

Nahrungsergänzungsmittel auf Brokkolibasis – wie sieht die Qualitätssituation aus?

Andreas Hensel, Matthias Lechtenberg

Institut für Pharmazeutische Biologie und Phytochemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

ZUSAMMENFASSUNG

Brokkoli (Spargelkohl) ist eine Kulturform des Gemüsekohls (*Brassica oleracea* L.) und stammt aus der Familie der Kreuzblütler (Brassicaceae). Brokkoli verbreitete sich von Italien kommend (var. *italica*) in ganz Europa und avancierte nach und nach auch hierzulande zu einem sehr geschätzten Gemüse. Brokkoli ist in morphologisch-anatomischer Sicht ein Blütenstandgemüse und wird deshalb wie der verwandte Blumenkohl zu den Infloreszenzkohlen gerechnet.

Wie auch viele andere Arten aus der Familie der Brassicaceae zeichnet sich Brokkoli durch das Vorkommen bioaktiver Glucosinolate („Senfölglycoside“) aus. Vor allem das in jungen Sprossen und Samen in hoher Konzentration vorkommende Glucoraphanin (und sein enzymatisches Abbauprodukt Sulforaphan) soll über chemoprotektive Wirkungen das Entstehen und den Verlauf von Krebserkrankungen positiv beeinflussen.

Es gibt bislang keine Arzneimittelzulassungen für Präparate, die Brokkoliextrakte enthalten. Auch ist bislang keiner der bei der EFSA beantragten „Health Claims“ für Lebensmittel autorisiert worden. Dessen ungeachtet hat sich mittlerweile vor allem im Internet ein breiter Markt an Nahrungsergänzungsmitteln (NEM) auf Brokkolibasis etabliert.

Um den Gehalt an wertbestimmenden Glucosinolaten in diesen Produkten und damit deren Qualität einschätzen zu können, wurde mit einer eigens dafür entwickelten analytischen Methode eine kleine Stichprobe (14 Präparate) an marktüblichen NEM untersucht. Die Auswertung der qualitativen und quantitativen Ergebnisse offenbarte sehr große Qualitätsunterschiede. In weniger als der Hälfte aller untersuchten Fälle konnte eine uneingeschränkte Übereinstimmung mit der Deklaration festgestellt werden, einige Produkte zeigten leichte Abweichungen zur Deklaration und in nicht wenigen Fällen war trotz Deklaration weder Glucoraphanin noch Sulforaphan im Produkt nachweisbar.

ABKÜRZUNGEN

GR	Glucoraphanin
GSL	Glucosinolat(e)
ITC	Isothiocyanat(e)
SFN	Sulforaphan
YBM	young broccoli marker

Jeder kennt das Gemüse Brokkoli (syn. Sprossen-, Bröckel-, oder Spargelkohl) als wohlschmeckende Delikatesse in der Küche. Botanisch handelt es sich bei der Pflanze um eine Art aus der Familie der Kreuzblütler (Brassicaceae), die sich formal als ontogenetische Fortentwicklung des Blumenkohls (*Brassica oleracea* L. convar. *botrytis* (L.) Alef. var. *botrytis* L.) verstehen lässt [1]. Die exakte botanische Bezeichnung des Brokkolis verdeutlicht diese enge Verwandtschaft: *Brassica oleracea* convar. *botrytis* (L.) Alef. var. *italica* Plenck und zeigt gleichzeitig seine ursprüngliche mediterrane Herkunft auf [1],[2],[3].

Bei dem als Gemüse verwendeten Pflanzenteil handelt es sich um einen noch nicht voll entwickelten terminalen Blütenstand, der in dem Zustand der Präfloration geerntet wird. An der dickfleischigen Blütenstandsachse und ihren gestauchten Verzweigungen befinden sich eine Vielzahl von Blütenknospen, die zwar noch nicht vollständig ausdifferenziert, bei denen aber die Einzelblüten oft schon gut erkennbar sind (► **Abb. 1**). Ernährungsphysiologisch ist Brokkoli ein wertvolles Gemüse aufgrund der recht hohen Gehalte an Ascorbinsäure (ca. 115 mg / 100 g), Vitamin K₁ (170 µg / 100 g) und β-Carotin [1].

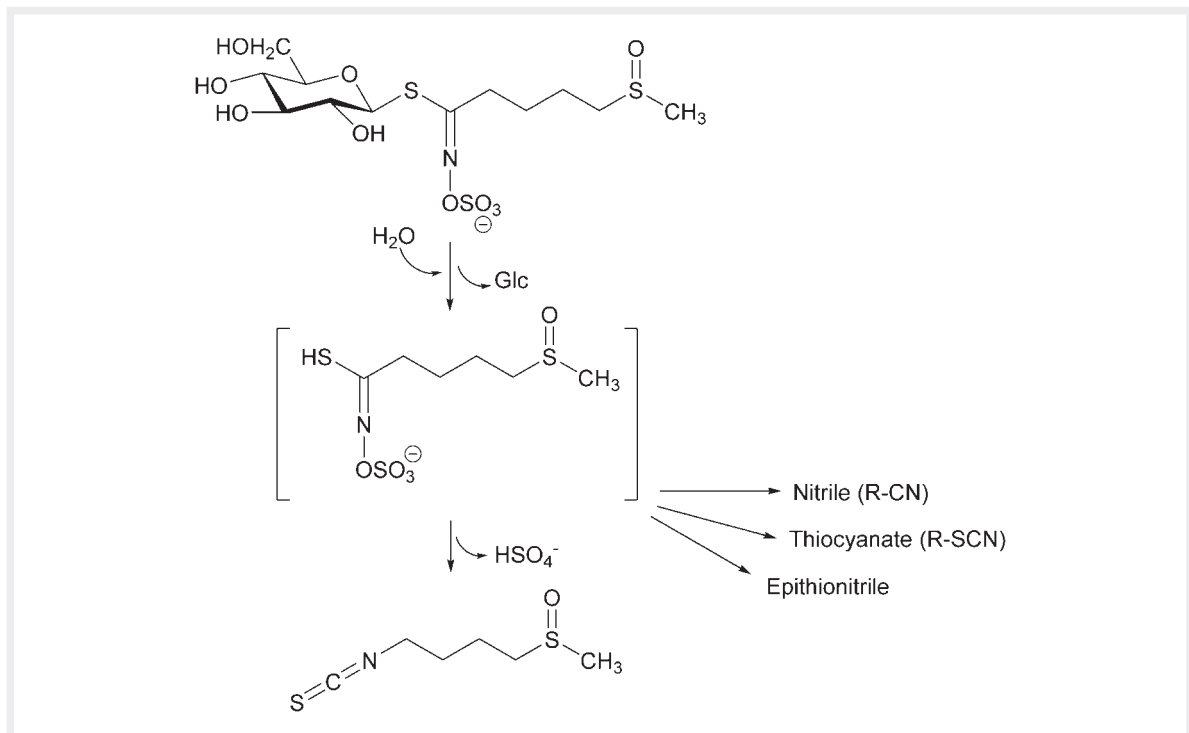
Wie bei vielen Vertretern der Brassicaceae finden sich auch bei Brokkoli größere Mengen an Glucosinolaten (GSL, auch „Senfölglycoside“ genannt). GSL sind nichtflüchtige, wasserlösliche, optisch aktive, meist als Salze in der Pflanze vorliegende Sekundärstoffe, die sich biogenetisch aus dem Aminosäurestoffwechsel ableiten. Formal sind sie C-substituierte S-(β-D-Glucopyranosyl)-methanthiohydroximsäure-O-sulfate (► **Abb. 2**, ► **Abb. 3**), wobei



