Abb. 8 Wassergehalte der Rohkakaobohnen (Fehlerbalken entsprechen der 3 Stabw.)

In der Abbildung 8 sind die Wassergehalte von Rohbohnen dargestellt. Das Minimum mit 3,4 % Wasseranteil haben sowohl Togo als auch das Venezuela. Elfenbein 1 hat den maximalen Wassergehalt von 5,1 %. Somit liegen alle Werte im Soll unter 7 %. Innerhalb der Provenienzen unterscheiden sich die Wassergehalte zum Teil stark. Die rot gerahmten Balken stellen Ergebnisse da die später entstanden sind. Sie liegen deutlich niedriger und lassen Vermutungen in Bezug auf Lagerung oder Erntezeitpunkt zu. Nachfolgend sind die Wassergehalte der Kakaoverarbeitung dargestellt.

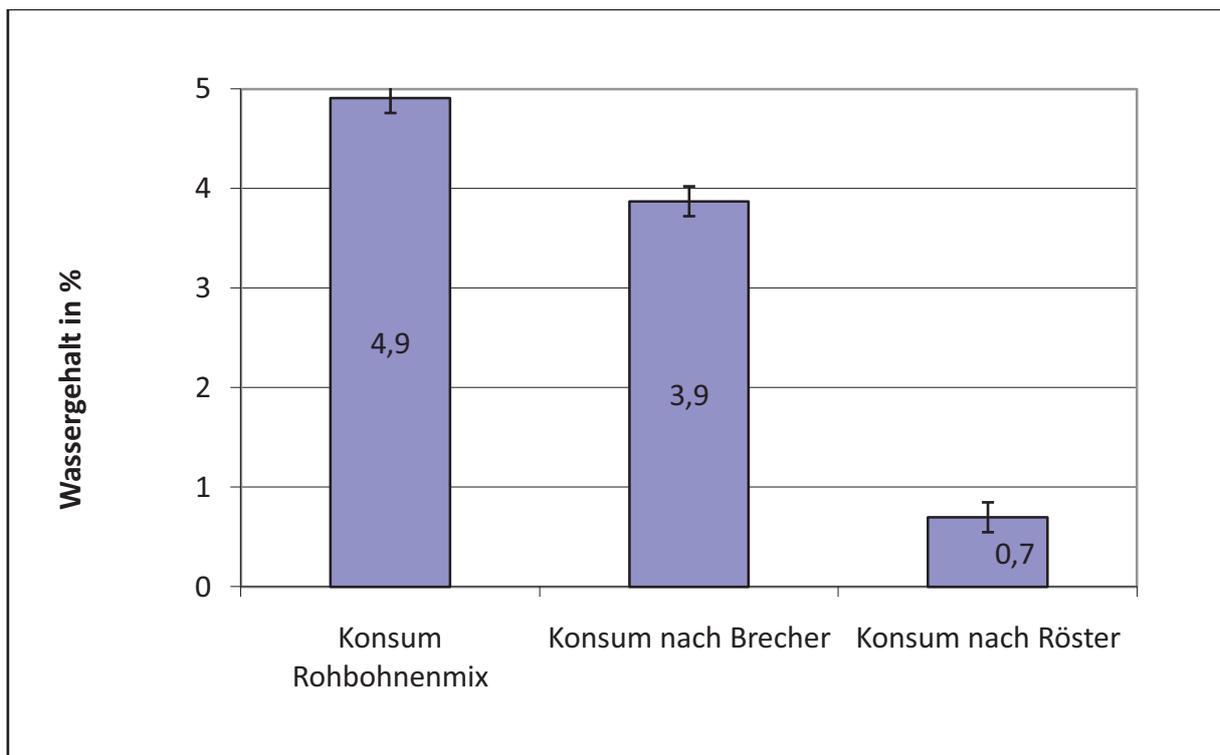


Abb. 9 Wassergehalt von Konsumkakao (KV)

Aus der Abbildung 9 wird ersichtlich, dass der Wassergehalt im Laufe der Kakaoverarbeitung abnimmt. Etwa 1 % Wasser verlieren die Kakaobohnen durch das Brechen, bzw. durch das Vorwärmen, Debakterisieren, IR-Behandeln und das Brechen. Die Prozessschritte laufen unmittelbar nacheinander ab, ohne Möglichkeit Proben zu entnehmen. Ein weiterer sehr starker Wasserverlust tritt bei der Röstung auf. Der Wassergehalt sinkt auf unter 1 %. Im folgenden Diagramm kommt der Wassergehalt nach der „Petzomierung“ hinzu.

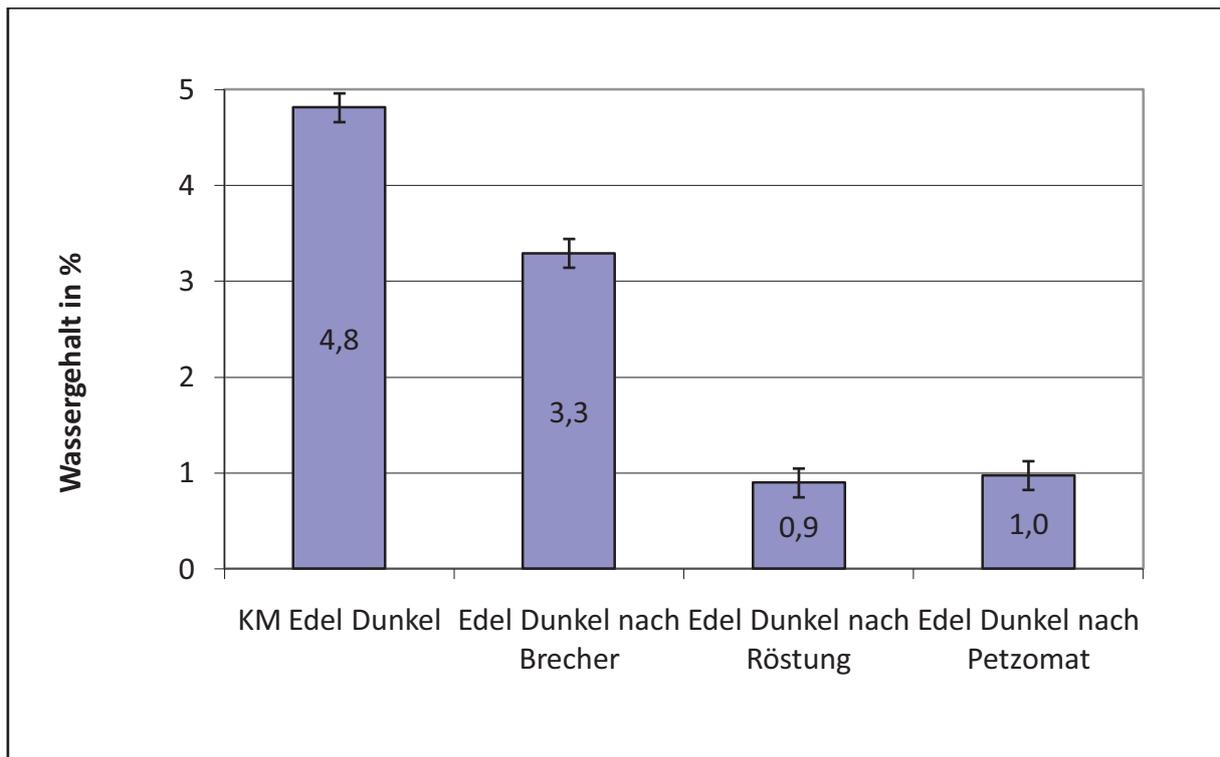


Abb. 10 Wassergehalte von Edel Dunkel (KV)

Die Abnahme des Wassergehaltes in der KV der Edel Dunkel-Mischung stellt sich sehr ähnlich mit dem des Konsumkakao dar. Mit ähnlichen Ausgangswerten beginnend tritt nach dem Brechen ein größerer Wasserverlust ein. Nach der Röstung sinkt der Wassergehalt auf unter 1 %.

In der nächsten Abbildung sind die Wassergehalte etwas ausführlicher dargestellt.

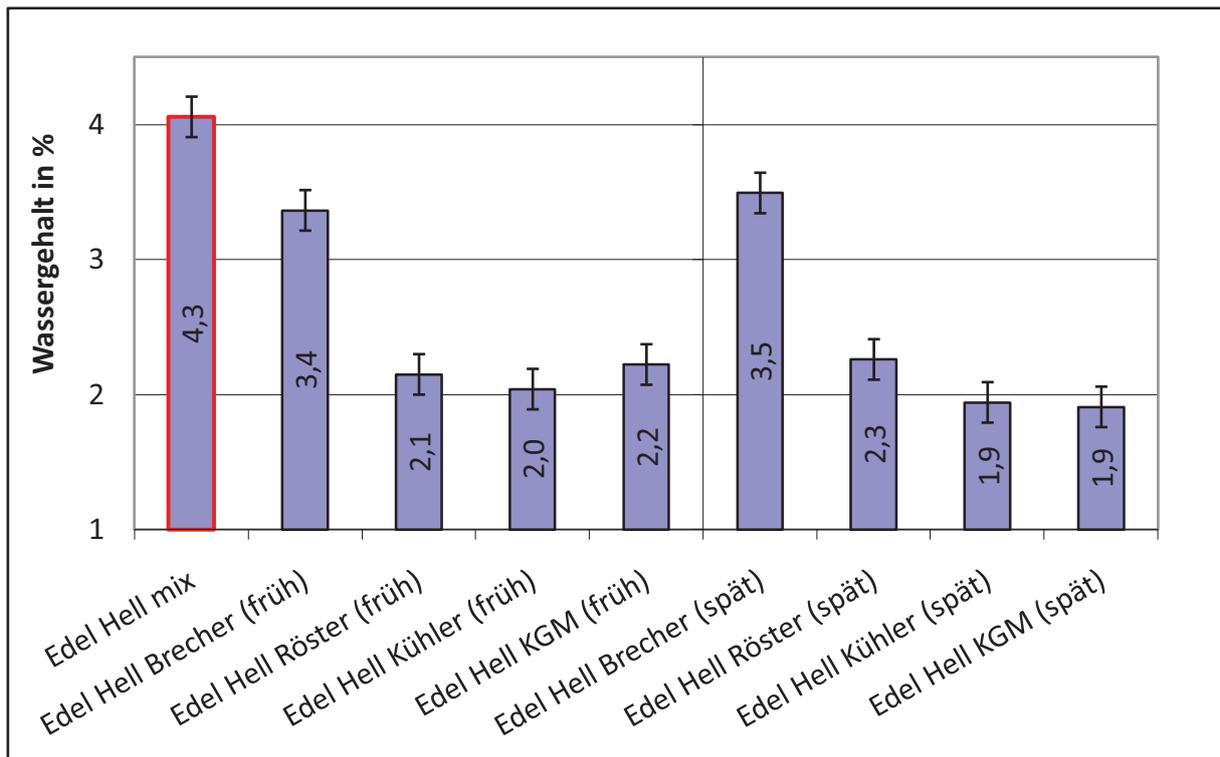


Abb. 11 Wassergehalt von Edel Hell-Kakao (KV) (früh = Frührschicht; spät = Spätschicht)

Der im Diagramm erste rot-umrandete Balken ist der Ausgangswert für alle folgenden, da dieser aus der Warenanlieferung stammt. Die folgenden Werte sind in früh (= Frührschicht) und spät (= Spätschicht) unterteilt.

Auch hier ist ein Absinken der Wassergehalte zu erkennen. Nach dem Röster erfolgt keine weitere Abnahme des Wassergehalts. Die Wassergehalte der einzelnen Prozessschritte der Früh- und Spätschicht gleichen sich einander sehr. Gegenüber den Wassergehalten der KV von Konsumkakao und Edel Dunkel-Kakao sinkt der Wassergehalt hier nicht unter 1 %, sondern beträgt rund 2 %. Die 3 Diagramme ähneln sich sonst sehr. Die Wassergehalte von einem Prozessschritt zum nächsten unterscheiden sich signifikant voneinander. Nach dem Rosten ist dies nicht der Fall.

Interessehalber wurde der Wassergehalt von Kakaobohnenschalen bestimmt mit dem Ergebnis der nachfolgenden Tabelle.

Tab. 3 Wassergehalt der Schalen ausgewählter Kakaobohnen

Chargen der KV	Mittelwert in %
Edel Dunkel Schalen	9,65
Edel Hell Schalen	9,93
Konsum Schalen	12,71

Es sind nur die Wassergehalte der Schalen der Bohnen bestimmt worden, die auch in die Kakaoverarbeitung gelangt sind. Kakaoschalen enthalten einen deutlich höheren Wassergehalt als Kakaobohnen derselben Sorte.

Die Tabelle 4 werden die Ergebnisse der Nachuntersuchung präsentiert. Auf Grund der Skepsis an den niedrigen Werten der später entstandenen Wassergehalte, ist es erforderlich das nachzuprüfen.

Tab. 4 Wassergehalte nach Trockenschrankmethode

Trockenschrank	Nach 4h	Nach 6h
Kakao	Mittelwert alt	Mittelwert neu
Konsum	4,9	4,2
Edel Dunkel	4,8	4,5
Edel Hell	4,1	4,3
Java klein	3,0	3,7
Java mittel	3,0	3,7
Java groß	3,0	3,7

Die Tabelle zeigt die Wassergehalte sowohl der zu Kakaomasse verarbeiteten Kakaosorten Konsum, Edel Dunkel und Edel Hell, als auch die von Java, welche in allen drei Gewichtsklassen bestimmt wurden. Java-Kakao der vorher einen sehr niedrigen

Wassergehalt aufweist, zeigt einen 0,7 % höheren Wert. Bei den Kakaoverarbeitungen sind die Unterschiede weniger eindeutig, da sie wenig darunter oder darüber liegen.

#### 4.6 Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer

Eine weitere Überprüfung des Wassergehalts folgt durch die Karl-Fischer-Titration deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zu finden sind.

Tab. 5 Wassergehalt mit Karl-Fischer-Titration

Kakaosorte	H2O %	Mittelwert
Edel Hell	3,77	3,7
	3,56	
	3,88	

Bei der Überprüfung wurde eine dreifach-Bestimmung durchgeführt, deren Werte nahe beieinander liegen. Die ermittelten Wasseranteile liegen ca. 0,5 % unter denen der herkömmlichen Methode (gravimetrische Wassergehaltsbestimmung). Eine Ursache hierfür ist, dass flüchtige Stoffe des Kakaos bei der Titration nicht mit erfasst werden im Gegensatz zur Trockenschrankmethode. Daraus folgt, dass es sich hierbei um die genauere Methode handelt, um den Wassergehalt in Kakaobohnen zu bestimmen.

#### 4.7 Fettgehaltbestimmung nach Weibull Stoldt

Die nachfolgenden Diagramme zeigen die ermittelten Fettgehalte der Kakaoprovenienzen, und Kakaoverarbeitungen. Diese setzten sich zum Teil aus zwei Chargen zusammen, so dass ein Mittelwert aus der Mischung für die weitere Berechnung entsteht.

In dem folgenden Diagramm sind die Fettgehalte von Kakaosorten mit gemischten Größenklassen ( $\frac{1}{3}$  Klein +  $\frac{1}{3}$  Mittel +  $\frac{1}{3}$  Groß) dargestellt.

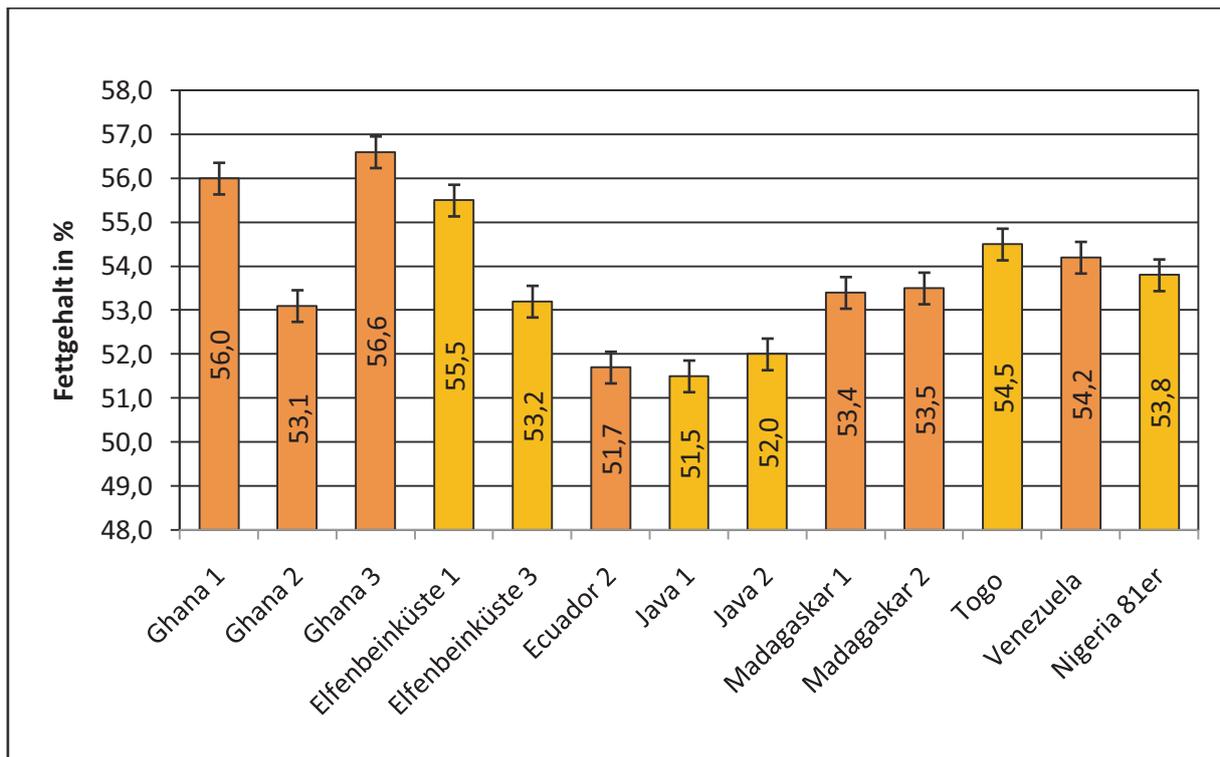


Abb. 12 Fettgehalt von Kakaochargen gemischter Gewichtsklassen

Die im Diagramm dargestellten Balken sind farblich ihrer Provenienz unterteilt, nicht jedoch der Charge, die aber für jeden Balken eine andere ist. Die Fettgehalte der gemischten Chargen liegen alle relativ nahe beieinander. Ein wesentlicher Unterschied in der Provenienz Ghana wird bedingt durch Ghana 2 mit einem ca. 3 % geringeren Fettgehalt als die beiden anderen Chargen. Man findet eine Spanne von ca. 51 % im Minimum bis zu einem Maximum von 57 % Fett absolut vor. Vergleicht man den Fettgehalt von Edelkakaos und Konsumkakaos, ist kaum ein Unterschied festzustellen. Die Differenz beträgt rund 2 %, die die Konsumkakaos höher im Fettgehalt liegen.

