

Spezialvorlesung Lebensmittel

Aromen in Lebensmitteln - Aromaanalytik

PD Dr. Jörg-Thomas Mörsel

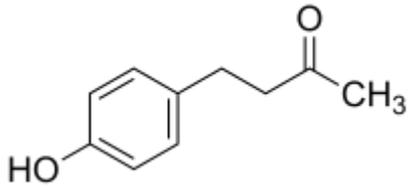
Definitionen – Begriffe

- ein spezifischer Geruch und/oder Geschmack – nasal, retronasal
- Meist aus vielen Komponenten zusammengesetzt
- Aromastoff – chemisch eindeutig definierte Komponente, meist organisch, diverse Stoffklassen
 - Ester*
 - Terpene*
 - Aldehyde*
 - Ketone* #
 - Pyrazine#
 - Schwefelverbindungen*#
- Natürliche Aromastoffe (Obst, Gemüse, Gewürze*)
- Reaktionsaromen (bei der Zubereitung#)

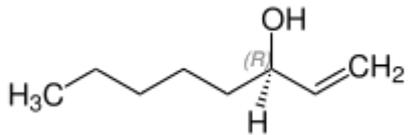
Aroma impact compounds

- Einzelner Aromastoff
- Charakteristisch für ein Produkt
- Häufig bei natürlichen Aromastoffen (Obst, Gemüse, Gewürze*)
- Selten bei Reaktionsaromen

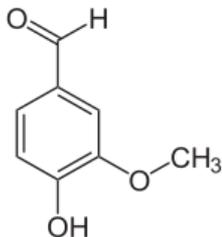
Beispiele



Himbeerketon
4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-on



Champignon Aroma
1-Octen-3-ol



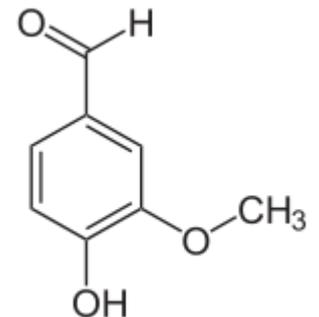
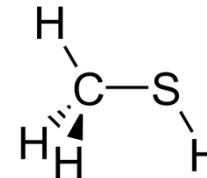
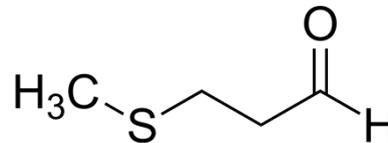
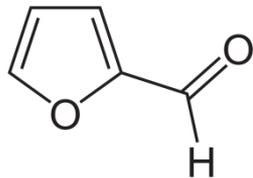
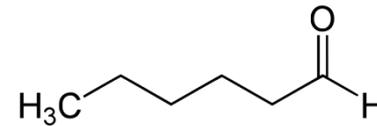
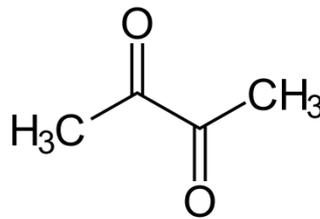
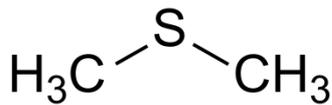
Vanille Aroma
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd

- **Aroma Index**
 - Stoff oder Stoffgruppe
 - In direkter Beziehung zum Gesamtaromaeindruck
 - Nicht unbedingt selbst am Aroma beteiligt
- **Aromawert**
 - Quotient aus
 - experimentell ermittelter Konzentration und
 - Schwellenwertkonzentration
 - Maß für die Intensität
- **Geruch**
 - Direkt nasal wahrgenommene Eindrücke
- **Duft**
 - nasal wahrgenommene Stoffe in vorzugsweise Kosmetika und Bedarfsgegenständen
- **Flavour**
 - Aroma, Geruch, Geschmack – olfaktorische Wahrnehmung
- **Off-Flavour**
 - Gegenüber dem normalen Flavour abweichende unangenehme Empfindung

Aromastoffe Schwellenwerte

In Wasser, 20°C, nach Rothe

Stoff	mg/kg	Stoff	µg/kg
Aceton	100	Diacetyl	4
Ethanol	10	Dimethylsulfid	5
Ethylacetat	0,1	Hexanal	20
Benzaldehyd	0,5	Methional	0,04
Buttersäure	3	Methylmercaptan	0,02
Furfural	0,04	Vanillin	20