► **Abb. 1** Brokkoli-Infloreszenz, Arznei- und Nutzpflanzengarten der WWU. Quelle: Lars Krüger (IPBP)

Abbau der GSL zu den ITC, die in der Literatur teilweise auch „Senföle“ genannt werden, vollzieht sich in einigen Fällen schlagartig („mustard oil bomb“) [7]. Die Bildung von Nitrilen, Thiocyanaten und Epithionitrilen wird (je nach pH-Wert, der Anwesenheit von Metallionen oder bestimmter „specifier proteins“) ebenfalls beobachtet [8], [9] ► **Abb. 2**).

► **Abb. 3** gibt einen Überblick über einige für Brokkoli typische GSL. In den letzten Jahren erwies sich insbesondere das Glucoraphanin (GR) als pharmakologisch beachtenswert, da es enzymatisch durch Myrosinase zu dem bioaktiven Sulforaphan (SFN) umgebaut werden kann ► **Abb. 2**). Die SFN-Bildung kann auch nach Aufnahme von GR durch die Fäkalflora im humanen Kolon erfolgen.

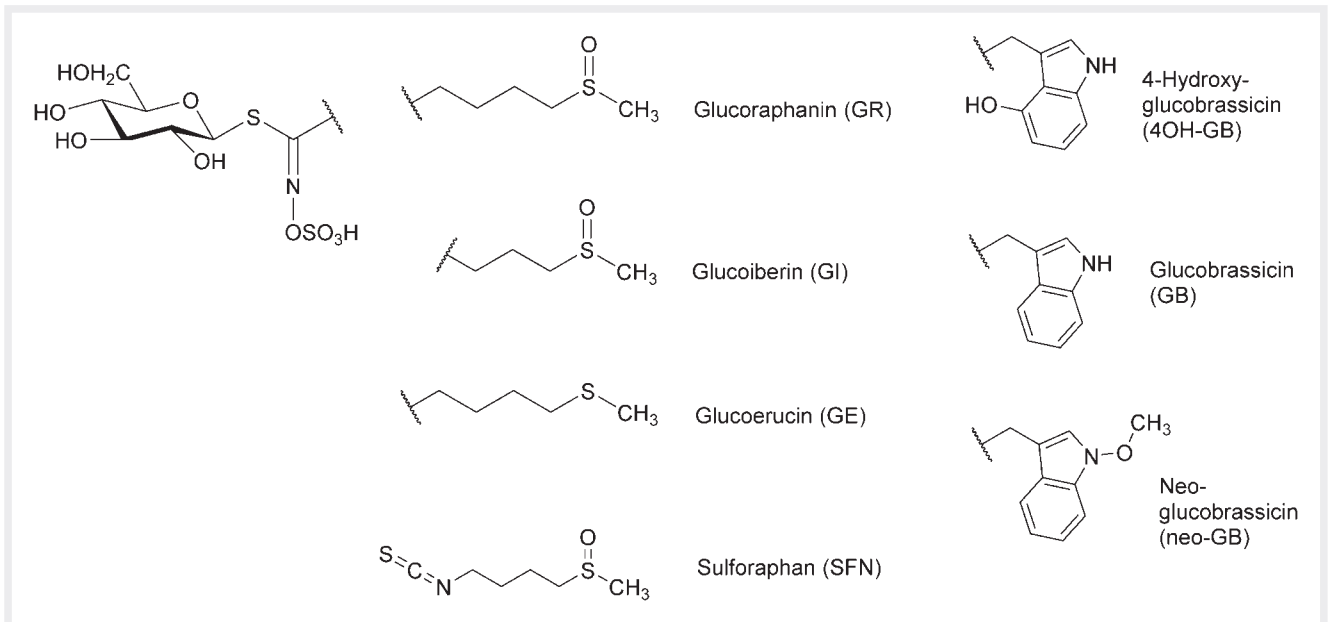


► **Abb. 2** Enzymatischer Abbau von Glucoraphanin, katalysiert durch Myrosinase. Der Abbau zu Sulforaphan beschreibt den physiologischen Hauptabbauweg, drei weitere bekannte Nebenwege sind angegeben.

eine sehr große Bandbreite an möglichen Substituenten und damit auch an unterschiedlichen GSL bekannt ist [4], [5],[6].