Die folgende Abbildung 13 befasst sich mit den restlichen der eben dargestellten Kakaochargen, nur sind diese in die Größenklassen unterteilt. Hierbei findet sich auch der 81er Nigeria-Kakao wieder.

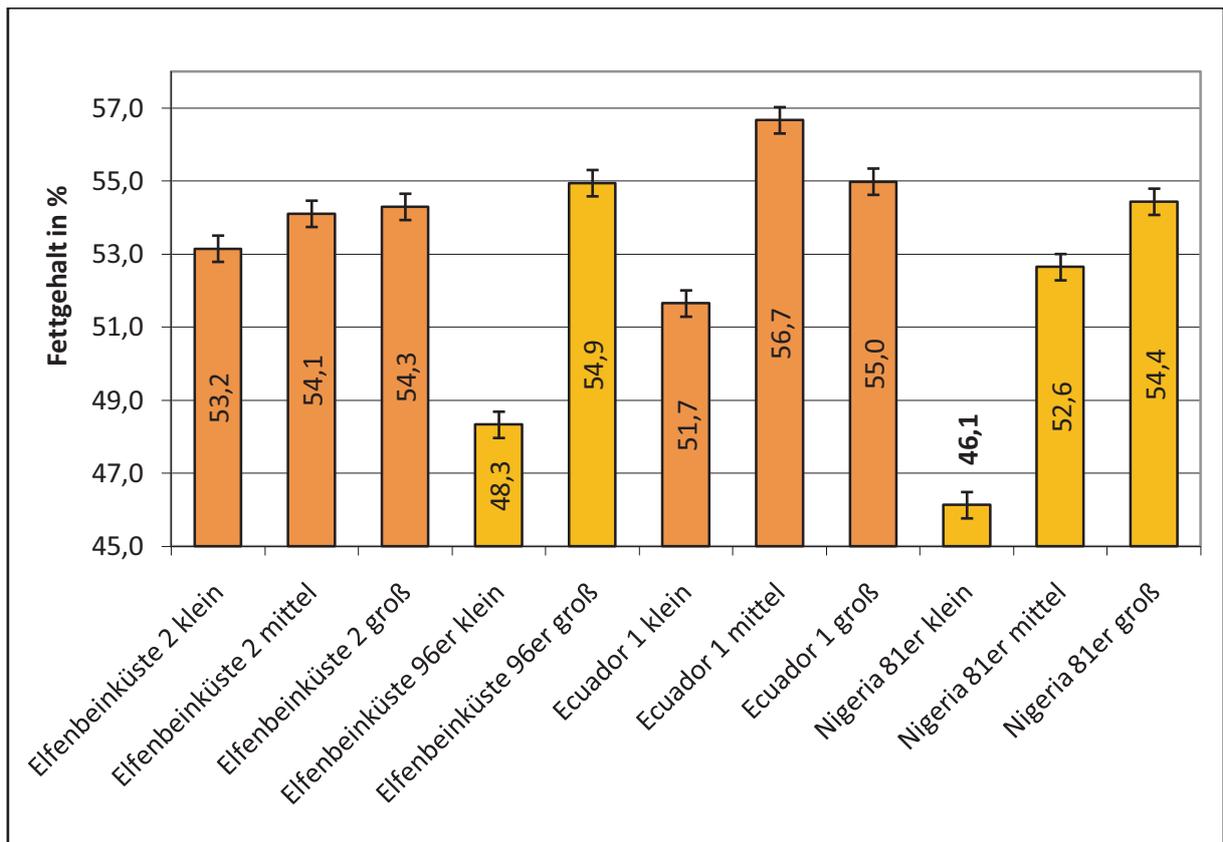


Abb. 13 Fettgehalt von Kakaochargen einzelner Größenklassen

Im Gegensatz zum vorher gezeigten Diagramm unterscheiden sich die Balken nicht nur Chargen- oder provenienziell voneinander, sondern auch von der Gewichtsklasse. Hierbei wird von klein nach groß unterschieden. Bei einigen Chargen findet sich auch die mittlere Gewichtsklasse wieder. Tendenziell ist in allen vier Kakaoprovenienzen/-Sorten ein Anstieg des Fettgehalts mit zunehmender Masse der Kakaobohnen zu erkennen. Auffällig sind sehr kleine Fettgehalte der kleinen Kakaobohnenklassen, vor allem zu sehen bei Elfenbeinküste 96er und Nigeria 81er. Der Fettgehalt aus dem vorherigen Diagramm (Abb. 12) von Nigeria 81er (gemischt) ordnet sich zwischen dem Gehalt der mittleren und großen Gewichtsklasse ein. Der Fettgehalt der kleinen Gewichtsklasse des Nigerias 81er hebt sich dadurch nach unten ab. Bei der Provenienz der Elfenbeinküste besteht ein solch direkter Vergleich nicht. Es ist aber zu sehen, bei der Einsortierung der Fettgehalte in das obere Diagramm, dass auch der Fettgehalt von Elfenbeinküste 96er klein wesentlich tiefer ist.

Die Abbildung 14 zeigt die Fettgehalte aus der Kakaoverarbeitung

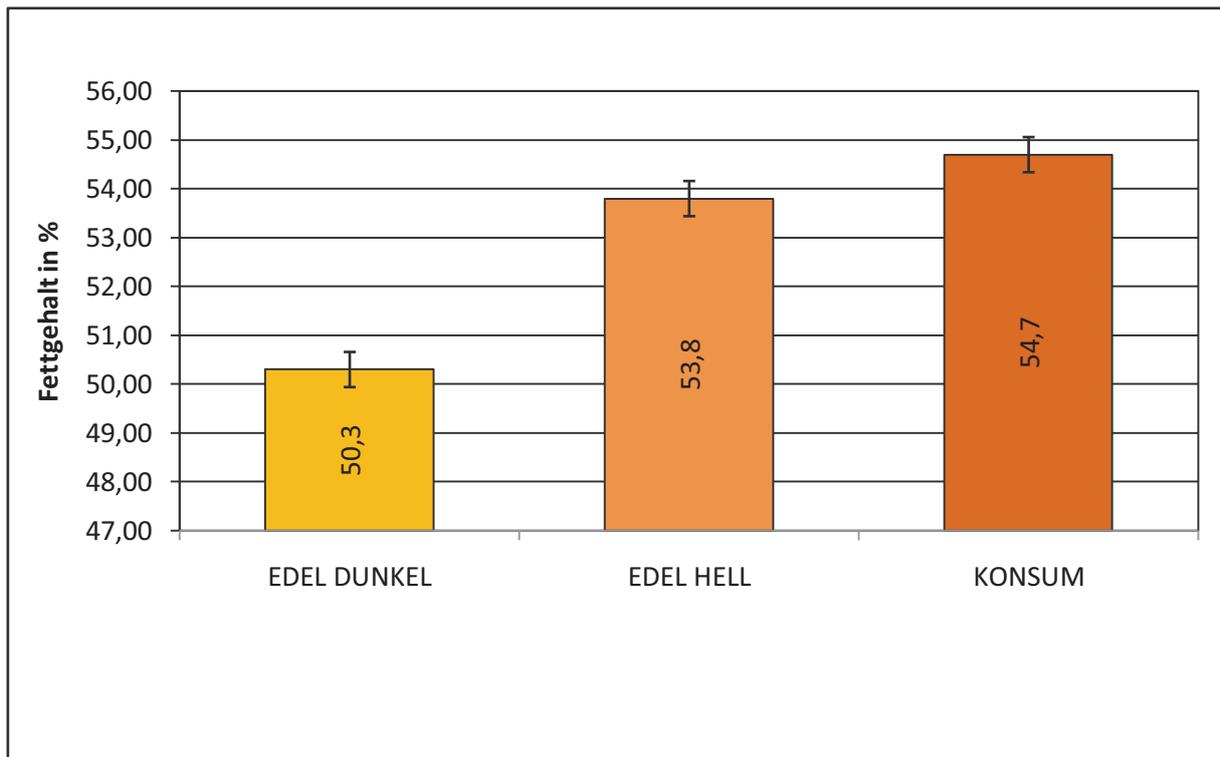


Abb. 14 Fettgehalte der Kakaoverarbeitung

Bei Betrachtung der vorherigen Diagramme, fällt auf das die Fettgehalte der hier gezeigten Kakaos mit den einzelnen Kakaochargen konform sind. Edel Hell setzt sich aus 70 % Madagaskarkakao zusammen und liegt damit nahe bei den Kakaochargen Madagaskar 1 u. 2. Ebenso hebt sich der Konsumkakao auch mit dem maximalen Fettgehalt ab, wie Ghana- und Elfenbeinküsten-Kakao, was den Unterschied zwischen Edel- und Konsum-Kakao weiter hervorhebt.

#### 4.8 Chromatographische Analyse von Methylxanthinen (HPLC)

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der statistischen Untersuchung dargestellt um die Genauigkeit der Methylxanthinbestimmung auf den Grund zu gehen. Ziel soll sein, eine Standardabweichung zu finden bzw. eine Summe von Standardabweichungen die den möglichen Fehler der Methode angibt.

Tab. 6 Statistische Untersuchung der Methylxanthinbestimmung

Nr.	Statistik	Mittelwert Theobromin in g/100 g	Mittelwert Coffein in g/100 g	Verhältnis Theobromin/Coffein
1	Aufschluss	0,958	0,174	0,549
2		0,956	0,172	0,556
3		0,953	0,174	0,547
4		0,953	0,174	0,547
5		0,951	0,175	0,544
6a		0,970	0,178	0,546
<b>Mittelwert</b>			<b>0,957</b>	<b>0,175</b>
<b>Stabw.</b>		<b>0,007</b>	<b>0,002</b>	<b>0,004</b>
6a	Geräteabweichung	0,970	0,178	0,546
6b		0,955	0,175	0,547
6c		0,944	0,173	0,544
6d		0,943	0,173	0,545
6e		0,946	0,174	0,545
6f		0,948	0,173	0,547
6g		0,944	0,173	0,546
6h		0,945	0,173	0,545
6i		0,943	0,173	0,545
6j		0,942	0,172	0,546
<b>Mittelwert</b>			<b>0,948</b>	<b>0,173</b>
<b>Stabw.</b>		<b>0,009</b>	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>
1-6a	Kalibration	0,957	0,175	0,547
7		0,963	0,181	0,532
8		0,947	0,176	0,540
9		0,965	0,183	0,527
10		0,936	0,173	0,541
11		0,950	0,176	0,541
<b>Mittelwert</b>		<b>0,953</b>	<b>0,177</b>	<b>0,538</b>
<b>Stabw.</b>		<b>0,011</b>	<b>0,004</b>	<b>0,007</b>

Die Tabelle 6 unterteilt sich in die Abschnitte der Untersuchten Statistik zum Aufschluss, zur Geräteabweichung und zur Verdünnung und Kalibration. Beim Aufschluss wurde die Probe 6-mal aufgeschlossen wie es die Methode nach §64 LFGB L 45.00-1 verlangt, um den Fehler beim Aufschluss nach 6-maliger Wiederholung zu ermitteln. Zur Authentifizierung des Fehlerindikators werden die höchsten Standardabweichungen genutzt. Um den Fehler prozentual zu errechnen, wird die Standardabweichung durch den Mittelwert dividiert. Die Bedienung durch den Menschen ist eine erhebliche Fehlerquelle. Dieser ist mit einer Standardabweichung von nur  $\pm 0,73$  % bei den Theobromingehalten sehr gering. Die Coffeingehalte schwanken in einem Bereich von  $\pm 1,14$  % um den Mittelwert. Der nachfolgende Versuch dient der Bestimmung des Gerätefehlers der HPLC. Es wird ein und dieselbe Probe 10-mal nacheinander eingespritzt. Dies führt zu einer Standardabweichung von  $\pm 0,95$  % im Theobromingehalt. Die Standardabweichung bei Coffein liegt weit darunter. Bei der Kalibration geht es um das richtige Kalibrieren der HPLC im Vorfeld, d.h. man muss etwa den Bereich kennen in dem die zu untersuchenden Werte liegen, um vorab richtig zu kalibrieren, damit in der späteren Berechnung der Methylxanthingehalte keine Fehler auftauchen. Dazu wurden unterschiedlichste Einwaagen genutzt von 0,25 g bis 1,5 g im Abstand von 0,25 g. Absichtlich wurden auf der Nummer 9 und 10 nacheinander das am schwächsten konzentrierte und am stärksten konzentrierte Fluid eingespritzt. Die Kalibration im Vorfeld hat sehr gut stattgefunden, denn mit einer Standardabweichung von nur  $\pm 1,15$  % ist der Fehler sehr gering. Die Standardabweichung der Coffeingehalte ist fast doppelt so hoch mit  $\pm 2,25$  %. Addiert man die maximalen Standardabweichungen vertikal miteinander kommt man auf einen Fehlerindikator von rund 2,83 % beim Theobromingehalt und  $\pm 3,62$  % beim Coffeingehalt. Die höhere Standardabweichung im Coffeingehalt ergibt sich aus den kleineren Gehalten Coffein. Betrachtet man die Werte, erkennt man das der Coffeingehalt nur ca. 20 % des Theobromingehalts entsprechen und in der Summe der beiden Methylxanthine noch ein Sechstel. Der Fehler spielt dann keine Rolle mehr, da er den des Theobromins unterschreitet. Die Zuverlässigkeit der Methode laut §64 LFGB L45.00-1 bei der Vergleichbarkeit beträgt  $\pm 0,011$  g/100 g. Resultierend wird der eigens ermittelte Wert von  $\approx 3$  % als Fehlerindikator gebraucht.

Im folgenden Abschnitt sind die Methylxanthingehalte aller untersuchten Provenienzen und deren Chargen in Balkendiagrammen dargestellt. Die Fehlerindikatoren entsprechen der 3 fachen Standardabweichung von 8,4 % bei Theobromin. Die 3 fache Standardabweichung von Coffein mit rund 10,2 % entfällt, auf Grund der sehr kleinen Werte. Es wird zunächst ein Diagramm einer Gesamtübersicht der Provenienz Ghana dargestellt.