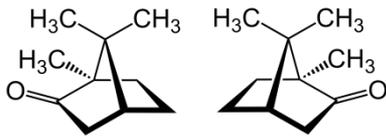


Aromastoffgruppen

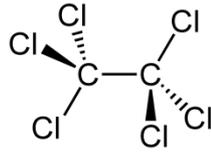
Geruch vs. Struktur

- Gleicher Geruch bei unterschiedlicher Struktur

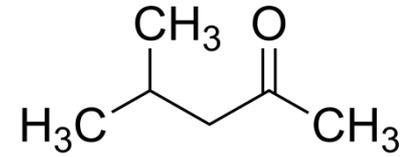
- Campher



Campher

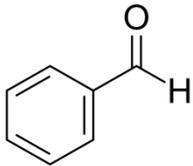


Hexachlorethan



4-Methylpentan-2-on

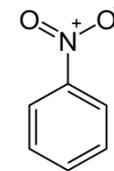
- Bittermandel



Benzaldehyd



Blausäure



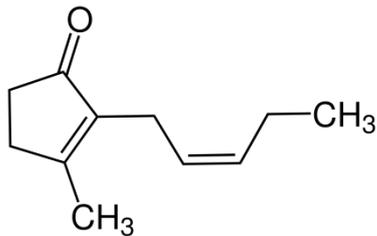
Nitrobenzen

Aromastoffgruppen

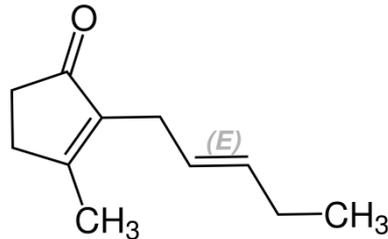
Geruch vs. Struktur

- ähnliche Struktur unterschiedlicher Geruch

cis Jasmon



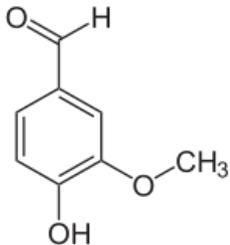
trans Jasmon



Jasmin

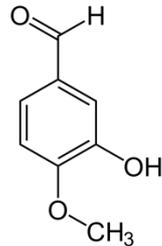
fettig-brandig

Vanillin



Intensiv Vanille

Isovanillin



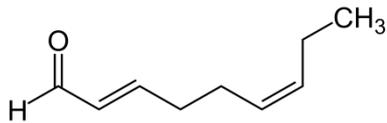
(fast) geruchlos

Aromastoffgruppen

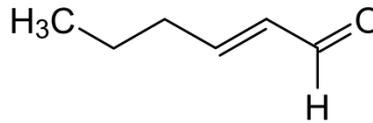
Pecursoren

- Fette

Beispiel Linolensäure, enzymatischer Abbau



Nona-2E,6Z-dienal
(typisch Gurke)



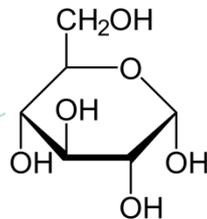
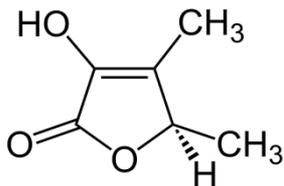
Hex-2E-enal

- Kohlenhydrate

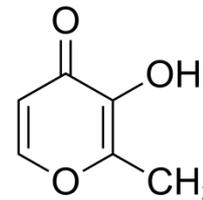
Beispiel

Glucose

Sotolon



Maltol



Aromastoffgruppen

Precursoren

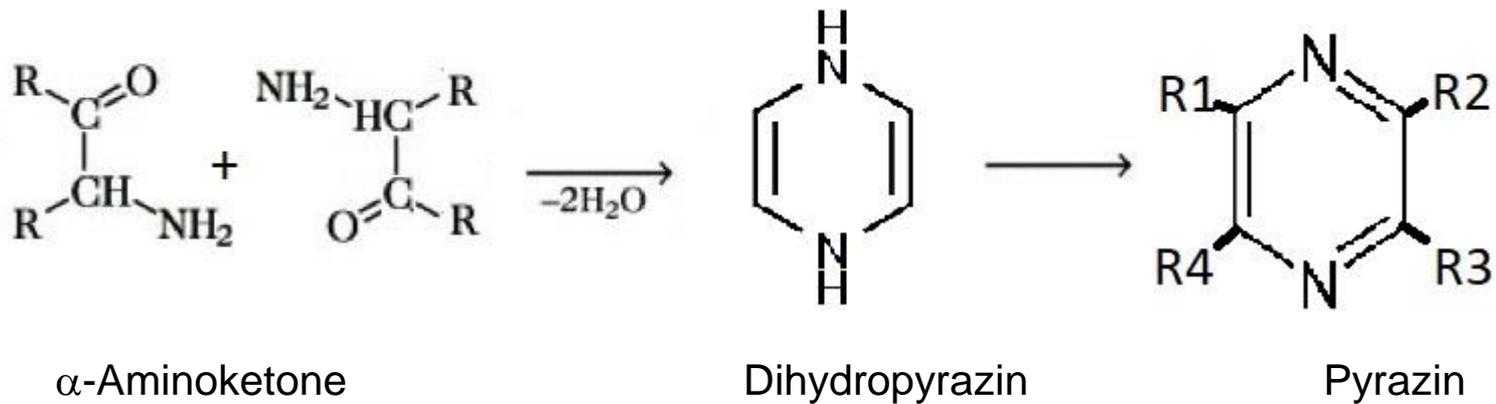
- Eiweiße

Precursor	Aromastoff
α -Alanin	Ethanal
α -Aminobuttersäure	Propanal
Valin	2-Methylpropanal
Leucin	3-Methylpropanal
Isoleucin	2-Methylbutanal
Phenylalanin	2-Phenylethanal