GSL-haltige Pflanzen enthalten in der Regel spezifische Thioglucosidasen (syn. Myrosinasen), die nach Gewebeverletzung und daraus resultierender Dekompartimentierung der Zellen die Spaltung der thioglykosidischen Bindungen der GSL katalysieren. Daraus entstehen instabile Aglyka, welche sich unter physiologischen Bedingungen hauptsächlich zu den entsprechenden Isothiocyanaten (ITC) umlagern. Der enzymatische

SFN wird im Intestinum absorbiert und ist systemisch bioverfügbar [10], [11]. Nach dem Verzehr roher Brokkolisprossen, insbesondere aber auch nach Gabe von SFN, wird eine erhöhte Expression von detoxifizierenden Phase-II-Enzymen sowie antioxidativ wirkenden Faktoren in der Leber beobachtet [12],[13],[14]. Hieraus sollen sich antioxidative, antiinflammatorische und zellschützende Eigenschaften ableiten lassen. SFN werden *in vitro* antiproliferative Effekte gegenüber Krebszellen zugeschrieben [15], wobei pleiotrope Mechanismen auf die molekulare Regulation der Zellproliferation, der mitochondrialen Stoffwechselregulation und der potenziellen



► **Abb. 3** In Brokkoli mengenmäßig dominierende Glucosinolate. Typisch für junge Pflanzen und Samen sind die sog. „young broccoli marker“ (YBM): GR, GI, GE und 4OH-GB, in älteren Pflanzen (z. B. auch in der vollentwickelten Brokkoli-Infloreszenz) dominieren GB und neo-GB. Als Beispiel für ein typisches Brokkoli-Isothiocyanat („Senföl“) ist SFN abgebildet, das beim enzymatischen Abbau aus GR entsteht.

Suppression inflammatorischer Prozesse beschrieben werden [10]. Diese Zusammenhänge haben mittlerweile sogar Eingang in Lehrbücher gefunden [16]. Brokkoli haftet inzwischen der Nimbus eines „Superfoods“ an: Die einfache Internetsuche ergibt viele Millionen Treffer¹.

Die klinische Studienlage belegt den Einsatz von SFN, GR oder Brokkoliextrakten bei Krebs oder anderen schweren Erkrankungen keinesfalls hinreichend. Deswegen ungeachtet werden GR-angereicherte Produkte auf Basis von Brokkoli häufig mit der gesundheitsbezogenen Aussage² „Chemoprävention“ oder „Chemo-protektion“ angeboten. Arzneimittelzulassungen für solche Präparate bestehen zurzeit nicht. Alle Anträge zu Brokkoli-, GR- oder SFN-enthaltenden Lebensmitteln, die gesundheitsbezogene Aussagen („Health Claims“) bei der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) beantragt hatten, wurden bisher abgelehnt (beantragte Claims sind z.B. „helps maintain a healthy immune system“, „helps to protect cells from oxidation“, „natural defense against free radicals“, „protects cells and DNA from oxidative damage“, „helps to eliminate toxic compounds“, „boosts the elimination of free radicals“, „verbessert die Prostatafunktion“ etc.)

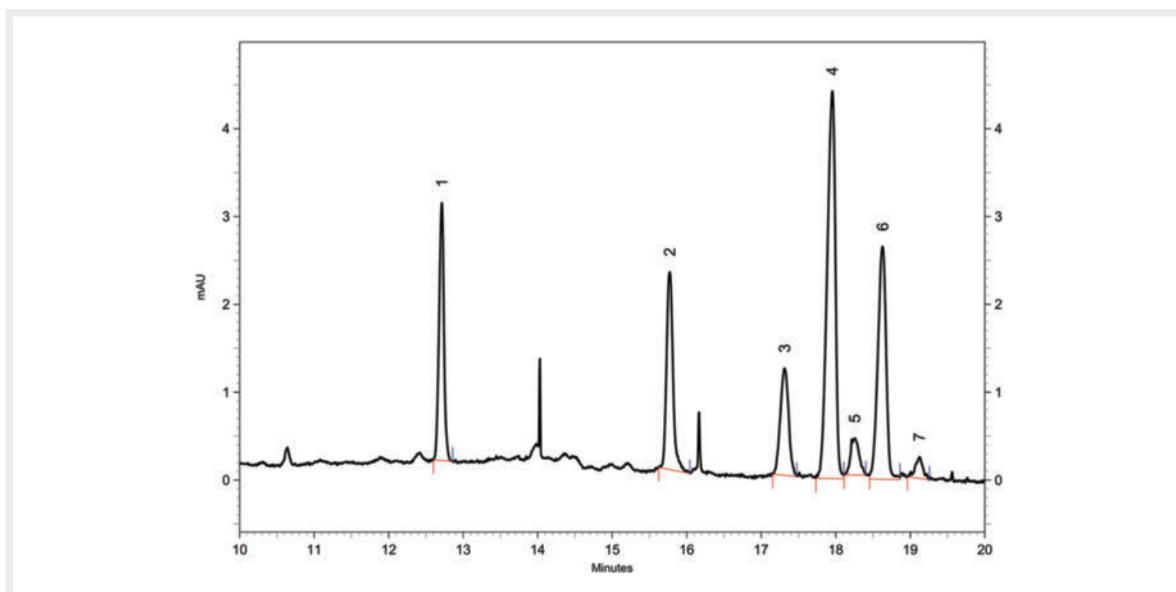
1 Der Google-Suchterm „Why is broccoli a superfood?“ ergibt ca. 102 Millionen Treffer.
 2 Diese Aussagen werden i. d. R. nicht direkt auf dem Produkt gemacht, sondern ergeben sich indirekt aus dem allgemeinen Werbungskontext des NEM (Internetauftritt, Anzeigen in der Presse etc.).

[17]. Trotzdem findet sich im Internethandel, in Drogerien, Reformhäusern, aber auch in Apotheken, eine nicht zu unterschätzende Anzahl an Brokkoli-basierten Produkten, die als Nahrungsergänzungsmittel (NEM) mit zum Teil eindrucklichen Werbeaussagen vermarktet werden. Unabhängig von Aussagen zu möglichen Wirkungen ist aber für den Verbraucher auch die Qualität der entsprechenden NEM intransparent.

Produkte, die Brokkoli enthalten, stellen prinzipiell hochkomplexe Vielstoffgemische dar. Als wertbestimmend werden in der Regel die GSL (► **Abb. 3**) und die daraus resultierenden ITC angesehen, aber auch andere pflanzliche Sekundärstoffe, wie z. B. das Sinapin (der Cholinester der Sinapinsäure) können enthalten sein. Zur Absicherung der notwendigen Qualität solcher NEM, die gemäß Deklaration meist auf Brokkoliextrakt oder -konzentrat aufbauen, erschien es sinnvoll, eine analytische Untersuchung durchzuführen, um so einen Überblick über die momentan im „Brokkoli-NEM-Markt“ kommerzialisierten Produkte zu erhalten.

Samen, Spross oder Infloreszenz?