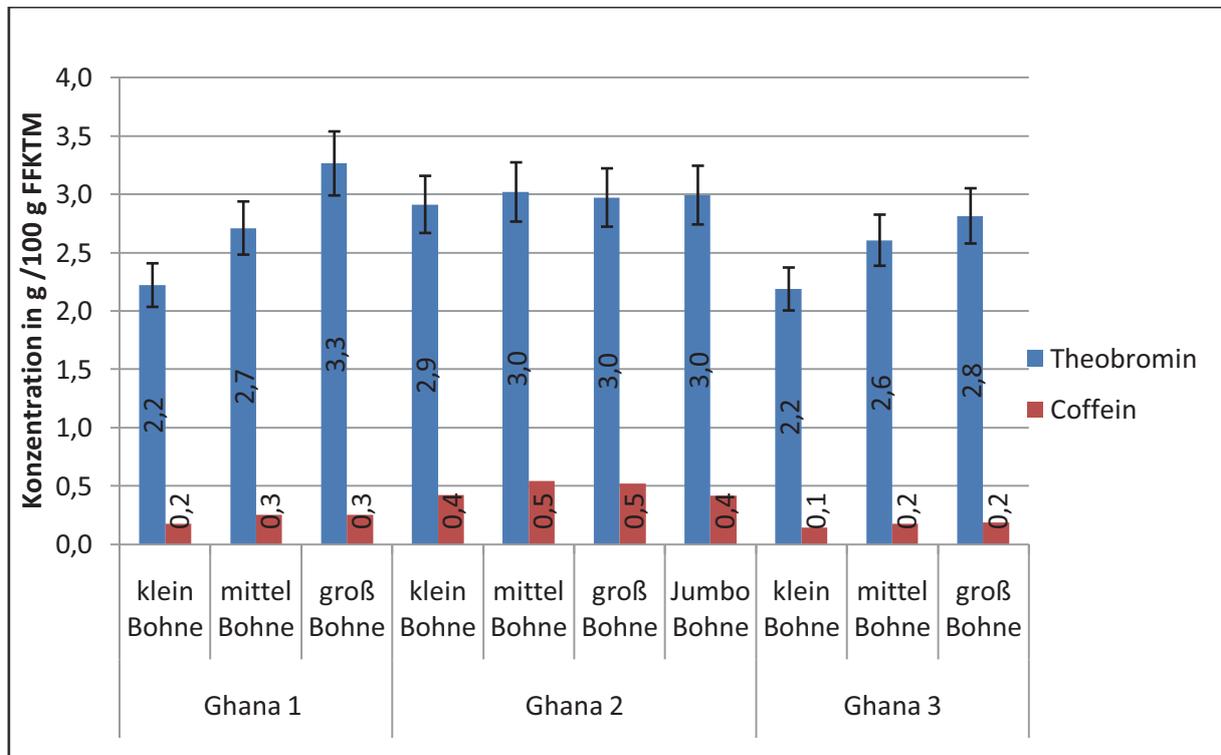


Abb. 15 Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Ghana

Ghana 1 unterscheidet sich, betrachtet man die Gewichtsklassen klein, mittel und groß zusammen, enorm in den Theobromingehalten. Es ist ein starker und signifikanter Anstieg vom Theobromingehalt der kleinen Bohnen zu den großen Bohnen zu verzeichnen. Bezieht man die mittlere Gewichtsklasse mit ein zeigt sich ebenfalls ein Anstieg von klein über mittel nach groß, jedoch ist dieser nicht mehr signifikant zueinander, da sich die Fehlerindikatoren überschneiden, was die vorherige Aussage nicht beeinflussen soll. Die Coffeingehalte hingegen zeigen sich unauffällig. Mit dem geringen Gehalt in Kakaobohnen war zu rechnen. Eine ähnliche Situation der Ergebnisse findet man auch bei Ghana 3 vor. Die Theobromingehalte der Gewichtsklassen Klein und Groß unterscheiden sich signifikant voneinander, wenn auch nicht so deutlich wie bei Ghana 1. Die Werte sind annähernd konstant um den Wert von 3 % im Theobromingehalt. Der Coffeingehalt schwankt etwas und ist im Durchschnitt etwas höher angesiedelt als bei den anderen beiden Chargen.

Nachfolgend wird die Provenienz der Elfenbeinküste genauer betrachtet, die ist -wie auch Ghana- ein Konsumkakao.

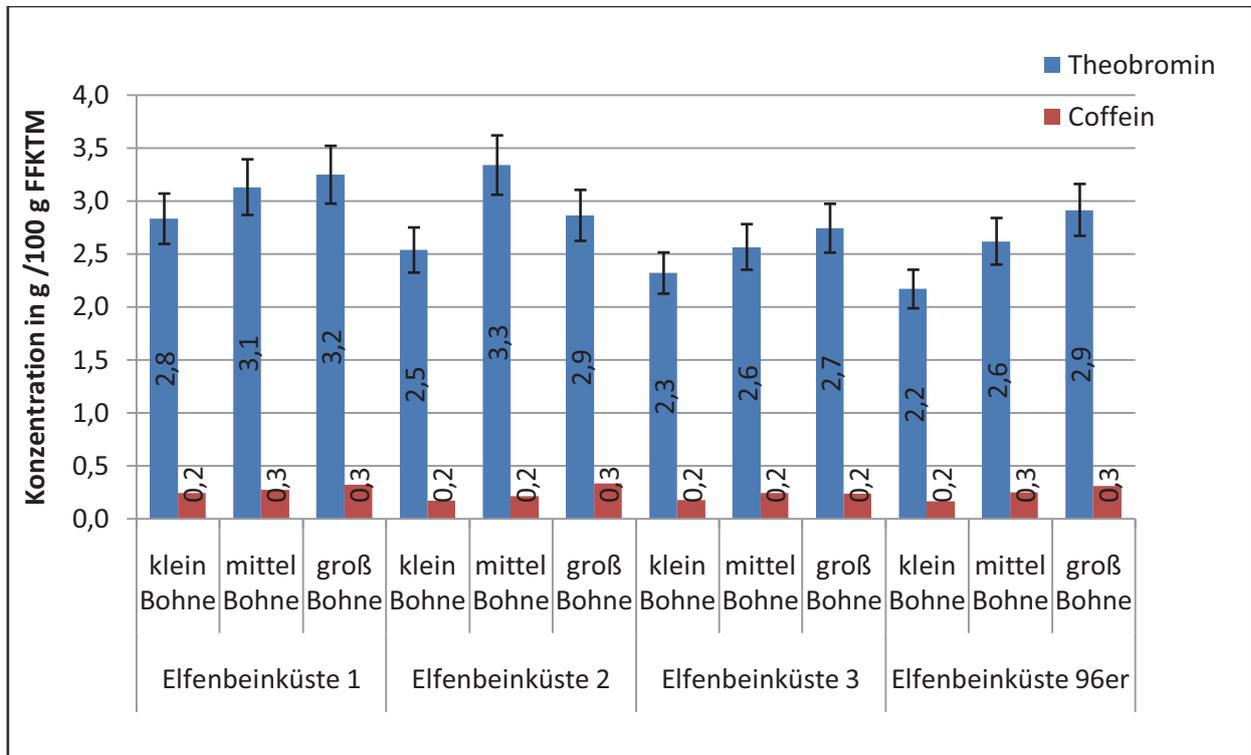


Abb. 16 Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Elfenbeinküste

Auf dem ersten Blick fällt auf, dass in drei von vier Fällen der Theobromingehalt mit der Gewichtsklasse ansteigt. Der Gehalt nimmt Werte zwischen 2,1 und 3,4 an ähnlich wie bei anderen Konsumkakaos. Die Coffeingehalte sind bei allen vier dargestellten Chargen einem leichten Anstieg unterworfen mit Ansteigen der Masse der Bohnen und in allen vier Chargen mit ähnlichen Werten vertreten. Der Theobromingehalt ist hier bei allen Chargen etwa 10- bis 15-mal größer als der Coffeinanteil in den Bohnen.

Bei Elfenbeinküste 1,3 und 96er ist ein Anstieg zu erkennen, welcher sich signifikant unterscheidet. Eine Ausnahme stellt die Charge 2 da. Zwar ist auch hier ein signifikanter Anstieg zu erkennen, jedoch von klein nach mittel oder klein nach groß, da der Methylxanthingehalt der großen Bohnen kleiner gemessen wurde als der mittlerer Bohnen.

Die Abbildung 17 zeigt die Methylxanthingehalte von Kakaobohnen unterschiedlicher Größenklassen Ecuadors.

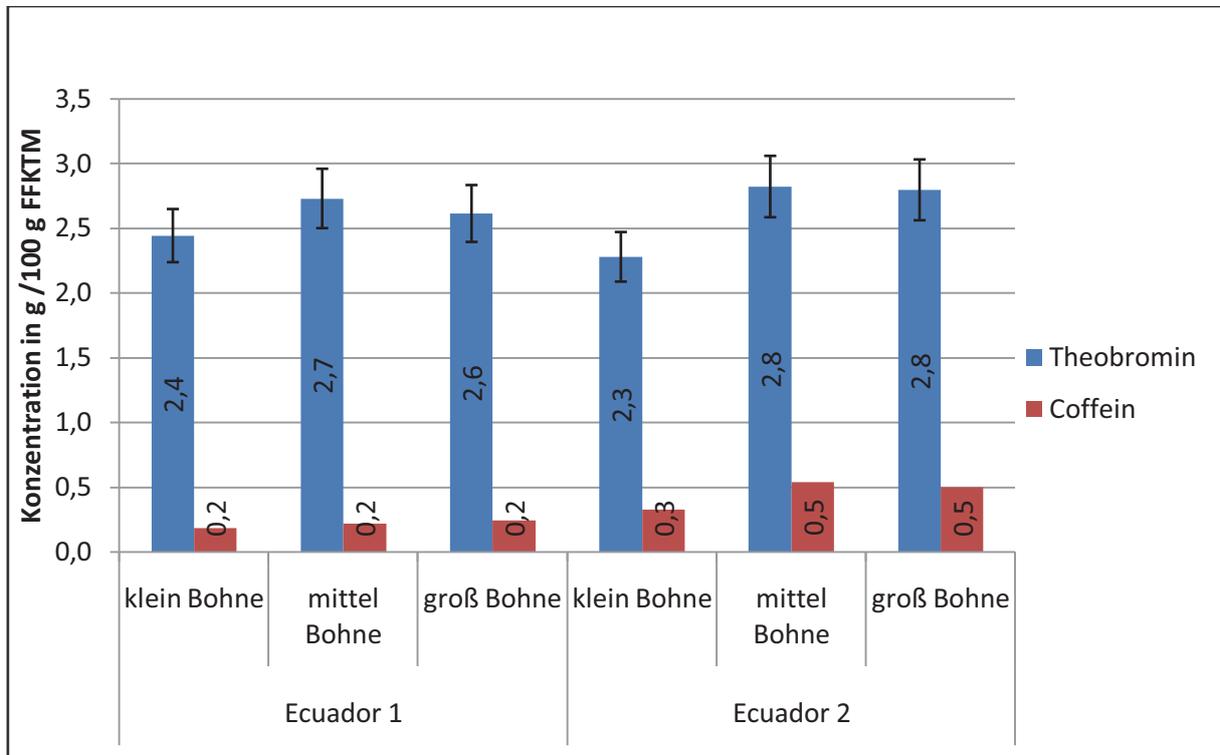


Abb. 17 Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Ecuador

Die Diagramme der zwei Chargen des Ecuador-Kakaos weisen ein ähnliches Muster auf im Verlauf der Theobromingehalte von Klein über Mittel nach Groß, da der Theobromingehalt der mittleren Gewichtsklasse in beiden Fällen den der Gewichtsklasse Groß übersteigt. Dennoch kann man einen Anstieg von Klein nach Groß feststellen, mit oder ohne Bezugnahme auf den Mittel Theobromingehalt. Beim Ecuador 1 steigt der Coffeingehalt leicht mit zunehmender Gewichtsklasse an. Der Ecuador 2 hat auch einen ansteigenden Coffeingehalt, doch ergibt sich der gleiche Sachverhalt wie schon bei den Theobromingehalten, denn der mittlere Gehalt Coffein übersteigt den der höheren Gewichtsklasse. Im Gegensatz zum Coffeingehalt der anderen Charge ist dieser nahe doppelt so groß, wobei die Theobromingehalte sich nicht so verhalten, was einen Unterschied in den Verhältnissen bewirkt.

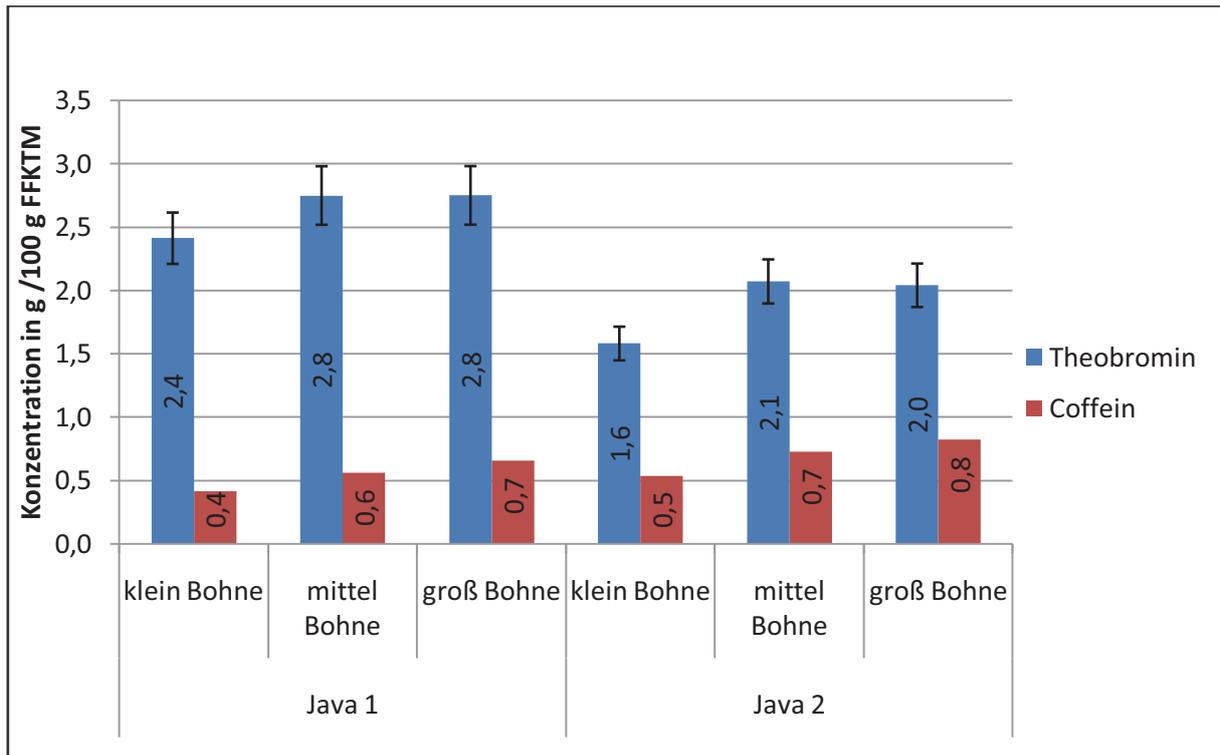


Abb. 18 Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Java

Die Abbildung 18 zeigt zwei Chargen der Provenienz Java die sich schon auf dem ersten Blick stark voneinander unterscheiden. Die Theobromingehalte der beiden Chargen verhalten sich etwa gleich, da nach dem geringeren Gehalt der Gewichtsklasse Klein ein großer Anstieg auf das Maximum der von der Charge erreichten Theobromingehalte in der mittleren Gewichtsklasse folgt. Deshalb ist auch hier ein Anstieg von Klein nach Groß zu notieren, auch wenn dieser wie üblich in der Schwankungsbreite liegt. Zu bemerken ist, dass die beiden Chargen sich signifikant voneinander unterscheiden, stellt man die Theobromingehalte der Gewichtsklassen der anderen gegenüber. Im Gegensatz zu allen vorher betrachteten Provenienzen weist Java einen sehr hohen Coffeingehalt auf, wohingegen die Theobromingehalte eher im mittleren und niedrigen Klassement wiederzutreffen sind. Dadurch ergibt sich ein sehr kleines Verhältnis von Theobromin zu Coffein von 3:1. Die Coffeinwerte folgen dem Verlauf des Gewichtsklassenanstiegs. Eine weitere Besonderheit liegt darin, dass die Coffeingehalte bei Java 2 trotz geringerem Theobromingehalts höher sind als bei Java 1.

Es folgt die Darstellung der Ergebnisse der Provenienz Madagaskar.

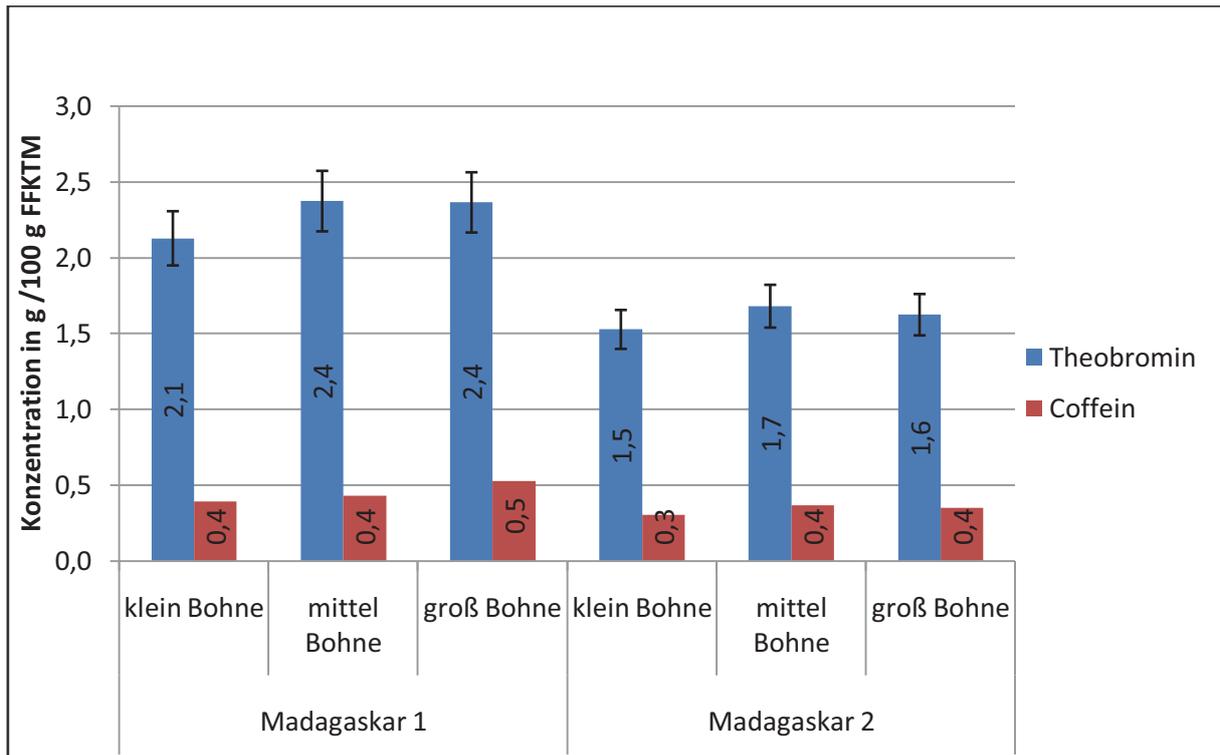


Abb. 19 Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Madagaskar

Die beiden Chargen unterscheiden sich signifikant voneinander, wobei hier die Ursache nicht dieselbe sein kann wie bei Java zuvor besprochen. Hier zeigt sich ebenso das Muster wie bei Java und Ecuador. Die Theobromingehalte erreichen im mittleren Segment der Gewichtseinteilung ihr Maximum und fallen minimal ab zur höheren Gewichtsklasse. Die Coffeingehalte sind bei der Charge 1 etwas größer als die der Charge 2, aber verhalten sich zu den Theobrominwerten gleich. Die Anstiege der Gehalte Theobromins von Klein nach Groß oder Mittel sind hier nur sehr gering und werden als nahezu konstant erachtet.