Röstaromen

Stickstoffverbindungen

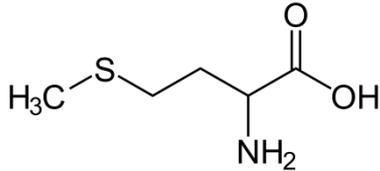
Meist aus Aminosäuren



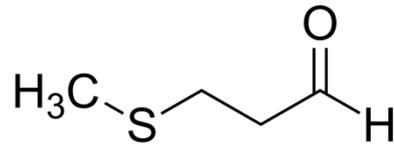
Aromastoffgruppen

Röstaromen

Schwefelverbindungen

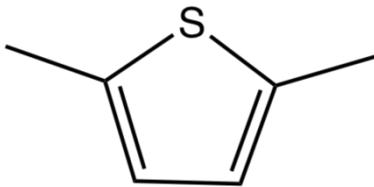


Methionin

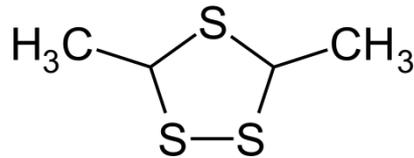


Methional

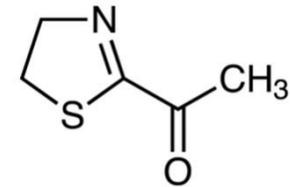
(Lichtgeschmack)



2,5-Dimethylthiophene
Geröstete Zwiebeln



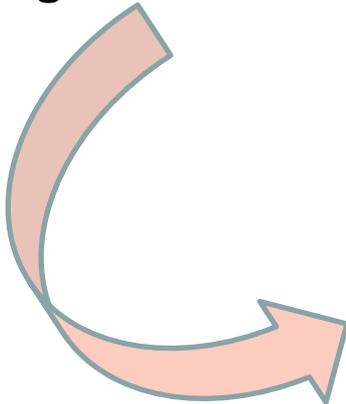
3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan
Fleischbrühe



2-Acetyl-Thiazolin
Fleischbrühe

Physikalische Eigenschaften von Aromastoffen

- Meist lipophil, selten hydrophil
- Fettlöslich
- $M < 250$ (teilweise bis 400) → Flüchtigkeit
- „GC-gängig“
- Hoher Dampfdruck
- Niedrige Konzentrationen

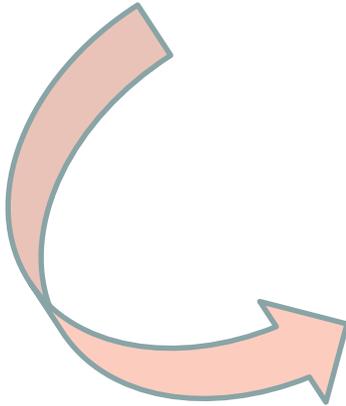


Es resultiert für die Analytik:

- Anreicherung aus der Matrix
- Analyse mittels GC / GC-MS
- Trennung von Aromastoffen und anderen flüchtigen Stoffen
- Fette stören
- Extraktion selten erfolgreich

Chemische Eigenschaften von Aromastoffen

- oft thermolabil
- Meist hydrolysestabil
- empfindlich gegen Sauerstoff
- selten pH sensitiv (Ionisierbar)
- oft zu ihren Lösungsmitteln ähnlich
- verschiedene Aromawerte



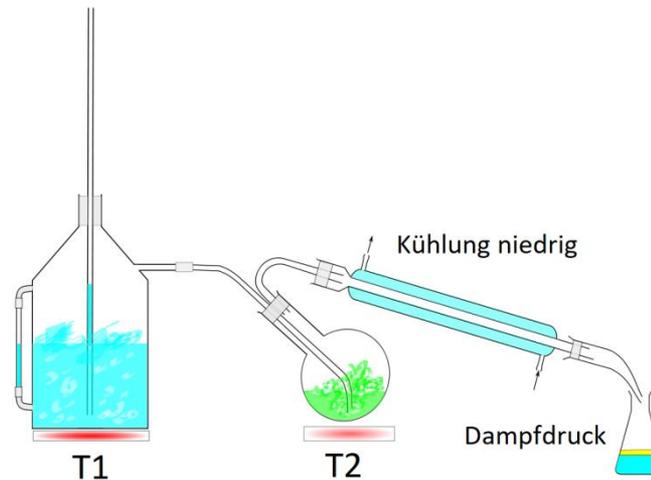
Es resultiert für die Analytik:

