

Food Authentication Massenspektrometrische Identifizierung von Blumeatin zum Nachweis von Oreganoverfälschungen

Marina Creydt¹, Friedemann Flügge², Robin Dammann¹, Burkhard Schütze³, Ulrich Günther², Markus Fischer¹

¹HAMBURG SCHOOL OF FOOD SCIENCE – Institut für Lebensmittelchemie, Universität Hamburg, ²Institut für Chemie und Metabolomics, Universität zu Lübeck, ³LADR GmbH

Oregano (*Origanum vulgare* und *O. onites*) ist eines der weltweit am häufigsten gefälschten Gewürze. Neben Olivenblättern wird Oregano insbesondere mit Majoran (*O. majorana*) gestreckt, um einen höheren finanziellen Gewinn zu erzielen. Obwohl bereits relativ viele Analysemethoden zum Nachweis der Echtheit von Oregano entwickelt wurden, um den Zusatz anderer Pflanzenarten, wie bspw. Olivenblätter, Thymian oder Salbei nachzuweisen, ist derzeit nur eine Markerverbindung bekannt, um Beimengungen von Majoran in Oregano zu detektieren. Hierbei handelt es sich um das Hydrochinonglukosid Arbutin, welches in vorangegangenen Studien u.a. mittels NMR identifiziert werden konnte. Eine Absicherung der Analytik mit weiteren Markerverbindungen ist wünschenswert, um die Ergebnisse entsprechend verifizieren zu können. In den hier vorgestellten Arbeiten konnte das Flavonoid Blumeatin als zusätzliche Markerverbindung identifiziert werden.

METHODE

- Der Probensatz umfasste 39 Proben, deren biologische Identitäten mittels *Next-Generation-Sequencing* (NGS) überprüft wurde (Tabelle 1 und Abbildung 1).
- Während mittels NGS-Verfahren fremde Pflanzenarten auch in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden können, sind sie für quantitative Bestimmungen in den meisten Fällen ungeeignet.
- Die reinen Proben und Mischungen wurden mittels eines LC-ESI-IM-QTOF-MS-Instruments im positiven und negativen Modus vermessen (Abbildung 2).
- Im Fokus stand die Analyse von unpolaren kleinen organischen Verbindungen (Metabolite <1500 Da).
- Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit multivariaten Verfahren.

Tab. 1: Übersicht über die Probenzusammenstellung

Art	Herkunft	Anzahl
<i>O. onites/vulgare</i>	Türkei	14
<i>O. vulgare</i>	Griechenland	10
<i>O. majorana</i>	Ägypten	10
<i>O. vulgare/majorana</i>	Chile	5



Abb. 1: Abbildungen exemplarischer Proben: A) Oregano und B) Majoran.



Abb. 2: Das LC-ESI-IM-QTOF-MS Gerät, welches in der Studie verwendet wurde (Agilent Technologies 6560 Ion Mobility Q-TOF LC/MS-System).

ERGEBNISSE

1. Auswertung der reinen Proben

- Sowohl bei den Messungen im positiven als auch im negativen Ionisierungsmodus konnten ca. 3000 Features detektiert werden.
- Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Pflanzenarten und Herkünften erwiesen sich als hochsignifikant (Abbildung 3).