Nachstehend werden weitere drei Provenienzen in einer Abbildung mit deren Methylxanthingehalten in Gewichtsklassen erfasst. Es handelt sich dabei um Togo, Venezuela und 81er Nigeria die jeweils mit nur einer Charge vertreten sind. Der 81er Nigeria wurde im Rahmen dieser Arbeit mit untersucht, wie zuvor der 96er Elfenbeinküste in Abbildung 16. Es gilt speziell bei diesem Kakao herauszufinden, ob sich Besonderheiten zeigen, oder ob er sich in das Segment der aktuellen Kakaos nahtlos einfügt.

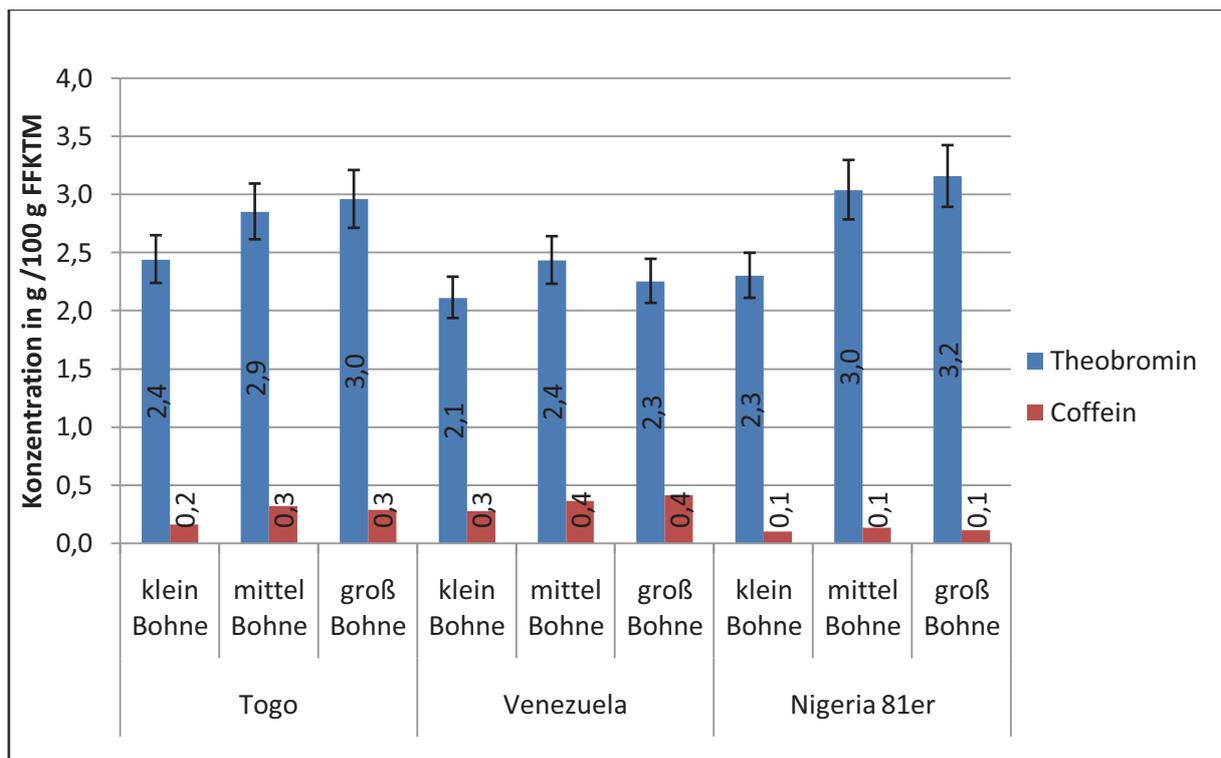


Abb. 20 Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienzen Togo Venezuela und Nigeria

Togo und Nigeria zeigen einen positiven Anstieg vom Theobromingehalt mit höher werdender Gewichtsklasse. Trotz großer Differenz unterscheiden sich die Theobromingehalte von Togo nicht signifikant. Die Werte vom Nigeria-Kakao hingegen tun dies, jedoch nur von Klein nach Mittel und Klein nach Groß, da der Theobromingehalt der mittleren Gewichtsklasse nahe dem der großen Gewichtsklasse liegt. Das Venezuela Typmuster hat seinen maximalen Theobromingehalt in der mittleren Gewichtsklasse, womit kein stetiger Anstieg zustande kommt. Alle drei Werte befinden sich innerhalb der Schwankungsbreite. Ein Anstieg ist hingegen bei den Coffeingehalten des Venezuela-Kakaos festzustellen, er verdoppelt sich nahezu vom Wert der Gewichtsklasse Klein zur Großen.

Togo hat mittlere Coffeingehalte, bei der der Coffeingehalt der kleinen Bohnen nur halb so groß ist wie die der anderen, so dass man auch hier von einem nicht erheblichen Anstieg sprechen kann. Nigeria hingegen besitzt sehr kleine Coffeingehalte in allen drei Gewichtsklassen, so dass der Theobromingehalt dem 22- bis 28-fachen Wert annimmt. Dieses Verhältnis stellt somit das Maximum der Verhältnisse aller Provenienzen dar.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Methylxanthingehalte der Herstellung von Kakaomasse. Die Werte der Kakaoverarbeitung von Edel Hell sind in doppelter Ausführung vorhanden, da Proben sowohl in der Früh- als auch Spätschicht gezogen wurden. Hier sind zusätzlich Proben nach Kühler und Kugelmühle gezogen worden, wobei sich bei der KV von Konsum und der KV von Edel Dunkel auf die wesentlichen Proben beschränkt wurde.

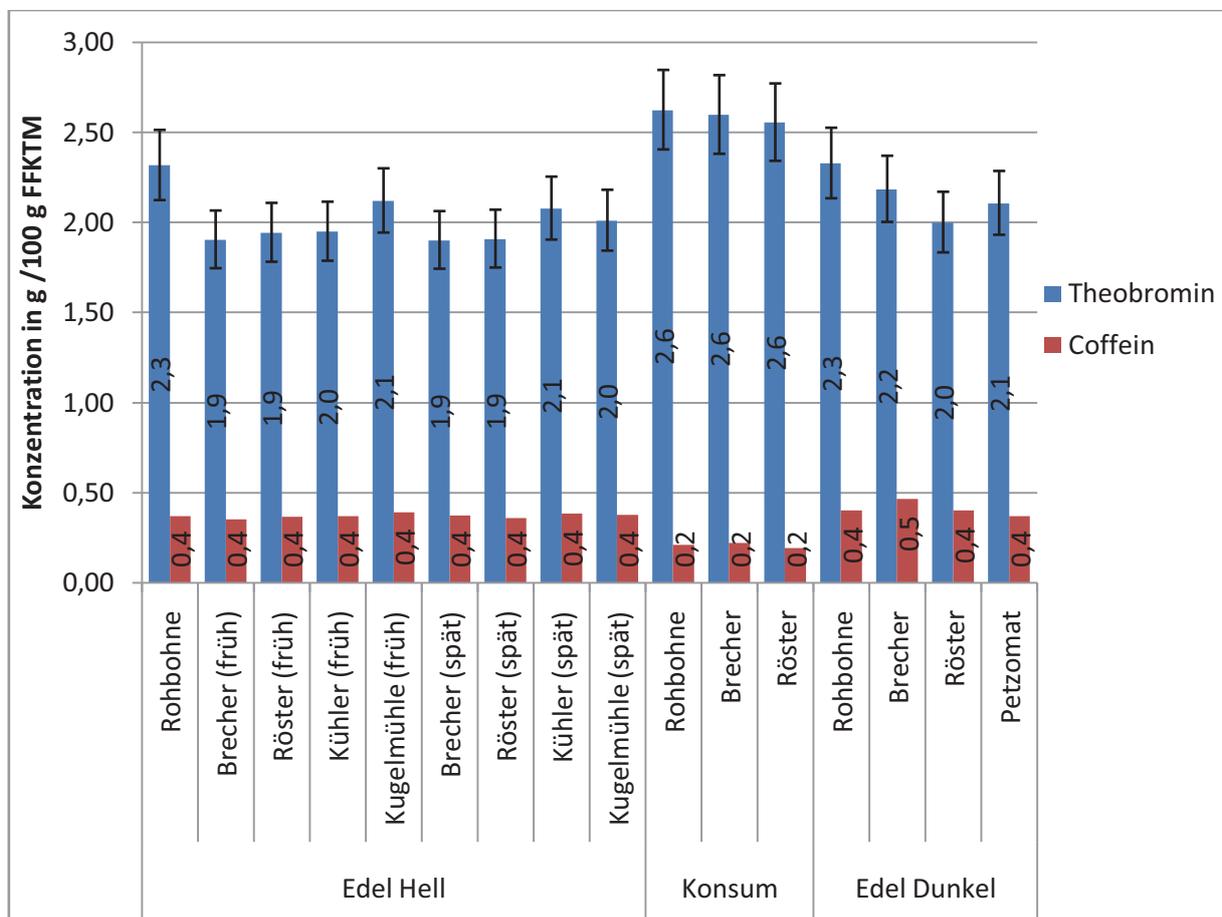


Abb. 21 Methylxanthingehalte der Kakaoverarbeitung von Edel Hell-, Konsum- und Arriba-Kakao

Bei der Kakaoverarbeitung zu Edel Hell kommt es nach dem Brecher zu einem Abfall des Theobromingehalts um ca. 0,4 % und liegt somit im Schwankungsbereich. Im weiteren Verlauf der Verarbeitung ändert sich dieser Wert nur noch gering. Die Coffeinwerte sind

nahezu identisch bei allen Messungen von Edel Hell. Ein typisches Bild zeigt die Verarbeitung des Konsumkakaos. Damit ist gemeint, dass die Theobromingehalte des Konsumkakaos, die der Edelkakaos übersteigen. Hinzu kommt der niedrigere Coffeingehalt. Die Methylxanthingehalte in der KV von Konsumkakao sind gleichbleibend und schwanken nur sehr gering im Bereich 0,1 %. Die Kakaoverarbeitung zur Edel Dunkel-Kakaomasse stellt sich etwas anders dar. Die Theobromingehalte sinken sukzessive ab, wobei die Coffeingehalte Kontinuität zeigen. Nach der Kugelmühle und dem Petzomaten, ist der Theobromingehalt nach einer 24 stündiger Ruhezeit wieder um 0,1 % angestiegen.

Die Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Methylxanthingehaltsbestimmung schlecht fermentierter Kakaobohnen.

Tab. 7 Methylxanthingehalte unterschiedlicher Fermentationen

Kakaocharge	Fermentationstypen mittelgroßer Kakaobohnen	Theobromin in g/100g FFKTM	Coffein in g/100g FFKTM	Gehalt der normalen mittleren Bohnen	
				Theobromin in g/100g FFKTM	Coffein in g/100g FFKTM
Ghana 1	halb-violett Bohne	2,76	0,29	2,71	0,25
Ghana 2	hellbraun Bohne	2,51	0,40	3,02	0,55
	halb-violett Bohne	3,10	0,71	3,02	0,55
	violett Bohne	3,13	0,66	3,02	0,55
Elfenbein 1	halb-violett Bohne	3,11	0,21	3,13	0,27
	Schimmel Bohne	2,57	0,10	3,13	0,27
Elfenbein 2	halb-violett Bohne	3,11	0,31	3,34	0,21
	Schimmel Bohne	3,12	0,15	3,34	0,21
Ecuador 1	halb-violett Bohne	2,73	0,26	2,73	0,22
	Schimmel Bohne	2,47	0,31	2,73	0,22
Ecuador 2	halb-violett Bohne	2,94	0,66	2,82	0,54
	violett Bohne	3,31	0,44	2,82	0,54
Java 1	hellbraun Bohne	2,46	0,70	2,75	0,56
	halb-violett Bohne	3,10	0,41	2,75	0,56
Madagaskar 1	hellbraun Bohne	1,54	0,84	2,38	0,43

Die obige Tabelle zeigt den Vergleich ermittelter Methylxanthingehalte von schlecht fermentierten Kakaobohnen mit den Werten normaler Bohnen. Die Bohnen sind alle der mittleren Größenklasse entnommen worden, da diese die höchste Häufigkeit an Kakaobohnen besitzt. Die schlecht fermentierten Kakaobohnen sind in einer sehr geringen Zahl gefunden worden, so dass die Ergebnisse nicht repräsentativ sind. Der Tabelle sind

keine Regelmäßigkeiten zu entnehmen. Einzig und allein ist auffällig das die Coffeingehalte der schlecht fermentierten Bohnen zum Teil weitaus höher sind als die normaler Bohnen. Hellbraune und mit Schimmelpilz befallene Kakaobohnen haben einen niedrigeren Theobromingehalt. Halb-violette Bohnen haben nahezu identische Methylxanthingehalte wie die normalen Kakaobohnen.

Die Tabelle 8 zeigt den extrahierbaren Anteil an Methylxanthinen aus den Schalen von Kakaobohnen unterschiedlicher Provenienz und Sorte.

Tab. 8 Methylxanthingehalte von Kakaoschalen

Kakaocharge	Größe	Theobromin in mg/g	Coffein in mg/g
Ghana 1	klein	8,0	0,7
	mittel	6,8	0,8
	groß	9,8	0,8
Ghana 2	mittel	4,8	0,7
	Jumbo	16,2	2,8
Elfenbeinküste 1	klein	6,8	0,6
	mittel	5,3	0,5
	groß	7,1	0,8
Elfenbeinküste 2	mittel	5,4	0,4
96er Elfenbeinküste	klein	7,8	0,6
	mittel	6,7	0,7
	groß	7,0	0,8
Ecuador 1	klein	7,1	0,7
	mittel	8,7	0,8
	groß	11,5	1,2
Ecuador 2	mittel	5,5	0,9
Java 1	mittel	13,8	2,6
Madagaskar 1	mittel	5,4	0,7
81er Nigeria	klein	6,6	0,3
	groß	10,2	0,5

Die in der Tabelle dargestellten Werte sind starken Schwankungen unterlegen. Bei einigen Kakaosorten die Gehalte in allen drei Größenklassen aufweisen sind teilweise Anstiege des Theobromingehaltes mit der Größe der Kakaobohnen zu erkennen (z.B Ecuador 1). Andererseits kommt es häufiger vor, das der Theobromingehalt in der mittleren Kakaoklasse geringer ist als in der kleinen oder großen (Ghana 1; Elfenbeinküste 1; Ecuador 1)

Da die Ergebnisse der Abschätzung der Fettfreien Kakaotrockenmasse dienen sollen in der Praxis, werden hier einmal die Ober- und Untergrenze bestimmt und mit dem errechneten Wert der eigenen Analysen verglichen.