- vorzugsweise in der Kälte arbeiten
- just in time Präparation
- reinste Lösungsmittel verwenden
- Kontamination mit „Laborluft“ vermeiden
- Schutz vor Licht und Sauerstoff
- Analytenverlust überall möglich

Anreicherung von Aromen

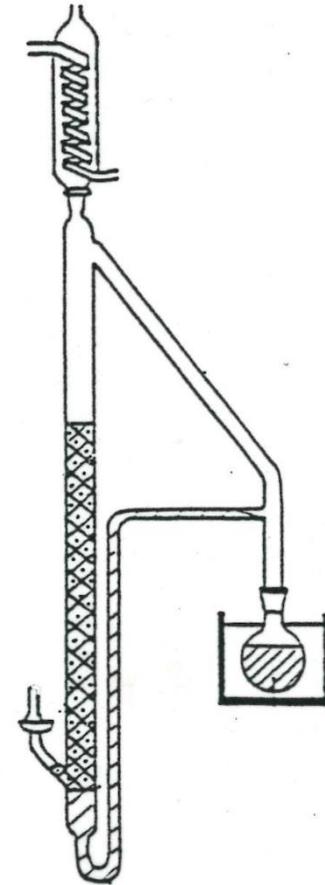
Wasserdampfdestillation

- Älteste Methode
- Thermisch belastend
- Preiswert und schnell
- Isolation aus dem Kondensat mit Lösungsmitteln



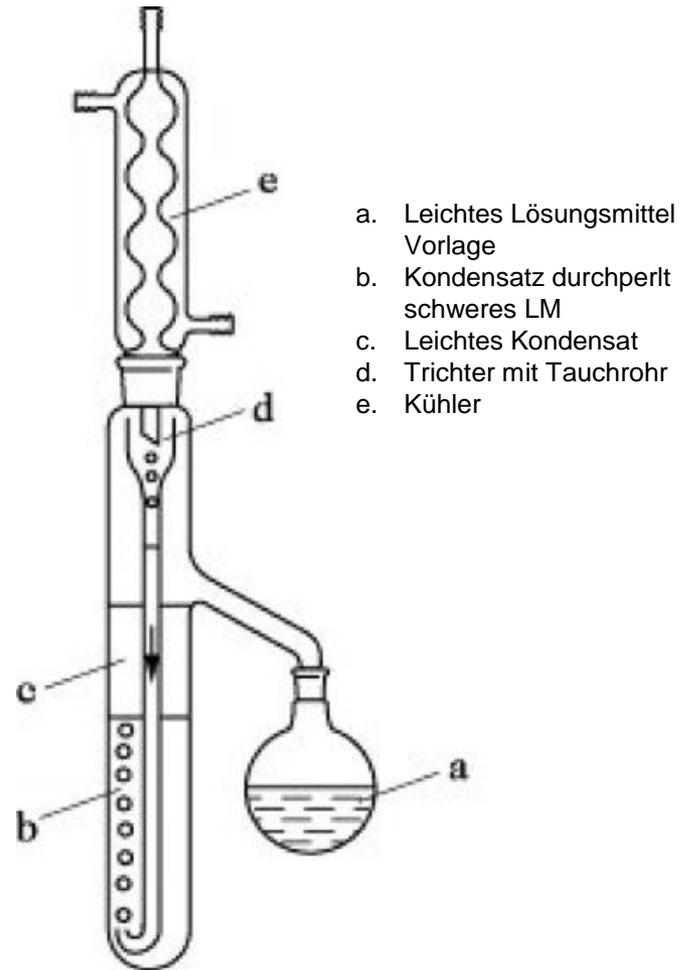
flüssig-flüssig Extraktion

- **meist Wasser + Lösungsmittel**
- **Schwere oder leichte Phasen – verschiedene Apparate**
- **Viele Begleitstoffe werden co-extrahiert**
- **Fett Abtrennung vor GC notwendig**
- **Beispiel Apparatur für Wasser und schweres Lösungsmittel**