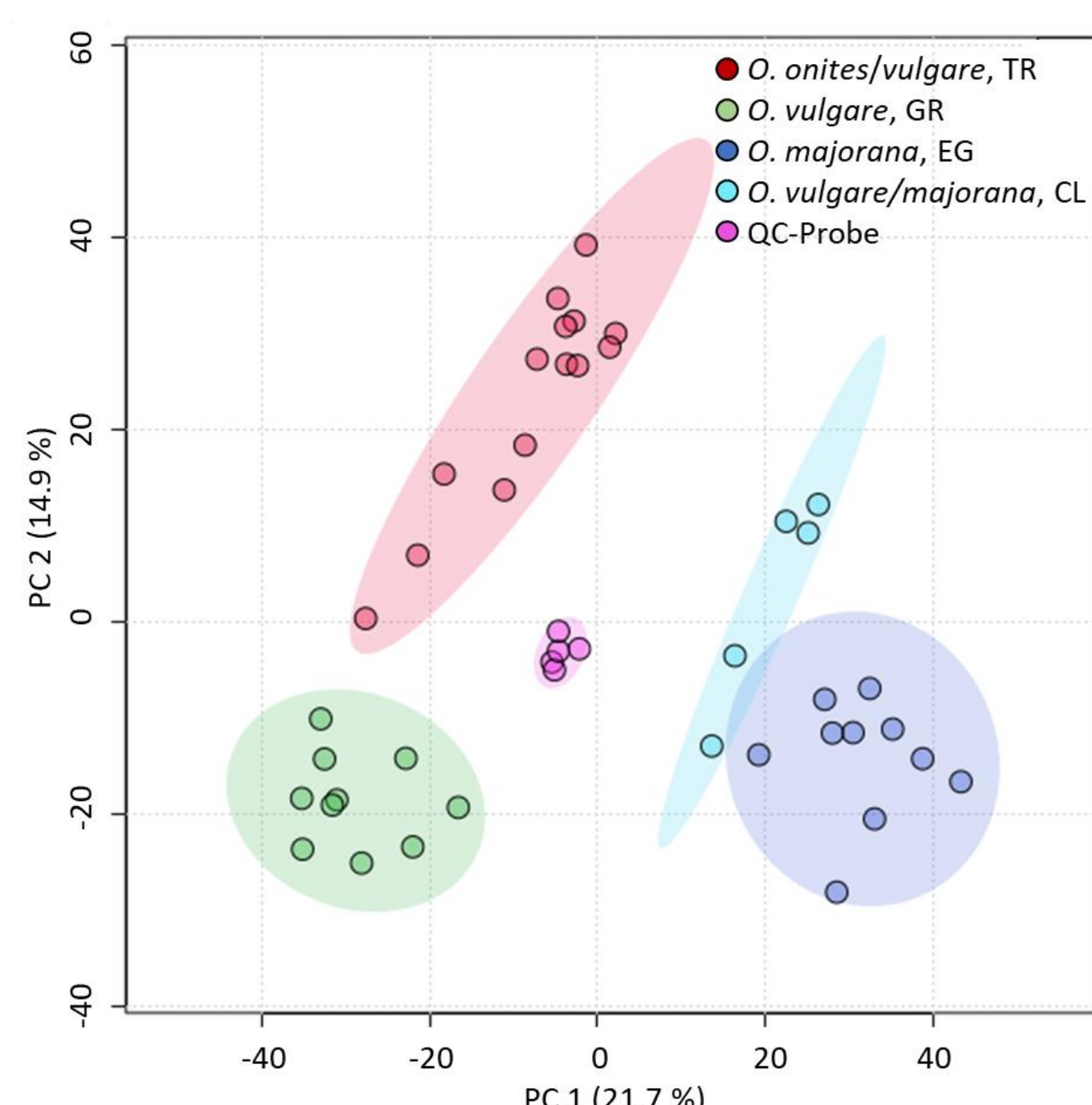


Abb. 3: Scores-Plot einer Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung der verschiedenen Probengruppen. Proben mit ähnlichen molekularen Profilen liegen nah beieinander. Die *Quality Control* (QC)-Probe setzte sich aus Aliquoten aller Probenextrakte zusammen und verdeutlicht die Reproduzierbarkeit der Messungen.

2. Identifizierung von Blumeatin als Marker

- Bei der Analyse der Mischungen stellte sich heraus, dass zahlreiche Markerverbindungen vorlagen, mit denen Majoranzumischungen von >10 % erkannt werden können, allerdings nur ein Signal mit dem auch Beimengungen von >5% detektiert werden können.
- Durch den Abgleich mit Referenzstandards anhand der Retentionszeiten, den *m/z*-Verhältnissen, den Fragmentenspektren und den CCS-Werten, welche mittels Ionenmobilitätsspektroskopie erhalten wurden, konnte das Signal als Blumeatin aus der Gruppe der Flavonoide identifiziert werden (Abbildungen 4 und 5 sowie Tabelle 2).