Tab. 9 Vergleich real ermittelter FFKTM mit abgeschätzter FFKTM

Kakaocharge	Größe	Methyl- xanthin in %	FFKTM (real)	FFKTM (Faktor 0,026)	FFKTM (Faktor 0,034)
Ghana 1	klein	0,9489	39,5	36,5	27,9
	mittel	1,1719	39,5	45,1	34,5
	groß	1,3916	39,5	53,5	40,9
Ghana 2	klein	1,4159	42,4	54,5	41,6
	mittel	1,5136	42,4	58,2	44,5
	groß	1,4825	42,4	57,0	43,6
	Jumbo	1,4479	42,4	55,7	42,6
Ghana 3	klein	0,93	39,7	35,8	27,3
	mittel	1,11	39,7	42,6	32,6
	groß	1,19	39,7	45,9	35,1
Elfenbeinküste 1	klein	1,2291	40,0	47,3	36,1
	mittel	1,3616	40,0	52,4	40,0
	groß	1,4274	40,0	54,9	42,0
Elfenbein 2	klein	1,1266	41,6	43,3	33,1
	mittel	1,4780	41,6	56,8	43,5
	groß	1,3301	41,6	51,2	39,1
Elfenbeinküste 3	klein	1,08	43,2	41,4	31,7
	mittel	1,21	43,2	46,7	35,7
	groß	1,29	43,2	49,5	37,9
Elfenbeinküste 96er	klein	1,11	47,8	42,8	32,8
	mittel	1,28	44,5	49,1	37,6
	groß	1,33	41,2	51,1	39,0
Ecuador 1	klein	1,0813	41,1	41,6	31,8
	mittel	1,2133	41,1	46,7	35,7
	groß	1,1750	41,1	45,2	34,6
Ecuador 2	klein	1,1428	43,8	44,0	33,6
	mittel	1,4723	43,8	56,6	43,3
	groß	1,4440	43,8	55,5	42,5
Java 1	klein	1,2448	44,0	47,9	36,6
	mittel	1,4565	44,0	56,0	42,8
	groß	1,4986	44,0	57,6	44,1
Java 2	klein	0,95	45,0	36,6	28,0
	mittel	1,26	45,0	48,4	37,0
	groß	1,29	45,0	49,5	37,9
Madagaskar 1	klein	1,0614	42,1	40,8	31,2

	mittel	1,1805	42,1	45,4	34,7
	groß	1,2185	42,1	46,9	35,8
Madagaskar 2	klein	0,79	43,1	30,4	23,2
	mittel	0,88	43,1	33,9	25,9
	groß	0,85	43,1	32,7	25,0
Togo	klein	1,10	42,1	42,2	32,3
	mittel	1,34	42,1	51,5	39,4
	groß	1,37	42,1	52,7	40,3
Venezuela	klein	1,01	42,3	39,0	29,8
	mittel	1,19	42,3	45,7	34,9
	groß	1,13	42,3	43,5	33,3
Nigeria 81er	klein	1,22	50,4	46,7	35,7
	mittel	1,39	43,9	53,6	41,0
	groß	1,38	42,1	53,0	40,5

Die Tabelle 9 zeigt zum Teil selbst ermittelte Werte und theoretische Werte. Die grau markierten Felder zeigen, wo die fettfreie Kakaotrockenmasse (real) nicht mit den theoretischen Werten übereinstimmt. Der Vergleich von Theoretischer FFKTM und wirklich ermittelter FFKTM zeigt, dass in vielen Fällen der reale Wert außerhalb der Intervalle der theoretischen Werte liegt. Es fällt auf das am häufigsten die Werte der FFKTMn der kleinen Gewichtsklassen nicht übereinstimmen, bzw. der reale Gehalt FFKTM zwischen den anderen beiden liegt.

Hiermit wurden nahezu alle Methylxanthingehalte, die im Laufe der Arbeit ermittelt worden sind präsentiert und erläutert. Im Anhang befindet sich dazu eine vollständige Übersicht in Tabellenform (Tabelle 11-12).

## 5 DISKUSSION

### 5.1 Größeneinteilung

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war es, Kakaobohnen unterschiedlicher Herkunft und Erntezeitpunkte, in Hinblick auf unterschiedliche Analysemethoden mit einander zu vergleichen. Dazu mussten die Kakaobohnen in geeigneter Weise aufbereitet werden. Die Zielstellung der Arbeit, zu untersuchen, ob der Methylxanthingehalt abhängig von der Größe der Kakaobohnen ist gibt hier wichtige Schritte vor. Zunächst erfolgte eine Einteilung der Kakaobohnen in Größenklassen, die auf Grund großer Streubreiten (siehe Abb. 5-6) der Werte verworfen werden musste. Die Größe, das Volumen der Kakaobohnen kann allerdings auch direkt bestimmt werden und nicht über Umwegen. Das Messen von Höhe, Länge und Breite führt nicht zu einem Ergebnis der Größe, sondern zu einem weiteren Problem, die Berechnung des Volumens. Bei allen gemessenen Werten mit Fehlern zu rechnen, da die höchste Stelle, längste Stelle und breiteste Stelle mit dem Auge bestimmt wurden. Hinzu kommt eine starke Variabilität der Kakaobohnen in der Ausprägung ihrer Form. Eine geeignete Formel zur Berechnung des Volumens kann ganz allein aus diesem Grund nicht erfolgen. Bei dem Versuch der direkten Bestimmung des Volumens, welcher in dieser Arbeit nicht erfolgt ist, würden die Kakaobohnen mit einem Fluid in Berührung kommen. Die Messung erfolgt über Volumenverdrängung, wobei die Auswirkungen auf die spätere Analytik mehr als fraglich ist. Zu dem Volumen wurde auch die Masse bestimmt. Da es sich hier nicht um das „richtige“ Volumen der einzelnen Kakaobohnen gehandelt hat, ist es nicht möglich gewesen auf die Dichte der Kakaobohnen einzugehen, die jedoch im Rahmen von Untersuchungen nicht ausgewählter Kakaobohnengrößen, hätte stattfinden können. Auf Grund der Diskrepanz der Bestimmung von Größenklassen anhand des Volumens wurde Schlussgefolgert die Größe nach der Masse einzuteilen. Die Masse kann unmittelbar bestimmt werden durch das Auflegen der Kakaobohnen auf eine geeignete Waage. Die Ergebnisse müssen in eine geeignete Darstellungsvariante gebracht werden, um Größenklassen einteilen zu können. Dabei ist eine Arbeit von Kickartz et al. (1987) hilfreich gewesen, sowie die Studie der FGCCI (cocoa atlas), die die Massen der Kakaobohnen in Histogrammen dargestellt haben. Es wurde versucht in möglichst vielen Varianten Histogramme mit hoher Aussagekraft zu generieren, jedoch war dies anhand einer kontinuierlichen Einteilung der Intervalle nicht gelungen. Die Vergleichbarkeit einzelner

Intervalle in der Häufigkeitsverteilung bleibt auf der Strecke, doch ist es möglich gewesen anhand der Einteilung (siehe Methode 3.2.4; Abb. 7) Größenklassen festzulegen. Diese Einteilung dient zusätzlich dem Zweck eine ausreichende Probenmenge für die chemische Analyse zur Verfügung zu haben.

## **5.2 Fettfreie Kakaotrockenmasse (FFKTM)**

Die fettfreie Kakaotrockenmasse lässt sich, wie bereits erwähnt, über den Gehalt der Methylxanthine abschätzen. Konsequenz der Vermutung, dass die Methylxanthingehalte an die Größe der Kakaobohnen geknüpft sind, musste die Ermittlung der Gehalte an Fett und Wasser der einzelnen Kakaochargen und Größeneinteilungen erfolgen. Hierzu sind die Ergebnisse im Ergebnisteil unter den Punkten 4.5 bis 4.7 zu finden. Zunächst wird der Wassergehalt der gravimetrischen Wassergehaltsbestimmung diskutiert. Hierzu ist eine Gesamtdarstellung aller Kakaoprovenienzen und Kakaochargen in der Abbildung 8 zu finden. Im Diagramm war aufgefallen, dass die Wassergehalte später angelieferter Kakaobohnen deutlich tiefer lagen als die der zuerst gemessenen. Ursachen hierfür lassen sich im Transport und der Lagerung vermuten. Die Kakaobohnen werden z.T. in Jutesäcken, aber auch offen als Schüttgut im Hafen gelagert. Da den Kakaobohnen eine hygroskopische Wirkung nachgesagt wird, unterliegen die Wassergehalte der Kakaobohnen gewissen Schwankungen. Einen Unterschied von ca. 1 % sollten diese jedoch nicht annehmen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Kakaobohnen alle später angeliefert wurden im Hafen. Das würde heißen die Ursachen für die unterschiedlichen Wassergehalte im Ursprungsland zu finden sind oder auf dem Transportweg. Beides kommt dafür in Frage. Zum einen herrschen unterschiedliche klimatische Bedingungen im Verlauf eines Jahres, auch in der äquatorialen Zone und es kommt zu unterschiedlichen Trocknungsergebnissen vor Ort. Zum anderen bildet sich beim Transport auf den Schiffen in Lagerräumen häufig Kondenswasser, was für ein Eigenklima in den Laderäumen sorgt. Auf Grund der hygroskopischen Wirkung nehmen Kakaobohnen möglicherweise Wasser auf. Von Monat zu Monat verändern sich die Bedingungen für die Verschiffung, auf Grund des Temperaturgefälles von Süd nach Nord. Die geringsten Schwierigkeiten sollten also im europäischen Sommer auftauchen. Die Proben sind zwar alle im Sommer untersucht worden, jedoch besteht nicht die Möglichkeit nachzuvollziehen, wann diese den Hamburger Hafen erreicht haben. Das heißt sie können zum Teil Monate dort gelegen haben. Die

Ursache des erniedrigten Wassergehalts kann also rein zufällig entstanden sein, oder bei der Lagerung im Labor. Die Wassergehalte liegen alle im Soll unter der 7 % Grenze. Die Schwankungen innerhalb der Provenienz sind, nach den eben Erläuterten Ursachen normal und können als Grundlage für die Errechnung der FFKTM dienen. Eine Unterteilung der Kakaochargen in Größenklassen ist für die Bestimmung des Wassergehaltes nicht erfolgt, da der Anteil sehr gering ist. Es wurde in Betracht gezogen, dass dadurch teils ungenauere Werte für die FFKTM entstehen würden, die sich aber im Bereich von einem Prozent für die Gesamtdiskussion nicht negativ auswirken. Zusätzlich zu den Provenienzen wurden Kakaos in der Kakaoverarbeitung untersucht. Die Ergebnisse dazu finden sich in den Diagrammen 9-11. Die drei Diagramme gleichen sich im Verlauf der Wassergehalte über den Kakaoverarbeitungsprozess hinweg. Der Wassergehalt der Kakaobohnen der Anlieferung entspricht der Größe der anderen Provenienzen bzw. Muster. Der Wassergehalt nach dem Brecher ist etwa 1,5 % tiefer als vor der Verarbeitung. Dies hängt mit den hohen Temperaturen zusammen und der Behandlung. Beim Vorwärmen verdunstet schon ein Teil des Wassers, allerdings wird bei der Debakterisierung überhitzter Wasserdampf zugeführt. Bei der nachgestellten IR-Behandlung wird das Wasser in und unter den Schalen so stark erhitzt, dass es verdampft. Daher ist ein absinken des Wassergehaltes zu erwarten. Ebenso verhält es sich bei den Verarbeitungsschritten des Röstens und der Kugelmühle, wo ebenfalls sehr hohe Temperaturen erreicht werden, die das Wasser verdampfen lassen. Hier sind die Kakaobohnen bereits in „Nibs“-Form bzw. Kakaomasse und haben, somit eine größere Oberfläche und eine teilweise oder ganz zerstörte Oberflächenstruktur. Auf Grund der größeren Angriffsfläche kann schneller und schonender geröstet werden und das Wasser kann schneller entweichen, so dass der Wassergehalt auf unter 1 % sinkt. Der Unterschied der einzelnen Kakaomassen besteht in den erreichten Wassergehalten. Es sollten Wassergehalte unter 1 % nach der Verarbeitung vorliegen, jedoch liegen die Werte des Edel Hell-Kakaos knapp unter 2 %. Ursachen hierfür wurden nicht gefunden. Da alle ermittelten Wassergehalte der Literatur zu Folge zu niedrig sind, wurden weitere Untersuchungen angestellt, so dass eine zweite Methode mit verlängerter Trockenzeit verwendet wurde, die jedoch kaum etwas an den Werten geändert hat. Kakaobohnen besitzen eine Vielzahl flüchtiger Stoffe. Daher bestand die Notwendigkeit den Wassergehalt zu bestimmen über die Karl Fischer Titration, da bei der Trockenschrankmethode die flüchtigen Stoffe mit in die Berechnung einfließen, ohne dass man diese eigentlich berücksichtigen will. Die Karl Fischer

Titration würde im Rahmen einer Nachuntersuchung an Edel Hell Kakao durchgeführt, mit dem Ergebnis das der Wassergehalt ca. 0,5 % unterhalb der bis dato ermittelten Werte liegt. Ein Gehalt von 0,5 % flüchtiger Stoffe ist auch nicht unbedingt abwegig. Also hätten die Wassergehalte möglicherweise mit beiden Methoden bestimmt werden sollen, oder nur mit der Karl Fischer Methode. Andererseits kann man annehmen, dass in den, in der Trockenschrankmethode mit bestimmten, flüchtigen Stoffen keine Methylxanthine vorhanden sind. Methylxanthine sind schwer in Wasser löslich und verdampfen auch nicht bei Raumtemperatur. Demzufolge ist der Wassergehalt der ermittelt wurde nicht korrekt, aber der von der Gesamtmasse abgezogene Gehalt um die FFKTM zu errechnen liegt dem näher, als nur den Wassergehalt der Karl Fischer-Titration zu subtrahieren. Das ausschlaggebende Kriterium für die Berechnung der fettfreien Kakaotrockenmasse bildet allerdings der Fettgehalt. Dieser kann 40 – 60 %, auf die Trockenmasse bezogen, betragen. Auch hier wurde der Gehalt für die ganzen Provenienzen bestimmt, was sich als fatal erweist im Bezug auf die Berechnung der FFKTM. Die Fettgehalte unterliegen ihren natürlichen Schwankungen. Vor allem ist der Fettgehalt von den klimatischen Bedingungen im Erzeugerland abhängig. Im Verlauf des Transports oder der Lagerung, sowie der Verarbeitung (welche hier nicht untersucht wurde, weil es dem Gegenstand der Arbeit nicht bedurfte) treten keine bzw. kaum Veränderungen auf. Die Fettgehalte der Konsumkakaos liegen durchschnittlich über denen der Edelkakaos (Abb. 12), jedoch stellt sich dieser Sachverhalt bei der Darstellung Abbildung 13 gegenteilig dar. Der Fettgehalt mittlerer und großer Bohnen von Ecuador-Kakao liegt hier über denen der Konsumkakaos. Zieht man die Tabelle 1 hinzu wird klar, das Edelkakaos im Mittel größer sind als Konsumkakaos. Demzufolge sollte der Gesamtfettgehalt der Partie eines Edelkakaos den einer Partie Konsumkakao übersteigen. Die Abbildung 12 aber zeigt ein gegensätzliches Bild. Die Fettgehalte der unterschiedlichen Größenklassen zeigen einen Anstieg mit größer werdender Kakaobohnengröße, jedoch lässt sich das anhand der geringen Anzahl untersuchter Proben im Größenklassensegment nicht mit Sicherheit sagen. Die Vermutung liegt dennoch nahe, da die Tendenz besteht. Eine Bestätigung der getroffenen Aussagen ist auch in der Abb. 14 zu erkennen, da der Fettgehalt des Konsumkakaos höher ist als der der Edelkakaos im direkten Vergleich. Die errechneten FFKTM-Gehalte aus den Wassergehalten und den Fettgehalten finden sich in den Tabellen 11 und 12 wieder. Zur Berechnung wurden auch für die Fettgehalte Durchschnittswerte verwendet, da die Provenienz als

Ganzes untersucht wird. Der Fehler der Dabei entsteht ist abhängig vom Wassergehalt, der wie wir wissen auch zum Teil einen 1 %-igen Fehler beinhaltet. Dies hat zur Folge, dass in der nachstehenden Betrachtung der Methylxanthingehalte der Fehler ebenfalls enthalten ist.