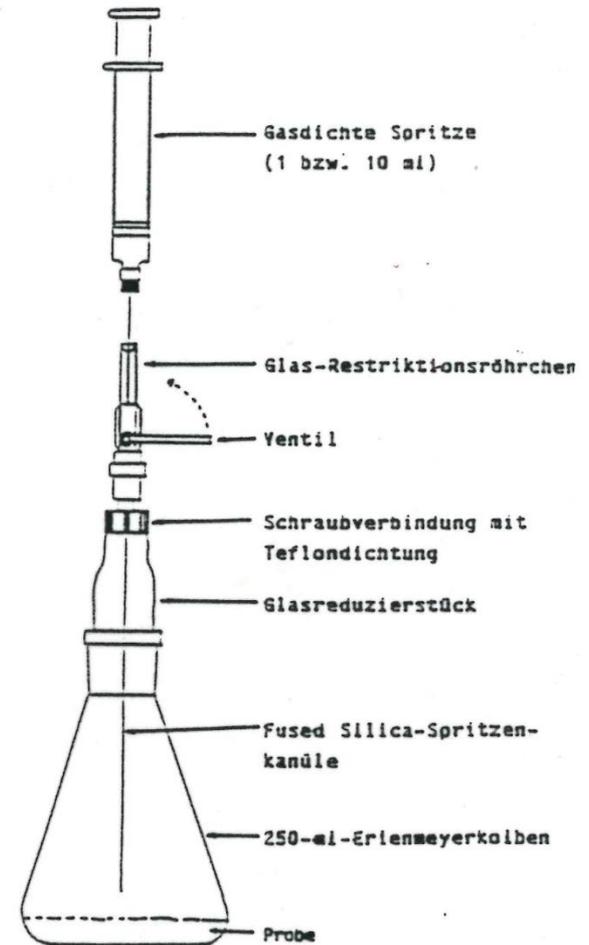
flüssig-flüssig Extraktion

- meist Wasser + Lösungsmittel
- Schwere oder leichte Phasen – verschiedene Apparate
- Viele Begleitstoffe werden co-extrahiert
- Fett Abtrennung vor GC notwendig
- Beispiel Apparatur für Wasser (schweres LM) und leichtes Lösungsmittel



Statische headspace GC („die klassische“)

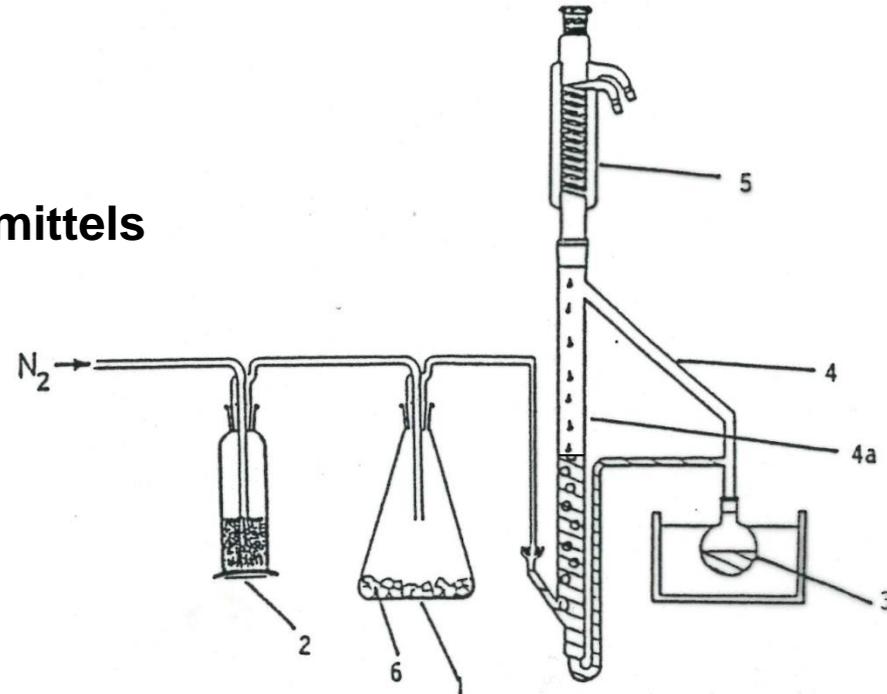
- Gasvolumen aus der Phase über der Probe entnehmen
- Sehr gut für extrem leichtflüchtige Verbindungen
- geringer Aufwand
- geringe thermische Belastung
- gut für Fingerprints
- relativ unempfindlich
- nichts für schwerflüchtige Stoffe
- Automatisierbar (headspace GC)



Dynamische headspace GC

- Gasvolumen aus der Phase über der Probe wird in ein Lösungsmittel übergeführt
- Sehr gut für leichtflüchtige Verbindungen
- Auch für schwerflüchtige Stoffe geeignet
- geringer Aufwand
- geringe thermische Belastung
- Gut für empfindliche Aromastoffe
- Nicht automatisierbar
- Problem des Einengens des Lösungsmittels

1. 500 mL-Erlenmeyerkolben mit Waschflaschenaufsatz
2. Gaswaschflasche mit Aktivkohle
3. 50 mL-Rundkolben
4. Extaktionsaufsatz
- 4a. Lösungsmittel
5. Schlangenkühler
6. Probe