Kompliziert wird die Situation durch die Tatsache, dass in den NEM unterschiedliche Pflanzenteile verwendet werden, wie z. B. Samen, Sprossen oder auch die Infloreszenz. Bezogen auf die Trockenmasse enthält ein durchschnittlicher Brokkolikopf nach eigenen Untersuchungen ca. 6 mg GR pro g, junge Sprossen und Samen sind mit ca. 25–27 mg/g GR deutlich gehaltvoller [18]. Die von uns ermittelten Werte passen gut zu verfügbaren Literaturdaten [19],[20],[21],[22].



► **Abb. 4** Elektropherogramm (Ausschnitt 10–20 min, $\lambda=225$ nm) einer typischen Brokkoliprobe (NEM), Heißwasserextrakt; **1** interner Standard, YBM; **2** 4OH-GB, **3** GE, **4** GR, **6** GI; Peaks **5** und **7**: weitere GSL (nicht zugeordnet).

Analytische Aspekte

Ein nicht zu unterschätzendes Problem bei der Analytik komplexer GSL-Gemische ist die teilweise hohe Polarität dieser Analyten, bedingt zum einen durch den Zuckeranteil im Molekül, aber zum anderen auch durch die Sulfatgruppe. U(H)PLC-Methoden zeigen deshalb häufig unzureichende chromatographische Auflösungen (speziell für GR und GI) oder wenig akzeptable Peakformen. Andere analytische Verfahren desulfatieren die GSL und bestimmen nachfolgend die daraus entstehenden Produkte [23], jedoch sind solche Methoden zeit- und arbeitsintensiv. Kürzlich konnte eine analytische Methode für Brokkoliprodukte entwickelt und validiert werden, bei der mittels Kapillarzonenelktrophorese (CZE) 4 repräsentative GSL (GR Glucoraphanin, GI Glucoiberin, GE Glucoerucin, 4OH-GB 4-Hydroxyglucobrassicin) zur Identitäts- und Gehaltskontrolle verwendet wurden [18]. Zusätzlich wurde die Summe dieser 4 Markersubstanzen als YBM-Wert („*young broccoli marker*“) in die spätere Beurteilung mit aufgenommen. Die Fokussierung auf YBM begründet sich damit, dass diese Verbindungen typisch für Brokkolisprossen und -samen sind und auch in größeren Mengen dort vorkommen [21], [24]. Im Gegensatz dazu dominieren in adulten Infloreszenzen die Indolderivate Glucobrassicin und Neoglucobrassicin (► **Abb. 3**). Ein repräsentatives Elektropherogramm zeigt ► **Abb. 4**. Zusätzlich wurde eine U(H)PLC/MS-Methode etabliert, um die durch die CZE erarbeiteten Ergebnisse qualitativ abzusichern und weitere GSL sowie SFN nachzuweisen.

Ergebnisse

Innerhalb der ersten Untersuchungsserie konnten 14 Brokkoli-basierte NEM-Produkte analysiert werden, die

allesamt aus dem Internethandel stammten (nachfolgend #01 – #14 genannt). Die ermittelten Datensätze zu diesen Präparaten wurden 2019 in einem Fachjournal veröffentlicht [18] und damit (theoretisch) auch den Herstellern zur Kenntnis gebracht. Um zu untersuchen, inwieweit bei einigen problematischen Präparaten diese Publikation mögliche Änderungen bewirkte, und darüber hinaus auch einen Einblick in mögliche Unterschiede zwischen unterschiedlichen Produktionschargen zu erhalten, wurden im Februar/März 2020 erneut Muster von 6 bereits untersuchten Präparaten erworben und analysiert.

ZUSATZMATERIAL ONLINE

Die ausführliche Deklaration und Zusammensetzung jeder untersuchten Probe sowie die Ergebnisse und Beurteilungen aller qualitativen und quantitativen Untersuchungen sind inklusive der relevanten Versuchsparameter, Rohdaten („Fingerprints“) und Bilder der mikroskopischen Untersuchung online verfügbar (<http://go.wvu.de/280v9>).

Aus diesen Datensätzen wurde zur einfacheren Gesamtbeurteilung eine auf die jeweilige Deklaration bezogene Bewertung nach dem Ampelprinzip („grün-gelb-rot“) durchgeführt. Diese ist in ► **Tab. 1** zusammengefasst dargestellt.

Nur 5 sind in Ordnung

Von den 14 Untersuchungsmustern erwiesen sich lediglich 5 als spezifikationsgerecht – „grüne Ampel“. Dies bedeutet, dass die qualitative Untersuchung das

► **Tab. 1** Zusammenfassung der Untersuchung und Beurteilung von 14 NEM auf Brokkolibasis. Vereinfachte Beurteilung nach dem „Ampelprinzip“: **Grün**: Die Ergebnisse entsprechen der Deklaration und damit der Verbrauchererwartung. **Gelb**: Die Ergebnisse entsprechen zwar nicht vollständig der Deklaration, entsprechen aber u.U. trotzdem der Verbrauchererwartung. **Rot**: Die Ergebnisse entsprechen nicht der Deklaration und damit auch nicht der Verbrauchererwartung.

Nr.	Produkt	Gehalt pro Tagesdosis I. deklariert, II. gemessen	Beurteilung Ana- lyse 2019	Beurteilung Nach- analyse 2020
#01	Sulforaphan aus Broccoli 400 µg	I. 0,4 mg SFN (± 1,0 mg GR) II. 5,5 mg GR		
#02	Brocco®Max	I. 90 mg GR II. 55 mg GR*		
#03	Lebepur Brokkoli Superfood	I. keine Angabe II. ca. 2,4 mg GR / 2 Teelöffel (3 g)		
#04	LLS - Broccoli Sprout Extract	I. 5 mg SFN (± 12,3 mg GR) II. GR nicht nachweisbar, auch in Nachanalyse		
#05	Mein Vita Brokkoli Extrakt - Bioaktives Sulforaphan	I: 5 mg SFN (± 12,3 mg GR) II. GR nicht nachweisbar, in Nach- analyse nur 2,5 mg GR		
#06	Vitalingo - Brokkoli Extrakt	I. keine Angabe II. GR nicht nachweisbar, auch in Nachanalyse		
#07	Green Line - Broccoli	I. keine Angabe II. 31 mg GR		
#08	Basis® Vitalstoff - Broccoli Sul- foraphan Kapseln	I. 18 mg SFN (± 45 mg GR) II. < 2,5 mg GR, auch in Nachanalyse		
#09	Broccoli - Bios Kapseln	I. keine Angabe II. 25,6 mg GR		
#10	Broccoli GPH Kapseln	I. keine Angabe II. 29,2 mg GR		
#11	Extra Strength Broccoli Extract	I. 24 mg Glucosinolate II. nur 1,7 mg YBM (+ Sinalbin), in Nachanalyse ca. 30 mg YBM (+ Sinalbin)		
#12	Sulphoraphane from Broccoli Sprout Extract	I. 0,4 mg SFN (± 1 mg GR) II. 6,7 mg		
#13	Wildkohl Brassica Nr. 2	I. 84 mg GR II. ca. 12 mg		
#14	Deiters Broccoraphan®	I. 48,7 mg SFN (± 120 mg GR) II. GR nicht nachweisbar, auch in Nachanalyse		