### 5.3 Analyse der Methylxanthine

Die Analysen der Methylxanthine der unterschiedlichen Kakaoprovenienzen und der differenzierten Größenklassen haben recht eindeutige Ergebnisse gezeigt. Die Methylxanthine der einzelnen Kakaosorten steigen mit der zunehmenden Gewichtsklasse (Größenklasse) an. Dies zeigen die Abbildungen 15 bis 20 eindrucksvoll. Die Anstiege sind jedoch nur zum Teil signifikant. Ghana 2 und Elfenbeinküste 2 zeigen Ausnahmeerscheinungen. Ghana 2 weist tatsächlich nahezu identische Werte auf und Elfenbeinküste 2 hat einen Wendepunkt im Methylxanthingehalt nach der mittleren Größenklasse, so dass der Gehalt der großen Kakaobohnen hier niedriger ist. Der Methylxanthingehalt ist allerdings nicht niedriger als der kleiner Kakaobohnen, so dass tendenziell ein Anstieg zu verzeichnen ist. Ähnlich stellen sich auch alle Diagramme der Edelkakaos dar, bis auf die Provenienz Java. Es erfolgt ein leichter Rückgang der Methylxanthingehalte von mittlerer Kakaobohnengröße zu großer Kakaobohnengröße. Matissek (2000) formuliert die Vermutung, dass Unterschiede der Methylxanthine unterschiedlicher Größenklassen auf die Fermentation zurückgehen. In der 2. Phase der Fermentation werden innere Bestandteile verflüssigt und aus der Kakaobohne ausgespült. Auf Grund chemischer Änderungen und der Änderung des Milieus einiger Inhaltsstoffe, werden Methylxanthine löslich und spülen mit aus den Kakaobohnen aus. Bestätigen lässt sich diese Theorie anhand der Tabelle 8. Die Schalen der Kakaobohnen enthalten nahezu 1 % Methylxanthine, die allerdings nur zu 25 % während des Wachstums dort hin eingelagert wurden. Die restlichen ca. 75 % gelangen durch die Fermentation in die Schale. Das Phänomen des Rückgangs der Methylxanthingehalte von mittel nach groß könnte also an der Fermentation liegen, da mittlere und große Bohnen unterschiedliche Oberflächen-Volumenverhältnisse besitzen. Demzufolge besitzen die großen Bohnen eine größere Oberfläche über die die Methylxanthine ausspülen können. Die Coffeingehalte sind wesentlich kleiner als die Theobromingehalte und entsprechen von Kakao zu Kakao nur 1/5 bis 1/20 des Theobromingehaltes. Am auffälligsten ist der niedrige Coffeingehalt bei Nigeria 81er. Das

Alter des Kakaos von 27 Jahren hat sich möglicherweise auf den Coffeingehalt ausgewirkt, doch ist dieser ähnlich stabil und kompliziert herauszulösen wie Theobromin (MERCK, 2001). Da keine Daten zu dem Nigeria-Kakao aus dem Jahre 1981 vorliegen fällt es schwer zu vermuten, dass ein Abbau stattgefunden hat. Vergleicht man die Coffeingehalte der Edelkakaos mit denen der Konsumkakaos, so stellt man zunächst kaum ein Unterschied fest. Aus der Tabelle 11 geht jedoch hervor, dass die Verhältnisse bei Edelkakaos bedeutend niedriger sind als die der Konsumkakaos. Das heißt bei ähnlichen Theobromingehalten besitzen die Edelkakaos immer mehr Coffein. Es ist allerdings der Fall das die Konsumkakaos einen minimal höheren Theobromingehalt haben, welcher aus dem eben beschriebenen Grund im Methylxanthingehalt nicht auffällt. Dieser Umstand lässt sich auch in der Tabelle 12 erkennen, bei den Methylxanthingehalten der Kakaoverarbeitung. Auf Grund der Tatsache, dass sich ein Gramm Theobromin in 2000 ml Wasser oder 150 ml kochendem Wasser gut lösen lassen (MERCK,2001), liegt die Vermutung nahe, dass beim Debakterisieren, IR-Behandeln und dem „Petzomieren“ Methylxanthine herauslösen. Auch hierbei spielt das Volumen-Oberflächen-Verhältnis eine Rolle, doch kann keine Probe ganzer Bohnen gezogen werden. Das hätte es erlaubt auch hier unterschiede der Herauslösung von Methylxanthinen an der Kakaobohnengröße festzumachen. Die Abbildung 21 zeigt die Methylxanthingehalte der einzelnen Kakaoverarbeitungsschritte. Durch das Abfallen der Kurven lässt sich vermuten, dass auch hier einheitliche Werte der FFKTM eingesetzt wurden. Hier wurden für jeden Verarbeitungsschritt die FFKTM einzeln herangezogen. Das heißt die FFKTM steigt mit der Kakaoverarbeitung an, auf Grund des Verdampfens von Wasser. Die Abbildung 21 zeigt einen Abfall der Methylxanthingehalte nach dem Brecher bei Edel Hell Kakao. Der Abfall des Wassergehaltes der in direkter Beziehung steht bewirkt ebenso eine Reduzierung des Methylxanthingehalts. jedoch beträgt der Wassergehaltsunterschied nur einen Prozent, und kann damit nicht im Ganzen für den Unterschied verantwortlich sein. Eher ist die Anmerkung bei dem Kakaoverarbeitungen von Konsumkakao und Edel Dunkel-Kakao anzubringen. Hier bestehen berechtigte Gründe. Über einem Fehler bei der Bestimmung des Methylxanthingehaltes der Rohbohnen von Edel Hell ist ebenso nachzudenken. Ein Anstieg der Methylxanthingehalte während der Verarbeitung ist unumstritten nicht möglich. Nach FINCKE (1965) Der Gehalt an Methylxanthinen wird hinzu durch den Röstprozess nicht verändert, doch lässt sich danach schwerer mit Wasser herauslösen. An einen Anstieg der Methylxanthine ist somit nicht zu denken, bis auf nach

der Kugelmühle. Die Scherung der Kakaoteilchen erhöht die Herauslösbarkeit einiger Inhaltsstoffe enorm.

Die unterschiedlichen Fermentationen haben kaum Einfluss auf den Methylxanthingehalt, jedoch lässt sich das anhand der geringen Probenmenge schlecht abschätzen. Auch lässt sich nicht abgrenzen wie die Unterschiede bei kleinen und großen Bohnen schlecht fermentierter Kakaobohnen aussehen. Auffällig sind nur die teilweise sehr großen Coffeingehalte, die befürchten lassen, dass das Theobromin-Coffein-Verhältnis herabgesetzt wird, wodurch es eine Abgrenzung von Edel und Konsumkakao schwierig macht, da das Verhältnis durchaus als Indikator zur Unterscheidung dienen kann. Schlecht fermentierte Kakaobohnen erweisen sich dann als störend, nicht nur auf Grund der Tatsache, dass der Kakaogeschmack darunter leidet.

In der Tabelle 9 sind die FFKTM zu finden zu den Kakaoprovenienzen. In der Tabelle befinden sich auch die theoretisch ermittelten Werte die der Abschätzung der FFKTM dienen sollen.

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht stimmen diese Werte oft nicht überein, so dass eine Änderung an höhere Stelle diskutiert werden sollte.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit werden chemische Untersuchungen an Kakaobohnen unterschiedlicher Provenienz gemacht. Ausgewählt werden dafür unterschiedliche Rückstellmuster eines Süßwarenunternehmens, die sich in Anlieferung und Provenienz unterscheiden. Es wird der Schnitttest an den Kakaochargen vorgenommen, wodurch auch schlecht fermentierte Kakaobohnen zum Vorschein kommen und aussortiert werden können, die später noch Untersuchungen notwendig machen. Die Kakaobohnen werden in Höhe, Länge und Breite vermessen, um über eine ausgewählte Formel das Volumen zu errechnen. Dies ist die Grundlage zur Einteilung der Bohnen in Größenklassen. Nach der Feststellung, dass diese Einteilung einer zu großen Schwankung unterliegt, werden die vorab gewogenen Kakaobohnen Gewichtsklassen unterteilt. Die Gewichtsklassen richten sich nach der Menge der darin enthaltenen Bohnen, die keinesfalls unter zehn liegen sollte. Es werden drei Gewichtsklassen Klein, Mittel und Groß eingeteilt, die der folgenden Betrachtung als Grundlage dienen. Es werden für die Betrachtung der Methylxanthingehalte, die es zu untersuchen gilt, Wassergehalt und Fettgehalt bestimmt um die fettfreie Kakaotrockenmasse bestimmen zu können. Es erweist sich als Notwendig um die Betrachtung abzurunden auch Schalenanteil und deren Methylxanthingehalt zu bestimmen. Die Untersuchungen der Gewichtsklassen ergaben Unterschiede der Methylxanthingehalte, vor allem aber der Theobromingehalte abhängig vom Gewicht der Kakaobohnen zum einen, aber auch von der Provenienz, was zum Teil durch unterschiedliche Genotypen der Kakaobohnen bedingt ist. Untersucht wurden zusätzlich unterschiedliche Fermentationen der Gewichtsklasse Mittel, um den Einfluss auf die Kakaoproduktion abschätzen zu können. Desweiteren wird die Kakaoproduktion betrachtet. Hierbei werden begründete Vermutungen angestellt, die es nötig machen den Kakaoprozess zu begleiten und an unterschiedlichen Messpunkten Proben zu ziehen, die ebenfalls nach Abhängigkeiten des Methylxanthingehalts untersucht werden. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Methylxanthingehalte von der Gewichtsklasse abhängig sind. Es ist möglich Edelkakao von Konsumkakao mit Hilfe des Verhältnisses von Theobromin und Coffein abzugrenzen, auch wenn es hier noch weiterer Studie bedarf. Nicht kann festgestellt werden warum Methylxanthingehalte innerhalb einer Provenienz stark schwanken, auf Grund von unzureichenden Informationen und Spezifikationen der Anbauländer und Lieferanten. Der

Methylxanthingehalt nimmt während der Kakaoverarbeitung nicht ab. Zusätzlich ist mit den analytisch ermittelten Gehalten an Theobromin und Coffein eine Abschätzung des Gehaltes an fettfreier Kakaotrockenmasse (FFKTM) in Kakaoerzeugnissen möglich. Da die Methylxanthingehalte in den verschiedenen Kakaosorten durchaus unterschiedlich sind, aber zur Schokoladenherstellung in der Regel Mischungen („Blends“) eingesetzt werden, kann für die Berechnung der fettfreien Kakaotrockenmasse ein Intervallvorschlag von 2,4-3,4 herangezogen werden.

In Hinblick auf weitere Betrachtungen der Methylxanthine in Kakaobohnen unterschiedlicher Provenienz und Größe müsste man mehr Proben in einem größeren Probenumfang untersuchen, sowie die Eignung der Untersuchung überprüfen, die in dieser Arbeit gemacht wurde. Daher ergeben sich die Diskussionen über die FFKTM, da nicht konsequent geplant worden ist. Somit sollte in weiteren Arbeiten eine Dichte und Volumenbestimmung erfolgen, da darin viele Ursachen für Größeneinteilung und Gehalt von Inhaltsstoffen einfacher zu diskutieren sind. Dazu muss eine Überprüfung erfolgen, ob sich die Methoden nicht negativ auf die chemischen Untersuchungen wirken.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

### BÜCHER UND ZEITSCHRIFTEN

- Aly, Z.H.: Studies on caffeine and theobromine in sheep. II. Caffeine. Zentralbl. Veterinarmed, 1981.
- Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG: Verfahren zur Probennahme und Untersuchung von Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen; Bundesgesundheitsamt (Hrsg. und Red.): diverse Methoden.
- Andersson, M.; Koch, G.; Lieberei, R.: Structure and function of the seed coat of *Theobroma cacao* L. and its possible impact on flavourprecursor development during fermentation. Journal Applied Botany and Food Quality, 2005.
- Anonymus: Global research on cocoa (GRO-Cocoa). Egham: CABI Commodities, 2005
- Bartley, B. G. D.: The genetic diversity of cacao and its utilization. Oxfordshire, Cambridge: CABI Publishing, 2005
- BECKETT, S.-T.: Moderne Schokoladentechnologie. 1. Auflage. Hamburg: Behrs Verlag, 1990.
- Biehl, B.: Veränderungen der subzellulären Struktur in Keimblättern von Kakaosamen während der Fermentation und Trocknung. Zeitschrift für Lebensmittel - Untersuchung und Forschung (153), 1973.
- Biehl, B.; Diekmann, D.: Kakaobohnenprüfung. 2. Auflage. Hamburg: Verlag Gordian-Max Rieck GmbH, 1951.
- Bucheli, P.; Rousseau, G.; Alvarez, M.; Laloi, M.; McCarthy, J.: Developmental Variation of Sugars, Carboxylic Acids, Purine Alkaloids, Fatty Acids, and Endoproteinase Activity during Maturation of *Theobroma cacao* L. Seeds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001.
- Bytof, G.; Knopp, S. E.; Schieberle, P.; Teutsch, I.; Selmar, D.: Influence of processing on the generation of  $\gamma$ -aminobutyric acid in green coffee beans. European Food Research and Technology, 2004.
- Cheesman, E.: Notes on the nomenclature, classification and possible relationship of cocoa populations. Tropical Agriculture Vol. 21, 1944.

- CHOU, C.C.; VICKROY, T. W.: Antagonism of adenosine receptors by caffeine and caffeine metabolites in equine forebrain tissues.2003.
- Cuatrecasas, J.: Cocoa and its allies. Bulletin of the United States National Museum: Vol. 65, 1964.
- Dand, R.: The international cocoa trade. London: Woodhead publishing, 1993.
- Daymond, A. J.; Hadley, P.: Differential effects of temperature on fruit development and bean quality of contrasting genotypes of cocoa. Annals of Applied Biology 153, 2008.
- Diekmann, D.; Biehl, B.: Kakaobohnenprüfung 1961/62. 2. Auflage. Verlag Gordian-Max Rieck GmbH, 1962.
- Ducke, A.: On the Brazilian Theobroma species. Bol. Tecn. Inst. Agron. Norte. Vol. 28, 1953.
- End, M.: New EU regulation on maximum residue levels of pesticides in food. José, Costa Rica: 15<sup>th</sup> International Cocoa Research Conference, 2006.
- Figueira, A.; Janick, J.; BeMiller, J. N.: New products from *Theobroma cacao*. Indianapolis, Indiana: Proceedings of the second national symposium, 1993.
- Fincke, A.; Lange, H.; Kleinert, H.: Handbuch der Kakaoerzeugnisse, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1965.
- Fowler, M. S.: Quality for cocoa powders producers. Montpellier: Cocoa Meeting, 1995.
- Franke, G.; Pfeiffer, A.: Kakao. Wittenberg Lutherstadt: A. Ziemsen Verlag, 1964.
- Griffiths, G.; Harwood, J.L.: The regulation of triacylglycerol biosynthesis in cocoa. Planta Vol. 184, 1991.
- Hammerstone, J. F. Jr. et al.: Purine alkaloid distribution within *Herrania* and *Theobroma*. Phytochemistry Vol. 35, 1994.
- Heinzler, M.; Eichner, K.: Verhalten von Amadori-Verbindungen während der Kakaoverarbeitung. 1. Bildung und Abbau von Amadori-Verbindungen. Zeitschrift für Lebensmittel – Untersuchung und Forschung. Vol. 192, 1991.
- Jinap, S.; Thien, J.; Yap, T. N.: Effect of drying on acidity and volatile fatty acids content of cocoa beans. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1994.

- Kickartz, E.; Schartmann, B.; Sacher, H.: Der Puringehalt des Rohkakaos in Abhängigkeit vom Kakaobohnengewicht. Weinheim: Verl. Chemie. Vol. 41, 1987.
- KLEINERT, J.: Handbuch der Kakaoverarbeitung und Schokoladenherstellung. 1. Aufl. Hamburg: Behrs Verlag, 1997.
- Lachenaud, P.; Mossu, G.: Comparative study of the influence of two methods of management on the production factors of a cocoa farm. Café Cacao Thé. Vol.29, 1985.
- Lanaud, C.: New information on the biology of the cacao. Thèse, Université de Paris Sud, 1987.
- Lange, H.; Fincke, A.: Kakao und Schokolade. In: Handbuch der Lebensmittelchemie. Band 6, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1970.
- Laurent, V.; Risterucci, A. M.; Lanaud, C.: RFLP study of genetic diversity of Theobroma cacao. Angewandte Botanik. Vol. 68, 1994.
- Lehmann, G.; Martinod, P.: Alkaloid- (oder purin-) haltige Lebensmittel. Lebensmitteluntersuchung und –Forschung. Vol. 132 ,1967.
- Lieberei, R.; Rohsius, C.: Cocoa atlas 2003. CD-Rom, 2006.
- Lockwood, R.: Cocoa breeding is profitable, Ghana as a case study. San José, Costa Rica: 5<sup>th</sup> IGNIC Workshop, 2006.
- Lopez, A. S.; Dimick, P. S.: Enzymes involved in cocoa curing. London: Elsevier Science Publisher; Food Enzymologie, 1991.
- LÖSCHER, W.: Pharmaka mit Wirkung auf das Zentralnervensystem. In: Pharmakotherapie bei Haus- und Nutztieren. Berlin Hamburg: Parley Verlag, Kroker, R. (Hrsg.), 2003.
- Matissek, R.: Methylxanthine in Kakao. Eine Übersicht in drei Teilen. Teil I. Süßwaren. Vol. 42, 1998.
- Marcano, M. et al.: Adding value to cocoa germplasm information with domestication history and admixture mapping. Theoretical and Applied Genetics. Vol. 114, 2007.
- Motamayor, J. C.; Risterucci, A. M.; Laurent, V.; Moreno, A.; Lanaud, C.: The genetic diversity of Criollo cacao and its consequence in quality breeding. Memories of the first Venezuelan cocoa congress, 2000.

- Müller, S.; Rohsius, C.; Lieberei, R.: Anatomical and physiological characteristics of *Theobroma spec.* Seeds and their relevance to processing. Kota Kinabalu, Malaysia: 13<sup>th</sup> International Cocoa Conference, 2000.
- Mutschler, E.: Lehrbuch der Pharmakologie & Toxikologie. 7. Auflage, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996.
- Ney, K. H.: Cocoa Off-Flavours. Charalambous, G..Developments in Food Science. Vol. 28, 1992.
- N´Goran, J. A. K.; Laurent, V.; Risterucci A. M.; Lenaud, C.: Comparativ genetic diversity studies of *Theobroma cacao L.* using RFLP and RAPD markers. Heredity, 1994.
- Parra, P.G.: Origin of Venezuelan cacao. Aragua: First Venezuelan Cocoa Congress, 2000.
- Pauline, D.; Eskes, A. B.: Cocoa – breeding strategies. Plantations, Recherche, Development. Vol. 2, 1995.
- RALL, T. W.: Drugs used in the treatment of asthma. In: The Pharmacological Basis of Therapeutics, New York: Taylor (Hrsg.), 1993.
- Rohse, H.: Schokoladentechnologie. 2008.
- Rohsius, Chr.: cocoa atlas edition 2003.
- Sawynok, J.; Yaksh, T. L.: Caffeine as an analgesic adjuvant: a review of pharmacology and mechanisms of action. Pharmacol. Rev. 45, 1993.
- SCHOLZ, E.: Karl – Fischer – Titration. 1. Auflage. Berlin: Springer Verlag, 1984.
- Schormüller, J.; Melchior, H.: Handbuch der Lebensmittelchemie- alkaloidreiche Genussmittel, Gewürze, Kochsalz. Heidelberg-Berlin-Hamburg: Springer Verlag, 1970.
- Schwan, R. F.; Rose, A. H.; Board, E. G.: Microbial fermentation of cocoa beans, with emphasis on enzymatic degradation of the pulp. Journal of Applied Bacteriology, 1995.
- Stantschew, W.: Schimmelpilze in Kakaobohnen. Die Lebensmittelindustrie. Vol. 23, 1976.
- Stoll, L.: Rohsius, C.; Niemenak, N.; Sukha, D. A.; Lieberei, R.: Formation of the bitter tasting gamma-aminobutyric acid (GABA) in the course of fermentation and germination processes. San José, Costa Rica: 15<sup>th</sup> International Research Conference, 2006.