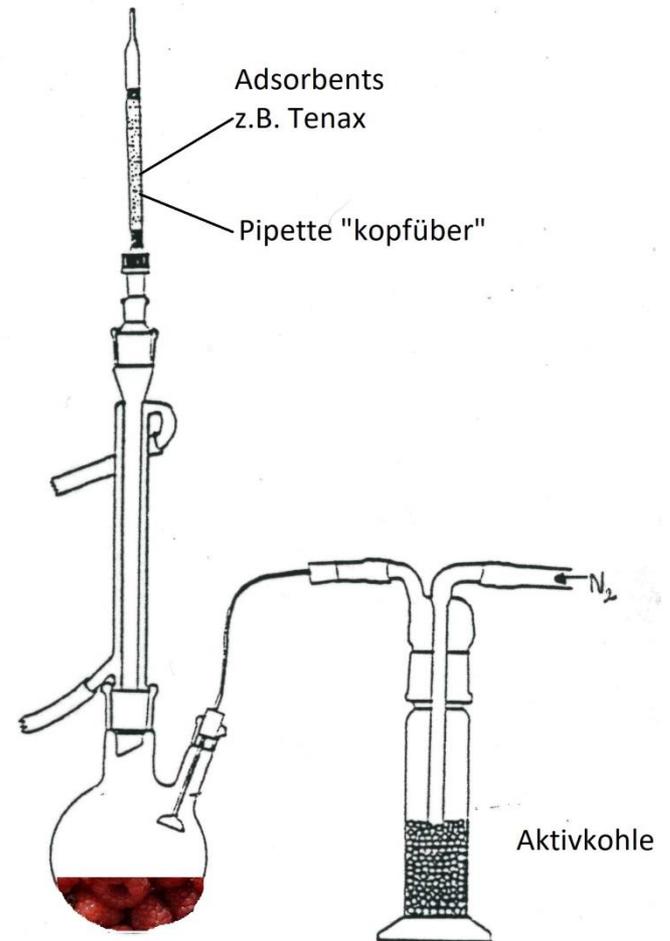


Anreicherung von Aromen

Aromastoff	Siedepunkt °C	Lösungsmittel	Siedepunkt °C
Aceton	56	Pentan	36,1
Ethanol	78,37	Hexan	69
Ethylacetat	77,1	i-Octan	99
Benzaldehyd	178,1	Diethylether	34,6
Buttersäure	163,5	TBME	55,2
Furfural	161,7	Aceton	56
Diacetyl	88	Ethylacetat	77,1
Dimethylsulfid	37		
Hexanal	129		
Methional	165		
Vanillin	285		
Limonen	176		

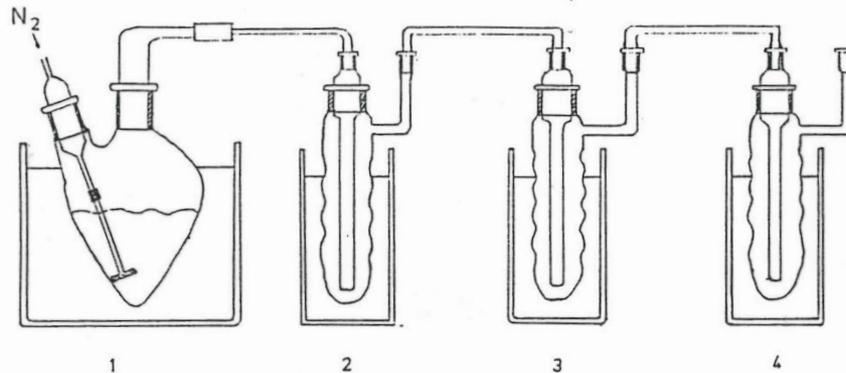
Dynamische headspace – purge and trap Technik

- Gasvolumen aus der Phase über der Probe wird an einer Festphase adsorbiert
- Entweder Elution mit Lösungsmittel
- oder Thermodesorption
- geringer Aufwand
- Fast keine thermische Belastung
- Gut für empfindliche Aromastoffe
- automatisierbar
- ggf. Problem des Einengens des Lösungsmittels
- Zeit-Optimierung – Ausbeute durchläuft ein Maximum



Dynamische headspace – purge and cold trap Technik

- Analyt wird aus der Probe ausgeblasen und kondensiert
- Entweder Elution mit Lösungsmittel
- oder Lösen in Lösungsmitteln
- geringer Aufwand
- Fast keine thermische Belastung
- Gut für sehr leicht flüchtige Stoffe



Versuchsvorrichtung des Purge and Cold-Trap-Verfahrens

- 1) Wasserbad
- 2) 1. Kühlfalle (Eis+Wasser , 0°C)
- 3) 2. Kühlfalle (Trockeneis+Aceton , -70°C)
- 4) 3. Kühlfalle (fl. Stickstoff, -196°C)