Abkürzungen: SFN = Sulforaphan, GR = Glucoraphanin, YBM = young broccoli marker (Glucosinolate, die typisch sind für junge Pflanzen und Samen)

*höchster gemessener Gehalt an GR pro Tagesdosis im Test

EXKURS

Extrakte & Konzentrate

In der Deklaration des Präparates #01 ist angegeben, dass die Kapseln einen Brokkoli-Sprossen-Extrakt (Markenname: BroccoPhane®) enthalten. Hier (wie auch den Präparaten #04, #06, #08, #11, #12) wird der Begriff „Extrakt“ verwendet. Dieser Begriff wird hier offensichtlich sehr weit interpretiert und ist nicht unbedingt identisch mit der pharmazeutischen Extrakt-Definition. Er beschreibt vielmehr eine Anreicherung der wertbestimmenden Inhaltsstoffe durch Gewinnung eines trockenen, fein gemahlten Pflanzenpulvers. Zum Teil sind für diese „Extrakte“ auch Markennamen registriert worden: BroccoPhane™ (#01, #12), BroccoMax® (#02) oder BroccoSinolate™ (#11). Die Aufkonzentrierung wertbestimmender pflanzlicher Sekundärstoffe wird also offensichtlich durch den Trocknungsvorgang erreicht und ist nicht Folge einer Extraktion mit einem geeigneten Auszugsmittel. Im Falle von Brokkolisamen kann eine solche Aufkonzentrierung auch durch eine Entfettung erzielt werden (Beispiel: Präparat #02). Man könnte diese „Extrakte“ also vielleicht eher mit dem pharmazeutischen Begriff „Droge“ vergleichen. Untermuert wird diese These durch die Tatsache, dass in fast allen Präparaten im Mikroskop zelluläre Bestandteile gefunden werden konnten.

In anderen Fällen wird nicht von „Extrakt“, sondern von „Konzentrat“ (#02, #07, #09, #10) oder einfach von einem „Pulver“ (#03, #08, #13) gesprochen, gemeint ist aber auch hier offensichtlich das getrocknete bzw. entfettete Pflanzenpulver. Im Lichte dieser Betrachtung macht auch die Auslobung eines SFN-Gehaltes wenig Sinn, da das fachgerecht getrocknete Pflanzenpulver in jedem Fall durch die genuin vorhandenen GSL (speziell GR) und nicht durch die Produkte der enzymatischen Umsetzung (speziell SFN) charakterisiert sein sollte. Alle durchgeführten Analysen bestätigen dies eindrucksvoll: Nur in den Fällen, in denen eine nennenswerte Menge an GR quantifiziert werden konnte, war qualitativ auch SFN (per U(H)PLC/MS) nachweisbar. In keinem Fall war der SFN-Nachweis positiv bei gleichzeitiger Abwesenheit von GR.

Dies bedeutet einerseits, dass die Bildung von SFN in geringen Mengen aus GR bei der Trocknung nicht vermeidbar ist (dies entspricht auch unseren eigenen Erfahrungen beim Herstellen gefriergetrockneter Pflanzenpulver), und andererseits, dass offensichtlich in keinem Fall von Herstellerseite ein gezieltes Verfahren zur enzymatischen Bildung von SFN aus GR, z. B. durch fermentative Bedingungen bzw. Einmischen des zerkleinerten Pflanzenmaterials, durchgeführt wurde.

Vorliegen von Brokkoliinhaltsstoffen tatsächlich bestätigte und die deklarierten Gehaltsangaben (sofern vorhanden) nicht unterschritten (wohl aber in einigen Fällen überschritten) wurden. In den meisten Fällen wird für diese Präparate eine „Standardisierung“ auf Sulforaphan SFN, also auf das ITC, deklariert. Hierbei ist aber zu beachten, dass SFN in der Regel nur in kleinen Mengen vorliegt und erst sekundär aus dem genuinen GR enzymatisch gebildet wird.

Präparat #01 ist spezifikationsgerecht, aber relativ niedrig dosiert (gemessen wurden 5–6 mg GR/Kps.). Die deklarierte Verzehrempfehlung ist angegeben mit einer Kapsel pro Tag. #01 ist damit eines der wenigen Präparate, bei dem der Gehalt von SFN pro Kapsel (0,4 mg) klar angegeben ist, entsprechend ca. 1 mg GR. Diese Menge wird allerdings um mehr als das 5-Fache überschritten.

#07 ist ebenfalls spezifikationsgerecht und relativ hochdosiert (ca. 30 mg GR/Kps.). Die empfohlene Einnahme ist eine Kapsel pro Tag, bei vollständiger Umsetzung des GR würde das ca. 12 mg SFN entsprechen.

Eine ähnliche Situation liegt bei #09 und #10 vor. Beide Präparate scheinen, betrachtet man die fast wortgleiche Deklaration, identisch zu sein. Aus den ermittelten Gehalten an GR kann eine Tagesaufnahme von > 25 mg

errechnet werden. Wenig aussagekräftig erscheint allerdings die Deklaration „enthält 250 mg auf SFN standardisiertes Broccolisprossen-Konzentrat“. Dies klingt zwar auf den ersten Blick gut, bedeutet allerdings lediglich, dass eine Kapsel 250 mg eines nicht definierten Sprossenproduktes enthält, welches SFN enthält. Was „Konzentrat“ bedeutet, ist unklar (vgl. auch Exkurs „Extrakte & Konzentrate“), wieviel SFN es enthält, ist nicht angegeben. Eine sinnvollere Angabe wäre in diesem Zusammenhang z. B. das Droge-Extrakt-Verhältnis. Die in der Deklaration gemachten Angaben von #09 und #10 sind somit nicht aussagekräftig.