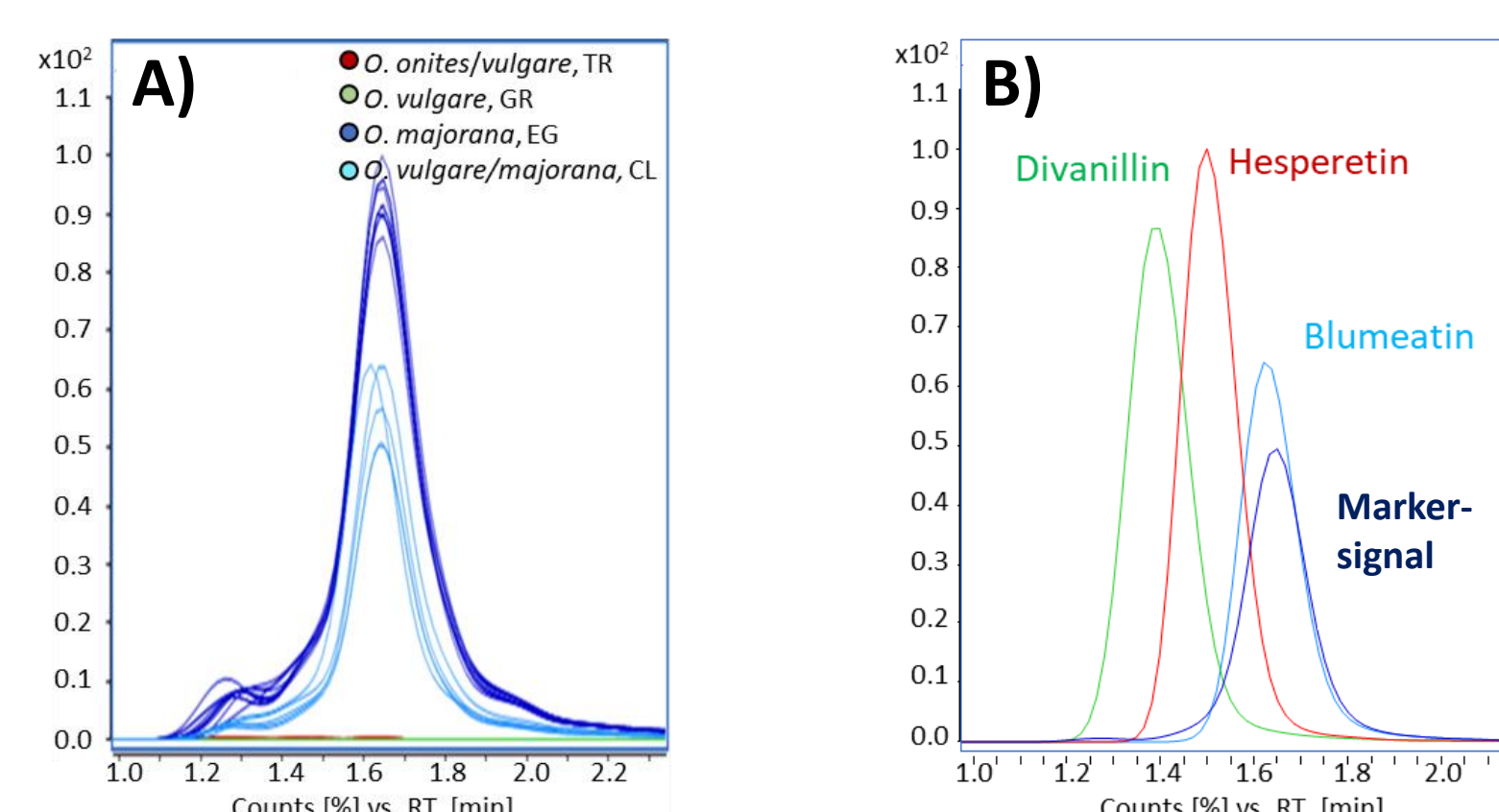


Abb. 4: Identifizierung von Blumeatin. A) *Extracted Ion Chromatogramme* des Blumeatinsignals in den Oregano- und Majoranproben. B) *Extracted Ion Chromatogramme* unterschiedlicher Standardsubstanzen (alle *m/z* 301.0718), die für die Identifizierung vermessen wurden. Blumeatin weist die gleiche Retentionszeit wie die relevante Markerverbindung in den Majoranproben auf.