Simultane Destillation und Extraktion (SDE)

- Analyt wird aus der Probe Destilliert und dann mit Lösungsmittel extrahiert
- Proben frei von nichtflüchtigen Stoffen
- Hoher Aufwand
- Likens-Nickerson Apparatur
- Gut für sehr leicht flüchtige Stoffe

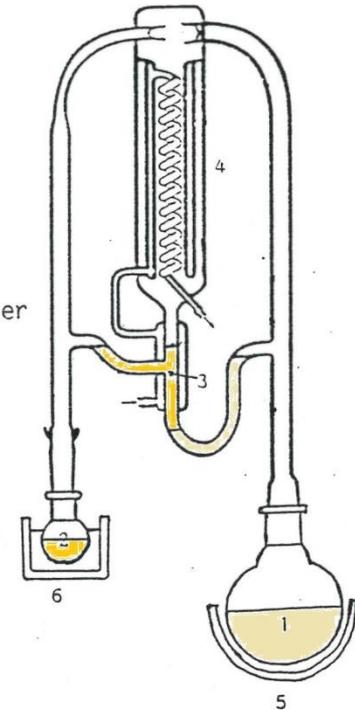
Stickstoff einleiten (oder Argon)



Gelinde erwärmen

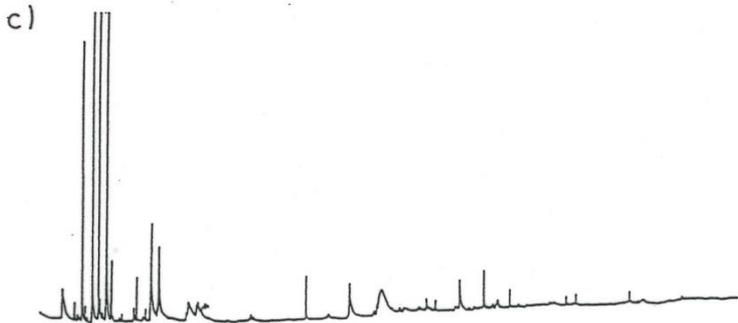
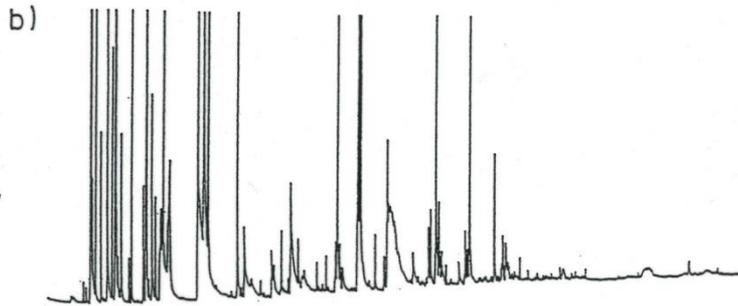
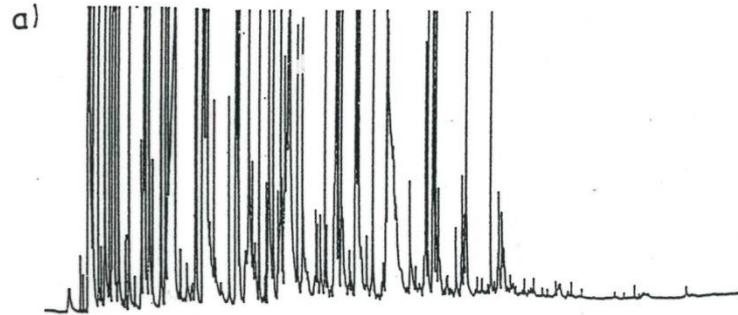
- 1: 4 l Rundkolben mit der Probenlösung
2. 100 ml Rundkolben mit Diethylether
3. Extraktionsregion
4. Kühlung mit Leitungswasser
5. Heizpilz
6. Wasserbad (40°C)

Abb. 1 Destillationsapparatur nach Likens-Nickerson (modifiziert nach Schultz et al. (2))