Probe #12 entspricht sowohl hinsichtlich qualitativer als auch der quantitativen Untersuchung der Deklaration, wobei die gefundenen GR-Gehaltswerte den deklarierten Gehalt um das ca. 6-Fache übersteigen. Das Präparat weist eine aussagekräftige Deklaration auf, es enthält (wie Probe #01) als Brokkolibestandteil den markenrechtlich geschützten Sprossen-Extrakt „BroccoPhane®“.

Zwei kritische Präparate

Zwei der 14 untersuchten Präparate werden als kritisch angesehen („gelbe Ampel“). #02 weist eine verwirrende Deklaration auf. Interessanterweise wird angegeben, dass unter *In-vitro*-Bedingungen aus einer Kapsel unter Einwirkung der im Produkt vorhandenen aktiven Myrosinase 8 mg SFN freigesetzt werden, weiterhin wird ein

Gehaltswert für „SulforaphanGlucoSinolat“ von 90 mg in 3 Kapseln angegeben. Dies ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert. Zum einen ist der Begriff „SulforaphanGlucoSinolat“ eine wissenschaftlich wenig gebräuchliche Bezeichnung. Hier werden die Trivialbezeichnungen für das 4-Methylsulfinylbutyl-glucosinolat (Glucoraphanin) und das korrespondierende ITC (Sulforaphan) zu einem Kunstwort verknüpft. Es werden 90 mg aus 3 Kapseln spezifiziert, was ungewöhnlich ist, da man entweder bezogen auf die Tagesdosis (= 3 Kapseln) angibt oder die Gehaltsangabe pro einzelne Kapsel deklariert. Zum anderen würden aus den spezifizierten 30 mg GR (pro Kapsel) theoretisch ca. 12 mg SFN resultieren, dies stimmt nun nicht mit den deklarierten 8 mg pro Kapsel überein. Die quantitativen Untersuchungen ergeben deutlich geringere Gehalte als die deklarierten, nämlich lediglich 18 mg / Kps. Dies entspricht rein rechnerisch der Bildung von ca. 7 mg SFN, was wiederum der Aussage des Herstellers zur freisetzbaren Menge des ITC besser entspricht. Zusammengefasst also ein Präparat mit eigentümlicher Deklaration, aber ggf. ordnungsgemäßem Inhalt. Positiv muss festgehalten werden, dass #02 den insgesamt höchsten Gehalt aller untersuchten Proben bezogen auf GR pro Tagesdosis liefert und auch die ausgelobte Myrosinaseaktivität in Kaltwasserextrakten nachgewiesen werden konnte.

Das getrocknete Brokkolipulver #03 (1–2 Teelöffel/Tag) enthält keine weitere Spezifikation von Inhaltsstoffen, sondern wird lediglich als „Superfood“ bezeichnet. Die Identität von Brokkoli (wahrscheinlich adulte Infloreszenzen) wird analytisch über die geringen Gehalte der YBM (ca. 0,3 g/100 g) bestätigt, der Gehalt an GR liegt ebenfalls im unteren Konzentrationsbereich (0,08 g/100 g). Im Vergleich dazu enthält ein selbst hergestelltes, gefriergetrocknetes Brokkolipulver ca. 0,6 g/100 g GR. Das Produkt wirbt nicht explizit mit einem hohen Gehalt an GR (oder YBM). Der Begriff „Superfood“ könnte aber beim Verbraucher die Erwartung wecken, ein Lebensmittel mit einem besonders hohen Gehalt an bioaktiven GSL zu erwerben.

Sieben sind ungenügend

Sieben der 14 untersuchten Präparate werden als ungenügend angesehen („rote Ampel“). #04 enthält nach den Kapillarzonenelektrophorese- und U(H)PLC-Untersuchungen weder YBM, GR noch SFN. Die Analyse einer weiteren Produktcharge führte zum gleichen Ergebnis.

Auch #05 ist sehr kritisch zu bewerten: Innerhalb der Untersuchung der ersten Charge konnten weder YBM, GR noch SFN nachgewiesen werden. In einer später erworbenen weiteren Charge waren die Analyten zwar

nachweisbar, allerdings in sehr geringen Konzentrationen (ca. 1,3 mg GR/Kps., äquivalent zu ca. 0,5 mg SFN). Die deklarierte Menge an 2,5 mg SFN/Kps. wird damit deutlich unterschritten.

Im Präparat #06 waren in 2 unterschiedlichen Chargen weder YBM, GR noch SFN nachweisbar.

Bei 2 untersuchten Chargen des Präparates #08 werden die Gehalte an deklariertem SFN (18 mg SFN) deutlich unterschritten. Beide Untersuchungen ergaben GR-Gehalte von 0,7–0,8 mg GR/Kps. (äquivalent zu ca. 0,3 mg SFN). Ungenau ist auch ein Punkt in der Deklaration: Der Einnahmehinweis wird mit „1–3 Kapseln/Tag, entsprechend 18 mg SFN“ angegeben. Hierbei bleibt unklar, ob sich die spezifizierten 18 mg SFN nun auf eine, 2 oder 3 Kapseln beziehen.

Probe #11 wird als kritisch bewertet. In beiden untersuchten Chargen wurde ein dominanter Peak gefunden, der dem GSL Sinalbin zugeordnet werden konnte (Absicherung über U(H)PLC und MS). Sinalbin ist kein typischer Bestandteil von Brokkoli, sondern wird in Zubereitungen aus Weißem Senf gefunden. Ein Hinweis auf die Zumischung von *Sinapis alba* L. fehlt allerdings. Die Quantifizierung von GR und YBM in der ersten Charge zeigte nicht spezifikationsgerechte Ergebnisse, die Gehalte erscheinen deutlich zu niedrig. Der Hersteller deklariert pro Kapsel 24 mg Glucosinolate, GR wurde in dieser Charge aber lediglich mit 1,5 und die YBM mit 1,7 mg/Kps. bestimmt. Hier macht es den Eindruck, als wenn die Zumischung von Weißem Senf dem rechnerischen Gesamtglucosinolatgehalt zugerechnet werden soll. Die Produktdeklaration spricht aber eindeutig von einem „Extra Strength Broccoli Extract“, der Verbraucher erwartet hier also berechtigterweise Brokkoli-typische GSL. Die Analyse einer weiteren Charge des Produktes zeigt erneut das Vorliegen des (nicht deklarierten) Sinalbins, diesmal aber spezifikationskonforme Gehaltswerte für GR und die YBM. Insgesamt wird dieses Produkt negativ bewertet, da nicht deklarierte Beimischungen enthalten sind und die Chargenkonformität nicht gegeben ist.