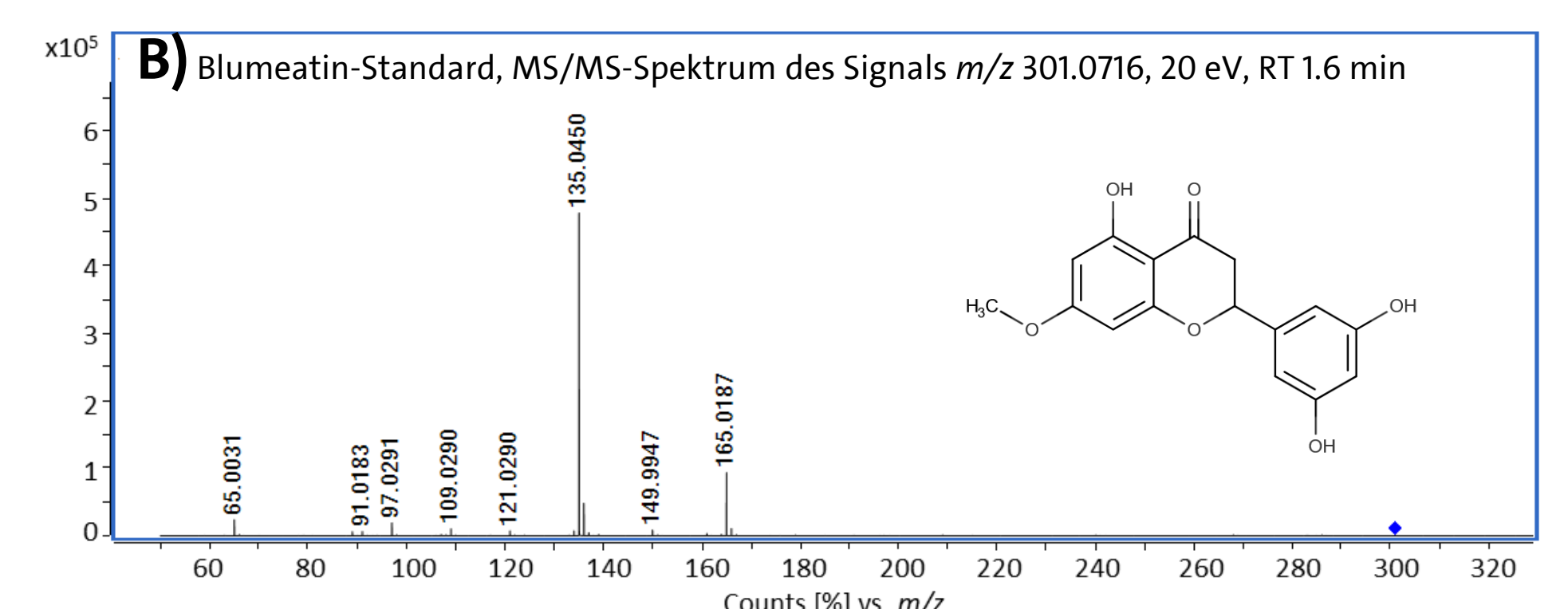
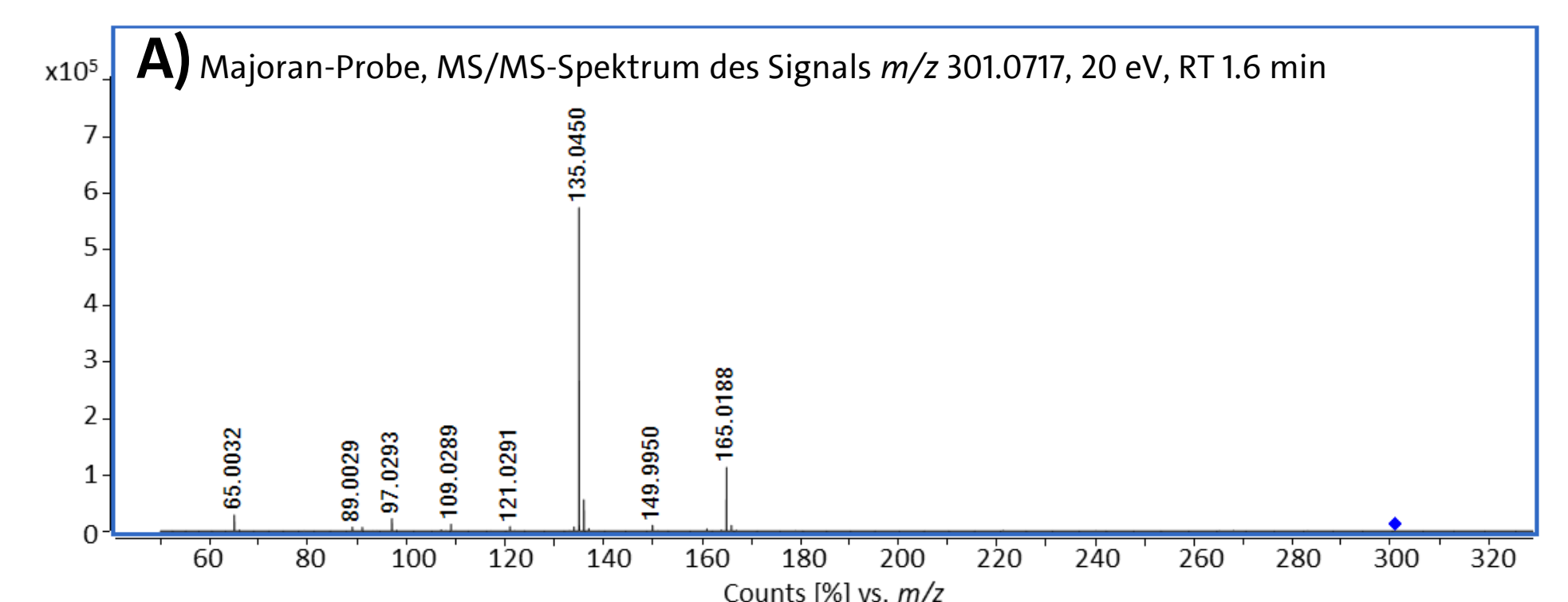