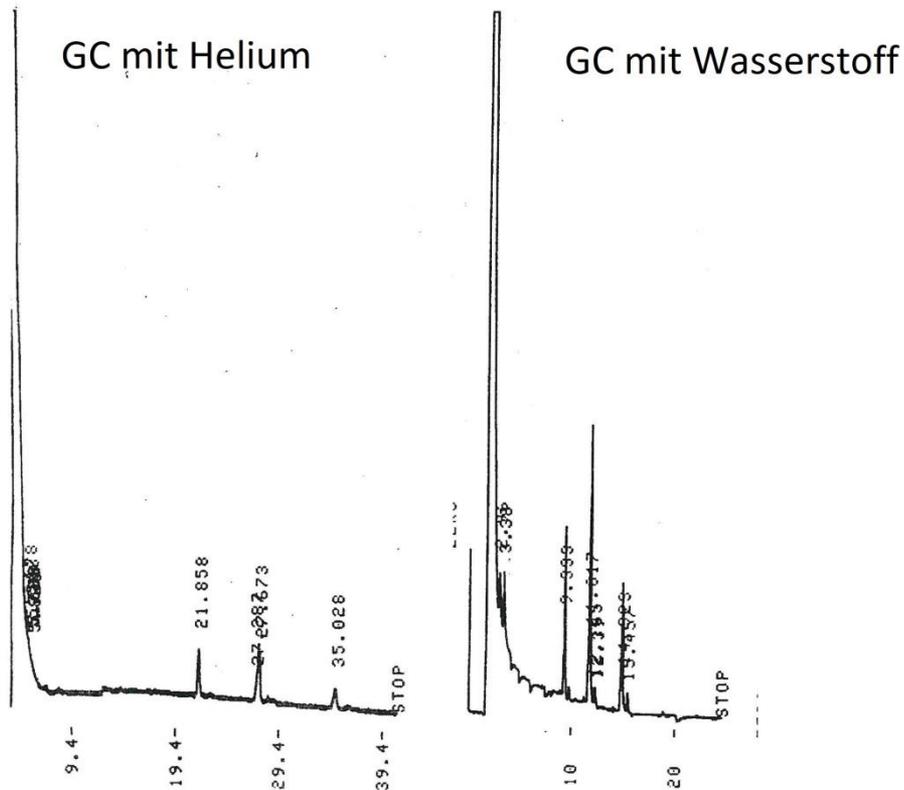
Proben verändern sich

- Beispiel head space GC Kaffee
- Lagerung 0 – 2 – 28 Tage
- Ergo – just in time arbeiten



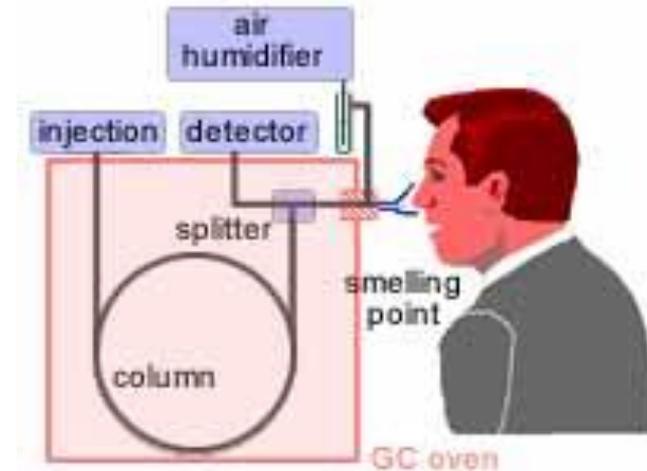
Oft sehr komplex

- Trennung auf unpolaren Säulen
- OV 101 oder OV 105
- Temperaturprogramm von 50 °C aufwärts
- Trennleistung entscheidend

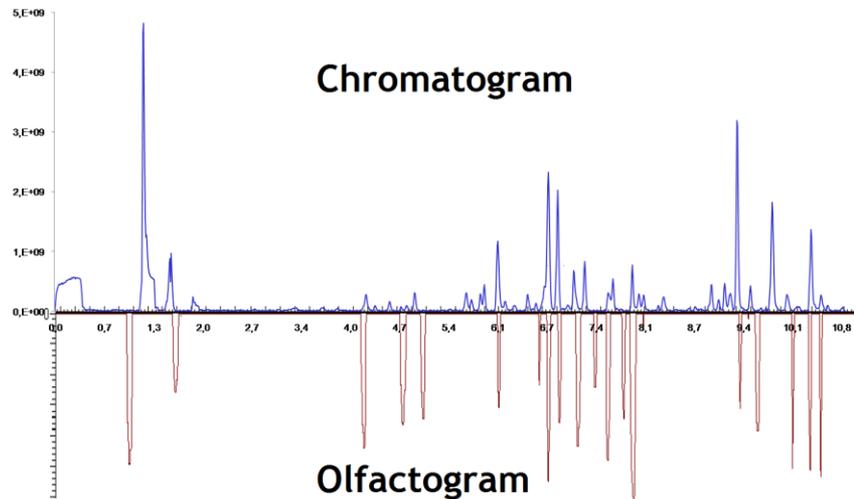


Sniffing GC

- GC-Effluent wird gesplittet
- Teilweise FID
- Teilweise sniffing port
- Gut geschultes panel
- Nur kurzzeitig zuverlässige Ergebnisse
- Schnelle Ermüdung
- Olfactogram
- Quantitative Aussagen
- Deskriptive Aussagen



- Elektronische Nase



Vielen Dank!