- Wolters, B.: Zur Verbreitungsgeschichte und Ethnobotanik indianischer Kulturpflanzen, insbesondere des Kakaobaumes. Journal of Applied Botany. Vol. 73, 1999.
- Wood, G.A.R.; Lass, R. A.: Cocoa. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1989.
- Wright, D. C., et al.: Accumulation of Lipids, Proteins, Alkaloids and Anthocyanins during Embryo Development in vivo of cacao. Oil Chemist's Society. Vol. 59, 1982.
- Ziegler, G.; Biehl, B.: Analyses of cocoa flavour components and flavour precursors. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.

---

### INFOMATERIAL

- URL: <http://www.icco.org>
  - URL: <http://www.icco.org/statistics/monthlyreview.aspx>
- URL: <http://www.theobroma-cacao.de>
  - URL: <http://www.theobroma-cacao.de/aktuelles/aktuelle-meldungen/>
- URL: <http://www.lci-koeln.de>
  - URL: [http://www.lci-koeln.de/frs\\_5.htm](http://www.lci-koeln.de/frs_5.htm)
- URL: <http://www.kakaoverein.de>
  - URL: [http://www.kakaoverein.de/rk\\_34.html](http://www.kakaoverein.de/rk_34.html)
- URL: <http://www.tis-gdv.de>
  - URL: <http://www.tis-gdv.de/tis/tagungen/svt/svt98/mothes/mothes.htm>
- URL: <http://www.worldcocoafoundation.de>
- URL: <http://www.suesswarentechnik.de>

## 8 TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1	100 g-Bohnenanzahl und 100-Bohnen-Gewicht_____	40
Tab. 2	Schalenanteil von Kakaobohnen_____	44
Tab. 3	Wassergehalt der Schalen ausgewählter Kakaobohnen_____	49
Tab. 4	Wassergehalte nach Trockenschrankmethode_____	49
Tab. 5	Wassergehalt mit Karl-Fischer-Titration_____	50
Tab. 6	Statistische Untersuchung der Methylxanthinbestimmung_____	54
Tab. 7	Methylxanthingehalte unterschiedlicher Fermentationen_____	63
Tab. 8	Methylxanthingehalte von Kakaoschalen_____	64
Tab. 9	Vergleich real ermittelter FFKTM mit abgeschätzter FFKTM_____	65
Tab. 10	Histogramm Rohdaten_____	87
Tab. 11	Methylxanthingehalte Rohkakao_____	90
Tab. 12	Methylxanthingehalte der Kakaoverarbeitung_____	91

## 9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1	Fermentation, Trocknung und Lagerung von Kakaosamen (ROHSIUS)	17
Abb. 2	Verfahrensablauf der Debakterisierung (ROHSE, 2008)	20
Abb. 3	Dünnschichtverdampfer „Petzomat“ (ROHSE, 2008)	24
Abb. 4	Schematischer Ablauf der Kakaoverarbeitung	25
Abb. 5	Masse -Volumen Diagramm von Ecuador 2	41
Abb. 6	Masse -Volumen Diagramm von Madagaskar 1	42
Abb. 7	Histogramm Edel- und Konsumkakaos	43
Abb. 8	Wassergehalte der Rohkakaobohnen	45
Abb. 9	Wassergehalt von Konsumkakao (KV)	46
Abb. 10	Wassergehalte von Edel Dunkel (KV)	47
Abb. 11	Wassergehalt von Edel Hell-Kakao (KV)	48
Abb. 12	Fettgehalt von Kakaochargen gemischter Gewichtsklassen	51
Abb. 13	Fettgehalt von Kakaochargen einzelner Größenklassen	52
Abb. 14	Fettgehalte der Kakaoverarbeitung	53
Abb. 15	Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Ghana	56
Abb. 16	Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Elfenbeinküste	57
Abb. 17	Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Ecuador	58
Abb. 18	Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Java	59
Abb. 19	Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienz Madagaskar	60
Abb. 20	Methylxanthingehalte normaler Kakaobohnen der Provenienzen Togo, Venezuela und Nigeria	61
Abb. 21	Methylxanthingehalte der Kakaoverarbeitung von Edel Hell-, Konsum- und Arriba-Kakao	62
Abb. 22	Volumen-Masse Diagramm von Ghana 1	84
Abb. 23	Volumen-Masse Diagramm von Ghana 2	84
Abb. 24	Volumen-Masse Diagramm von Elfenbein 1	85
Abb. 25	Volumen-Masse Diagramm von Elfenbein 2	85
Abb. 26	Volumen-Masse Diagramm von Java 1	86
Abb. 27	Volumen-Masse Diagramm von Ecuador 1	86