Abb. 5: MS/MS-Spektren, die für die Identifizierung von Blumeatin bei 20 eV aufgenommen wurden. A) MS/MS-Spektrum des Blumeatin-Signals, welches aus dem Extrakt einer Majoranprobe stammt. B) MS/MS-Spektrum von Blumeatin, das als Referenzstandard vermessen wurde.

Verbindung	CCS-Wert [Å ²]
Markersignal	172.23
Blumeatin-Standard	172.20
Hesperetin-Standard	174.42
Divanillin-Standard	169.25

Tab. 2: Aufgenommene CCS-Werte der Markerverbindung und der Substanzen, die als Standards vermessen wurden. Der CCS-Wert von Blumeatin stimmt mit dem CCS-Wert der Markerverbindung in der Probe überein.

Publikationshinweis:

Die dargestellten Ergebnisse wurden aus der Studie "Creydt, M.; Flügge, F.; Dammann, R.; Schütze, B.; Günther, U. L.; Fischer, M. Food Fingerprinting: LC-ESI-IM-QTOF-Based Identification of Blumeatin as a New Marker Metabolite for the Detection of *Origanum majorana* Admixtures to *O. onites/vulgare*" reproduziert.

Die erwähnten NGS-Messungen wurden durch die Europäische Union aus dem Europäischen Fond für regionale Entwicklung (EFRE) und dem Land Schleswig-Holstein gefördert: Projekt: LPW-E/1.2.3/1708 und 095 20 011.