Produkt #13, ein „Naturprodukt aus 25.000 Kohlkeimlingen und Blattsprossen von *Brassica* Nr.2“ enthält nach qualitativer Analyse YBM, zusätzlich aber noch die Glucosinolate Sinigrin und Gluconapin (Identitätsbestätigung über U(H)PLC-MS), welche nicht Hauptbestandteile von Brokkoli sind. Die deklarierten GR-Gehaltswerte von 84 mg pro 6 Kapseln Tagesdosis werden deutlich nicht erreicht (gefunden wurden nur ca. 12 mg/6 Kps.). Anmerkung: Das Präparat wird nicht als Brokkoliprodukt ausgelobt, sondern als „Wildkohl-Kapseln“, dennoch wird auf das Vorhandensein von „Glucosinolat-SFN“ (damit kann nur GR gemeint sein) ausdrücklich hingewiesen.

Präparat #14 soll ein durch Trocknung konzentriertes und gemahltes Granulat aus jungen Brokkolipflanzen enthalten. Die Tagesdosis (2 Dosierlöffel=3 g) ist mit 35–55 mg SFN angegeben. Auf dem Deckel ist zusätzlich das Ergebnis einer Analyse abgedruckt: 1622,8 mg³/100 g. Hiermit ist wahrscheinlich der GR-Gehalt gemeint, umgerechnet einem Gehalt von ca. 50 mg SFN/Tagesdosis entsprechend. Deklaration und abgedruckte Analyse passen also zusammen, leider aber nicht zur Tatsache, dass weder GR noch weitere YBM per CE und U(H)PLC nachgewiesen werden konnten. Lediglich 2 zusätzliche GSL-Signale waren in der CE detektierbar und konnten per U(H)PLC/MS verifiziert werden: Gluconapin und Glucobrassicapin. Beide GSL sind eher untypisch für junge Brokkolipflanzen. Die Nachanalyse einer zweiten Produktcharge brachte identische Ergebnisse.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass von 14 untersuchten Präparaten 7 (50%) eine nicht akzeptable Qualität aufwiesen, 5 Präparate der Deklaration entsprachen (36%), und 2 Präparate (14%) eher kritisch zu bewerten sind, aber u.U. noch den Verbrauchererwartungen entsprechen könnten (vor allem bei Präparat #02). Massive Unterdosierungen, Unterschiede zwischen einzelnen Chargen, fremde Beimischungen und unpräzise oder falsche Deklarationen stellen die am häufigsten festgestellten Mängel dar. Auch die Sinnhaftigkeit mancher Begriffe sollte kritisch überdacht werden (siehe auch Exkurs „Extrakte und Konzentrate“). Insgesamt wirft diese Untersuchung kein gutes Licht auf die Qualität der untersuchten Präparate.

Es stellt sich grundsätzlich die Frage, ob es sinnvoll ist, sich das chemoprotektive SFN (bzw. seinen Präkursor GR) über Brokkoli-NEM zuzuführen. Würde es nicht auch reichen, Brokkoligemüse (Infloreszenzen) zu essen, um vergleichbare Mengen an GSL aufzunehmen – zumindest, wenn man die „Grüne-Ampel-NEM“ auswählt? Die Präparate unserer kleinen Marktübersicht mit den höchsten GR-Gehalten sind #02, #07, #09 und #10. Mit ihnen führt man sich ca. 25–55 mg an GR pro Tag zu. Betrachtet man frische Brokkoli-Sprossen, die naturgemäß in Bezug auf GR deutlich gehaltvoller sind als Brokkoliköpfe (siehe oben), so kann man hier einen Gehalt an GR von etwa 1,6 mg/g Frischgewicht, entsprechend ca. 27 mg/g Trockengewicht erwarten. Dies bedeutet, dass man mit etwa 15–35 g frischen bzw. 1–2 g der getrockneten Sprossen (ca. ½–1 TL) in etwa gleiche Mengen an GR zu sich nehmen würde, wie mit den Spitzenreitern unserer Untersuchungsreihe. Betrachtet man die GR-Gehaltswerte im Brokkolikopf, also

3 Ob die angegebene Anzahl signifikanter Stellen beim Analyseergebnis der Präzision der verwendeten Methode entspricht, bleibt zu bezweifeln.

der adulten Infloreszenz, so betragen diese nach eigenen Untersuchungen nur ca. 0,1 mg/g Frischgewicht. Somit müsste man für vergleichbare Tagesdosen an GR etwa 250–500 g frischen Brokkoli/Tag essen. Dies mag möglich sein, ist aber sicherlich nicht jedermanns Sache.

Aus diesen Betrachtungen heraus erscheint die Verwendung von Brokkoli-Präparaten als Alternative zum Verzehr größerer Menge des Frischmaterials nachvollziehbar. Auf der anderen Seite muss gefordert werden, dass im Falle des Inverkehrbringens solcher Präparate die notwendige Qualität gemäß den rechtlichen und wissenschaftlichen Vorgaben einzuhalten ist. Dies ist auch unabhängig von den häufig in begleitenden Informationen im Internet oder in der Laienpresse ausgelobten – aber nicht schlüssig belegten – Wirkungen und gesundheitsfördernden Effekten zu beurteilen. Es bleibt also noch viel zu tun: für die Hersteller zur Verbesserung der Qualitätsstandards im Segment der Brokkoliprodukte, für die klinische Forschung zur klaren Bewertung möglicher gesundheitsfördernder Effekte von GR und SFN, für die Lebensmittelüberwachung und für die verantwortlichen Politiker, um dem offensichtlichen Qualitätschaos und Wildwuchs im Bereich NEM wirksam zu begegnen. Bisher haben die gesundheitsbewusstesten Verbraucher das Nachsehen.