10 Anhang

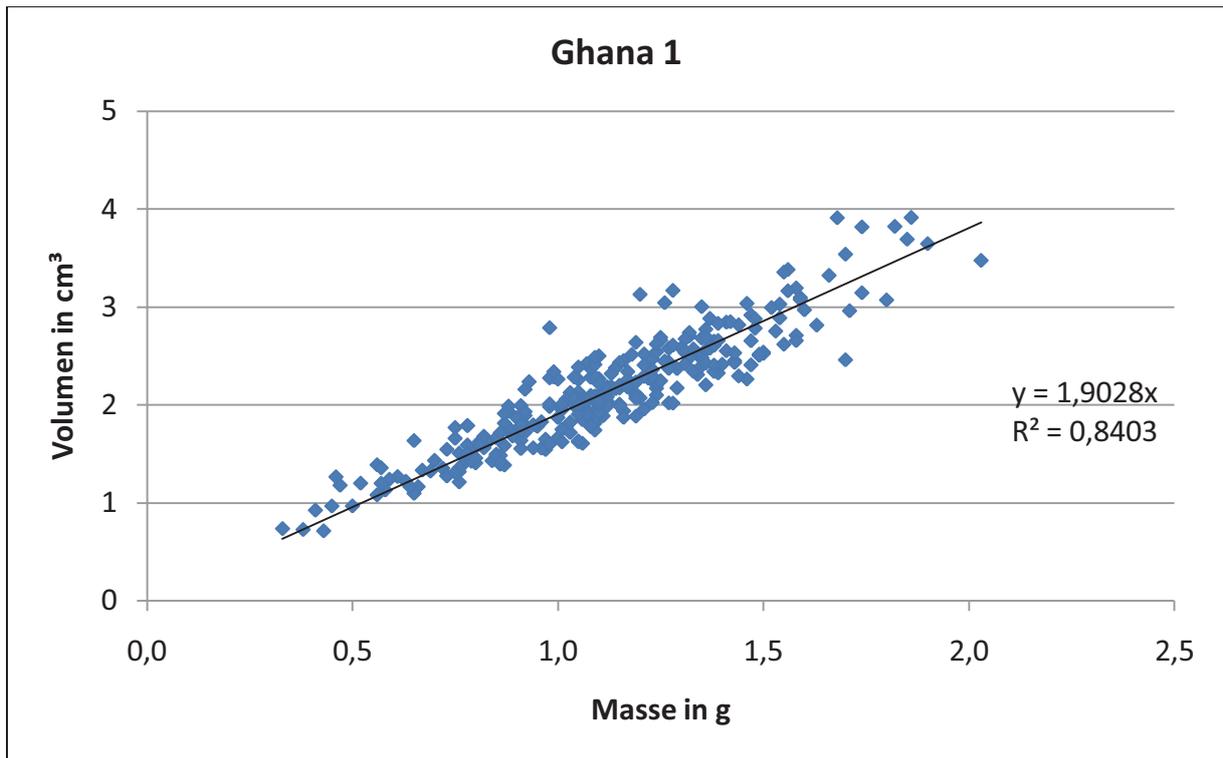


Abb.22 Masse -Volumen Diagramm von Ghana 1

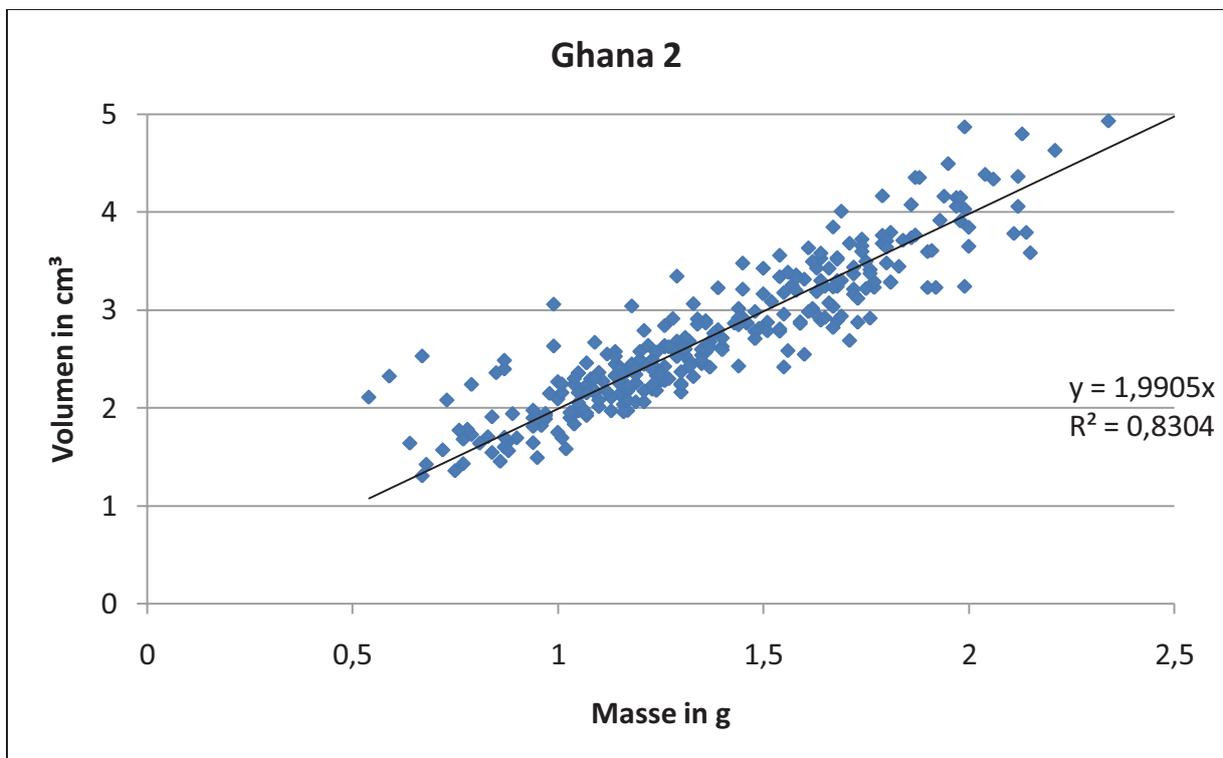


Abb.23 Masse -Volumen Diagramm von Ghana 2

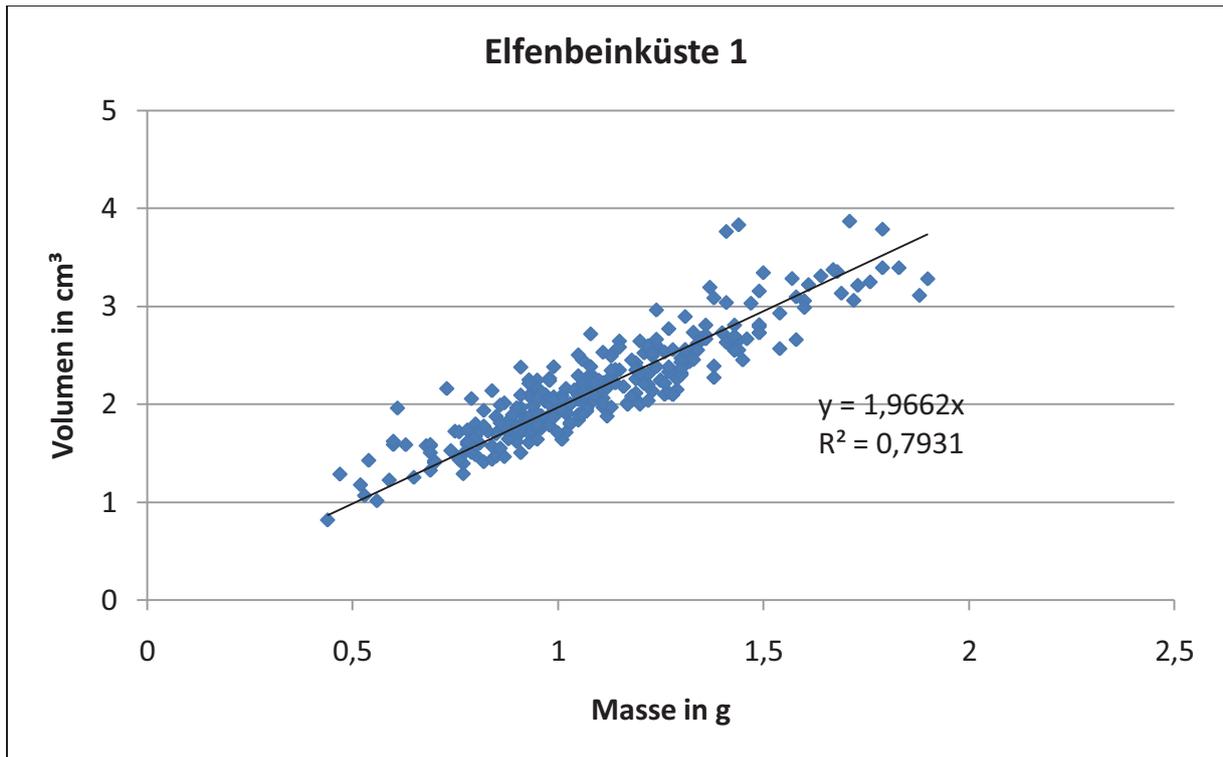


Abb.24 Masse -Volumen Diagramm von Elfenbeinküste 1

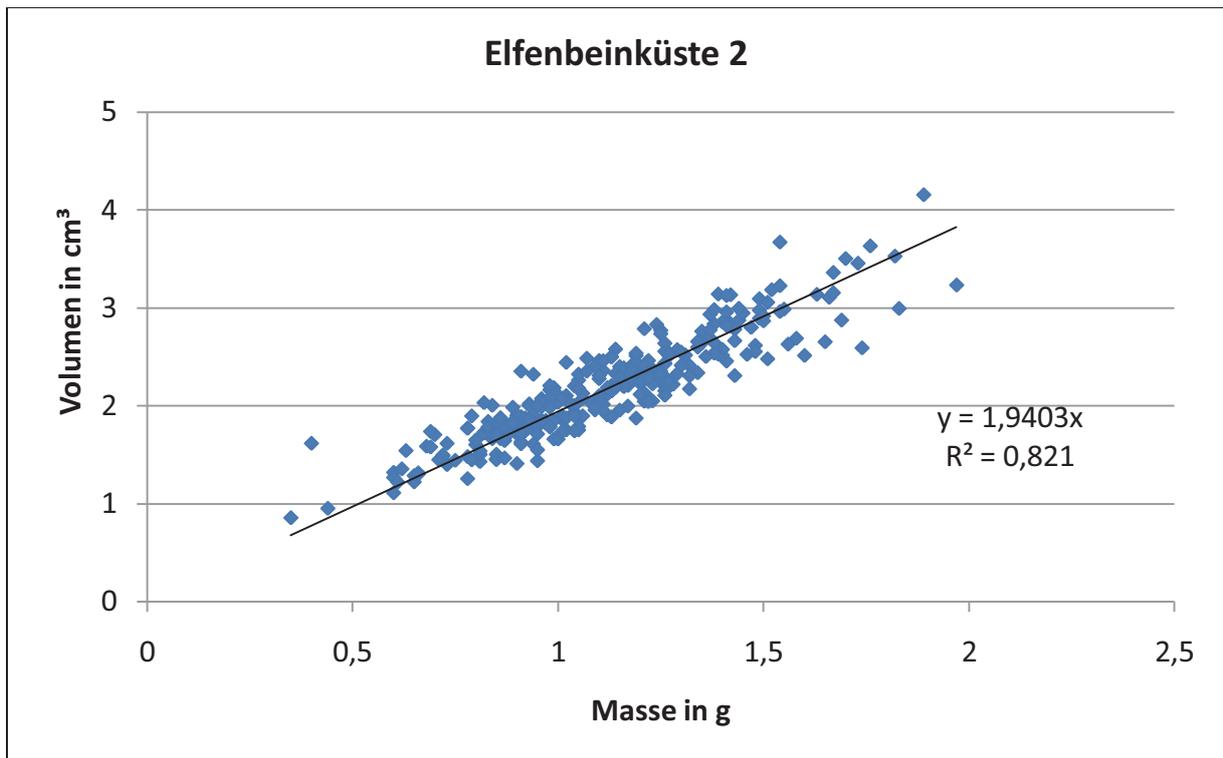


Abb.25 Masse -Volumen Diagramm von Elfenbeinküste 2

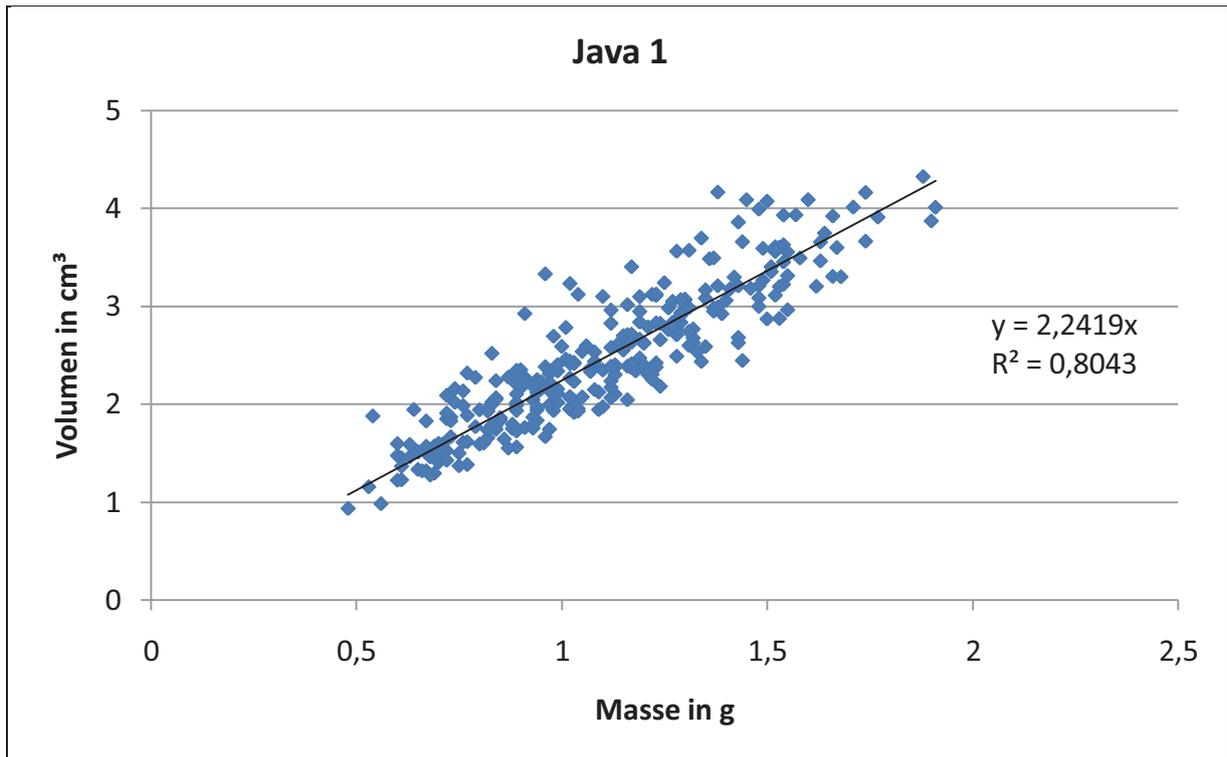


Abb.26 Masse -Volumen Diagramm von Java 1

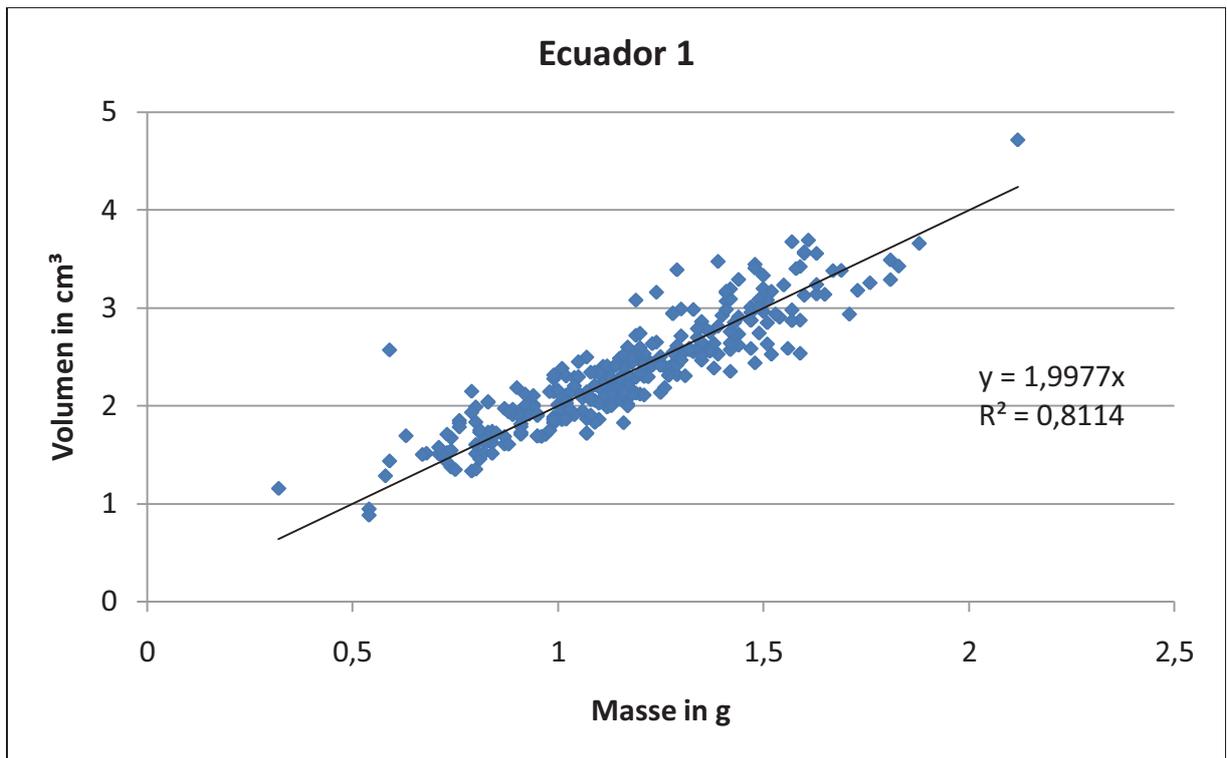


Abb.27 Masse -Volumen Diagramm von Ecuador 1

Tab. 10 Histogramme Rohdaten

<b>Kakaosorte/-Charge</b>	<b>Häufigkeitstabellen</b>		<b>Prozentualer Anteil</b>
Ghana 1	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	2	<b>0,7</b>
	0,8	42	<b>14,0</b>
	1,1	108	<b>36,0</b>
	1,3	67	<b>22,3</b>
	1,6	67	<b>22,3</b>
	1,9	12	<b>4,0</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Ghana 2	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	0	<b>0,0</b>
	0,8	15	<b>5,0</b>
	1,1	61	<b>20,3</b>
	1,3	71	<b>23,7</b>
	1,6	64	<b>21,3</b>
	1,9	63	<b>21,0</b>
	>1,9	26	<b>8,7</b>
Ghana 3	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	0,4	4	<b>1,3</b>
	0,8	40	<b>13,3</b>
	1,1	81	<b>27,0</b>
	1,3	91	<b>30,3</b>
	1,6	68	<b>22,7</b>
	1,9	15	<b>5,0</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Elfenbeinküste 1	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	0	<b>0,0</b>
	0,8	37	<b>12,3</b>
	1,1	132	<b>44,0</b>
	1,3	71	<b>23,7</b>
	1,6	46	<b>15,3</b>
	1,9	14	<b>4,7</b>
	>1,9	0	<b>0,0</b>
Elfenbeinküste 2	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	2	<b>0,7</b>
	0,8	30	<b>10,0</b>
	1,1	120	<b>40,0</b>
	1,3	80	<b>26,7</b>
	1,6	54	<b>18,0</b>
	1,9	13	<b>4,3</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Elfenbeinküste 3	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	0,4	5	<b>1,7</b>

	0,8	73	<b>24,3</b>
	1,1	91	<b>30,3</b>
	1,3	61	<b>20,3</b>
	1,6	63	<b>21,0</b>
	1,9	6	<b>2,0</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Elfenbeinküste 96er	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	0,4	1	<b>0,3</b>
	0,8	55	<b>18,3</b>
	1,1	123	<b>41,0</b>
	1,3	72	<b>24,0</b>
	1,6	43	<b>14,3</b>
	1,9	5	<b>1,7</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Ecuador 1	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	1	<b>0,3</b>
	0,8	29	<b>9,7</b>
	1,1	97	<b>32,3</b>
	1,3	84	<b>28,0</b>
	1,6	73	<b>24,3</b>
	1,9	15	<b>5,0</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Ecuador 2	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	1	<b>0,3</b>
	0,8	24	<b>8,0</b>
	1,1	69	<b>23,0</b>
	1,3	80	<b>26,7</b>
	1,6	70	<b>23,3</b>
	1,9	47	<b>15,7</b>
	>1,9	9	<b>3,0</b>
Java 1	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	0	<b>0,0</b>
	0,8	55	<b>18,3</b>
	1,1	105	<b>35,0</b>
	1,3	65	<b>21,7</b>
	1,6	59	<b>19,7</b>
	1,9	15	<b>5,0</b>
	>1,9	1	<b>0,3</b>
Java 2	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	1	<b>0,3</b>
	0,8	23	<b>7,7</b>
	1,1	77	<b>25,7</b>
	1,3	82	<b>27,3</b>
	1,6	101	<b>33,7</b>
	1,9	15	<b>5,0</b>

	>1,9	1	<b>0,3</b>
Madagaskar 1	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	0	<b>0,0</b>
	0,8	27	<b>9,0</b>
	1,1	69	<b>23,0</b>
	1,3	57	<b>19,0</b>
	1,6	105	<b>35,0</b>
	1,9	35	<b>11,7</b>
	>1,9	7	<b>2,3</b>
Madagaskar 2	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	0,4	3	<b>1,0</b>
	0,8	76	<b>25,3</b>
	1,1	88	<b>29,3</b>
	1,3	54	<b>18,0</b>
	1,6	62	<b>20,7</b>
	1,9	14	<b>4,7</b>
	>1,9	3	<b>1,0</b>
Togo	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	0,4	6	<b>2,0</b>
	0,8	44	<b>14,7</b>
	1,1	85	<b>28,3</b>
	1,3	75	<b>25,0</b>
	1,6	73	<b>24,3</b>
	1,9	14	<b>4,7</b>
	>1,9	3	<b>1,0</b>
Venezuela	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	<0,4	2	<b>0,7</b>
	0,8	37	<b>12,3</b>
	1,1	93	<b>31,0</b>
	1,3	72	<b>24,0</b>
	1,6	67	<b>22,3</b>
	1,9	26	<b>8,7</b>
	>1,9	3	<b>1,0</b>
Nigeria 81er	<i>Klasse</i>	<i>Häufigkeit</i>	
	0,4	5	<b>1,7</b>
	0,8	42	<b>14,0</b>
	1,1	118	<b>39,3</b>
	1,3	94	<b>31,3</b>
	1,6	38	<b>12,7</b>
	1,9	3	<b>1,0</b>
	>1,9	0	<b>0,0</b>

Tab. 11 Methylxanthingehalte Rohkakao

Kakaocharge	Größe	FFKTM	Theobromin in g/100g FFKTM	Coffein in g/100g FFKTM	Verhältnis Theobromin/Coffein
Ghana 1	klein	39,5	2,22	0,18	12,4
	mittel	39,5	2,71	0,25	10,6
	groß	39,5	3,27	0,26	12,7
Ghana 2	klein	42,4	2,91	0,42	6,9
	mittel	42,4	3,02	0,55	5,5
	groß	42,4	2,97	0,52	5,7
	Jumbo	42,4	2,99	0,42	7,1
Ghana 3	klein	39,7	2,19	0,15	14,7
	mittel	39,7	2,61	0,18	14,6
	groß	39,7	2,82	0,19	14,9
Elfenbeinküste 1	klein	40,0	2,83	0,24	11,8
	mittel	40,0	3,13	0,27	11,5
	groß	40,0	3,25	0,32	10,2
Elfenbein 2	klein	41,6	2,54	0,17	14,9
	mittel	41,6	3,34	0,21	15,7
	groß	41,6	2,86	0,33	8,6
Elfenbeinküste 3	klein	43,2	2,32	0,17	13,5
	mittel	43,2	2,57	0,24	10,7
	groß	43,2	2,74	0,24	11,5
Elfenbeinküste 96er	klein	47,8	2,17	0,16	13,5
	mittel	44,5	2,62	0,25	10,5
	groß	41,2	2,92	0,30	9,6
Ecuador 1	klein	41,1	2,44	0,19	12,9
	mittel	41,1	2,73	0,22	12,2
	groß	41,1	2,61	0,25	10,6
Ecuador 2	klein	43,8	2,28	0,33	6,9
	mittel	43,8	2,82	0,54	5,2
	groß	43,8	2,80	0,50	5,6
Java 1	klein	44,0	2,41	0,42	5,8
	mittel	44,0	2,75	0,56	4,9
	groß	44,0	2,75	0,65	4,2
Java 2	klein	45,0	1,58	0,53	3,0
	mittel	45,0	2,07	0,73	2,8
	groß	45,0	2,04	0,82	2,5
Madagaskar 1	klein	42,1	2,13	0,39	5,4
	mittel	42,1	2,38	0,43	5,5
	groß	42,1	2,37	0,53	4,5
Madagaskar 2	klein	43,1	1,53	0,31	5,0
	mittel	43,1	1,68	0,37	4,6
	groß	43,1	1,63	0,35	4,6
Togo	klein	42,1	2,44	0,16	15,1
	mittel	42,1	2,85	0,32	8,8
	groß	42,1	2,96	0,29	10,1
Venezuela	klein	42,3	2,11	0,28	7,6
	mittel	42,3	2,44	0,37	6,6
	groß	42,3	2,26	0,42	5,4
Nigeria 81er	klein	50,4	2,30	0,11	21,7
	mittel	43,9	3,04	0,14	22,3
	groß	42,1	3,16	0,11	27,9

Tab. 12 Methylxanthingehalte der KV

Kakaochar ge	Größe	FFKTM	Theobromin in g/100g FFKTM	Coffein in g/100g FFKTM	Verhältnis Theobromin/Coff ein
KM Edel Hell	Rohbohnen mix	42,1	2,32	0,37	6,2
	Brecher (früh)	42,8	1,91	0,35	5,4
	Röster (früh)	44,0	1,95	0,37	5,3
	Kühler (früh)	44,2	1,95	0,37	5,2
	Kugelmühle (früh)	44,0	2,12	0,39	5,4
	Brecher (spät)	42,7	1,90	0,37	5,1
	Röster (spät)	43,9	1,91	0,36	5,3
	Kühler (spät)	44,3	2,08	0,39	5,4
	Kugelmühle (spät)	44,9	2,01	0,38	5,3
KM Konsum	Rohbohnen mix	40,4	2,63	0,21	12,4
	Brecher	41,5	2,60	0,22	11,6
	Röster	44,6	2,56	0,20	13,0
	Kugelmühle	-			
KM Edel Dunkel	Rohbohnen mix	44,9	2,33	0,40	5,8
	Brecher	46,4	2,19	0,47	4,7
	Röster	48,8	2,00	0,40	5,0
	Kugelmühle	-			
	Petzomat	48,7	2,11	0,37	5,6

## **11 SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Neubrandenburg, den 24.06.2009

---

Daniel Arndt

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle vor allem bei Frau Maja Strothmann bedanken, die es mir nach meinem Praktikum ermöglicht hat eine Diplomarbeit anzufertigen. Tatkräftig unterstützt hat mich am meisten Frau Gabriele König, ohne die ich wohl kaum einen Ergebnisteil zustande hätte bringen können. Besonderen Dank möchte ich auch an Frau Ingrid Dessin und Frau Silke Kemper richten, die mich ein ums andere mal aufgebaut haben. Desweiteren bedanke ich mich bei Frau Dr. Calder, die hin und wieder mal ein Auge zugedrückt hat, wenn ich mal wieder Überstunden machen musste. Der größte Dank an dieser Stelle gilt Herrn Dr. Klinkmann und Frau Dr. Wittmann, die mir auf meinen Irrwegen wieder einen Lichtblick geschenkt haben, mit einer zweiten Chance und unsagbarer Geduld, sowie mit dem fachlichen zur Seite stehen.

An letzter Stelle möchte ich meiner Familie Danken, bei der ich immer wieder Rückhalt finden kann und vor allem meiner Freundin Frau Anja Krohnfuß für alles.