Danksagung

Wir danken Frau Klara Grell (B.Sc. Geowissenschaften und Stud. Pharm.) für ihre sehr wertvolle Hilfe bei der quantitativen Nachuntersuchung aller Brokkolipräparate im Februar/März 2020 und Frau Bettina Quandt-Rusch (BTA) für ihre ebenfalls sehr wertvolle Hilfe bei der mikroskopischen Analyse aller Proben.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass kein Interessenkonflikt besteht.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Andreas Hensel
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Pharmazeutische Biologie und Phytochemie
Corrensstraße 48
48149 Münster
E-Mail: ahensel@uni-muenster.de

Literatur

- [1] Lieberei R, Reisdorff C. Nutzpflanzenkunde. 8. Aufl. Stuttgart, New York: Thieme; 2012
- [2] Smartt J, Simmonds NW. Evolution of crop plants. 2nd ed. Harlow: Longman Scientific & Technical; 1995
- [3] van Wyk BE. Handbuch der Nahrungspflanzen: Ein illustrierter Leitfaden. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges.; 2005
- [4] Halkier BA. General introduction to glucosinolates. In: Kopriva S, ed. Glucosinolates [Advances in Botanical Research, Vol. 80]. London: Academic Press; 2016: 1–14
- [5] Halkier BA. Glucosinolates. In: Ikan R, ed. Naturally occurring glycosides. Chichester: Wiley; 1999: 193–223
- [6] Halkier BA, Gershenzon J. Biology and biochemistry of glucosinolates. Annu Rev Plant Biol 2006; 57: 303–333. doi: 10.1146/annurev.arplant.57.032905.105228
- [7] Lüthy B, Matile P. The mustard oil bomb: Rectified analysis of the subcellular organisation of the myrosinase system. Biochemie und Physiologie der Pflanzen 1984; 179: 5–12. doi: 10.1016/S0015-3796(84)80059-1
- [8] Matusheski NV, Swarup R, Juvik JA et al. Epithiospecifier protein from broccoli (*Brassica oleracea* L. ssp. *italica*) inhibits formation of the anticancer agent sulforaphane. J Agric Food Chem 2006; 54: 2069–2076. doi: 10.1021/jf0525277
- [9] Williams DJ, Critchley C, Pun S et al. Epithiospecifier protein activity in broccoli: the link between terminal alkenyl glucosinolates and sulforaphane nitrile. Phytochemistry 2008; 69: 2765–2773. doi: 10.1016/j.phytochem.2008.09.018
- [10] Leone A, Diorio G, Sexton W et al. Sulforaphane for the chemoprevention of bladder cancer: molecular mechanism targeted approach. Oncotarget 2017; 8: 35412–35424. doi: 10.18632/oncotarget.16015
- [11] Angelino D, Jeffery E. Glucosinolate hydrolysis and bioavailability of resulting isothiocyanates: Focus on glucoraphanin. J Funct Foods 2014; 7: 67–76. doi: 10.1016/j.jff.2013.09.029
- [12] Liang H, Yuan Q. Natural sulforaphane as a functional chemopreventive agent: including a review of isolation, purification and analysis methods. Crit Rev Biotechnol 2012; 32: 218–234. doi: 10.3109/07388551.2011.604838
- [13] Juge N, Mithen RF, Traka M. Molecular basis for chemoprevention by sulforaphane: a comprehensive review. Cell Mol Life Sci 2007; 64: 1105–1127. doi: 10.1007/s00018-007-6484-5
- [14] Shapiro TA, Fahey JW, Wade KL et al. Chemoprotective glucosinolates and isothiocyanates of broccoli sprouts: metabolism and excretion in humans. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev 2001; 10: 501–508
- [15] Bayat Mokhtari R, Baluch N, Homayouni TS et al. The role of Sulforaphane in cancer chemoprevention and health benefits: a mini-review. J Cell Commun Signal 2018; 12: 91–101. doi: 10.1007/s12079-017-0401-y
- [16] Haller D, Rimbach G, Grune T. Biofunktionalität der Lebensmittelinhaltsstoffe. Berlin, Heidelberg: Springer; 2013
- [17] EFSA. EU Register of nutrition and health claims made on foods. Im Internet: https://ec.europa.eu/food/safety/labeling_nutrition/claims/register/public/; Stand: 7.4.2020
- [18] Lechtenberg M, Hensel A. Determination of glucosinolates in broccoli-based dietary supplements by cyclodextrin-mediated capillary zone electrophoresis. J Food Comp Analysis 2019; 78: 138–149. doi: 10.1016/j.jfca.2019.02.007
- [19] Clarke JD, Hsu A, Riedl K et al. Bioavailability and inter-conversion of sulforaphane and erucin in human subjects consuming broccoli sprouts or broccoli supplement in a cross-over study design. Pharmacol Res 2011; 64: 456–463. doi: 10.1016/j.phrs.2011.07.005
- [20] Kushad MM, Brown AF, Kurilich AC et al. Variation of glucosinolates in vegetable crops of *Brassica oleracea*. J Agric Food Chem 1999; 47: 1541–1548. doi: 10.1021/jf980985s

- [21] Maldini M, Baima S, Morelli G et al. A liquid chromatography-mass spectrometry approach to study “glucosinoloma” in broccoli sprouts. *J Mass Spectrom* 2012; 47: 1198–1206. doi: 10.1002/jms.3028
- [22] West LG, Meyer KA, Balch BA et al. Glucoraphanin and 4-hydroxyglucobrassicin contents in seeds of 59 cultivars of broccoli, raab, kohlrabi, radish, cauliflower, brussels sprouts, kale, and cabbage. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 916–926. doi: 10.1021/jf0307189
- [23] ISO 9167-1:1992. Rapeseed-determination of glucosinolates content. Part 1: Method using high-performance liquid chromatography
- [24] Fahey JW, Zhang Y, Talalay P. Broccoli sprouts: an exceptionally rich source of inducers of enzymes that protect against chemical carcinogens. *Proc Natl Acad Sci U S A* 1997; 94: 10367–10372. doi: 10.1073/pnas.94.19.10367

Bibliografie

DOI <https://doi.org/10.1055/a-1126-9287>
Zeitschrift für Phytotherapie 2020; 41: 113–122
© Georg Thieme Verlag KG Stuttgart · New York
ISSN 0722-348X