



Aromastoffe

Kathrin Rupp, Patricia Triassi
WS 2006/7



Übersicht

1. Einführung
2. Trennung/Identifikation
3. Einfluss der Aromastoffstruktur & Synthesen
4. Aktueller Stand



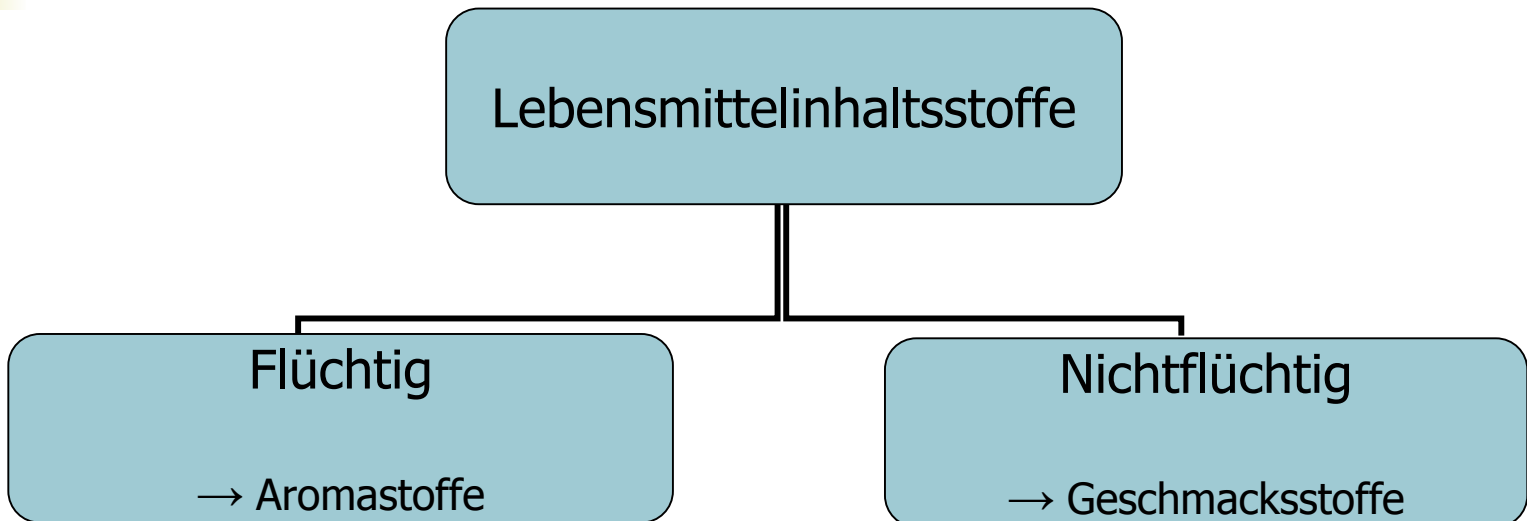
Übersicht

Einführung

- Unterteilung der Aromen
- Toxische Aromen
- Motivation zur Erforschung
- Beispiele

Trennung/Identifizierung von Aromastoffen
Einfluss der Aromastoffstruktur & Synthesen
Aktueller Stand der Forschung

Einführung



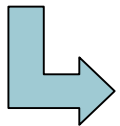
meist Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Aromaten

Quelle: Schieberle, Hofmann, *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, 37, 388-401



Begriffserläuterungen

- „Aroma“: stammt aus dem Griechischen, bedeutet Gewürz
- Aromastoffe: leicht flüchtige chemische Verbindungen
 - primäre: von Natur aus in vielen Lebensmitteln vorhanden
 - sekundäre: werden erst nach mechanischer/thermischer/enzymatischer Behandlung von Lebensmitteln gebildet



Aromastoff: Einzelsubstanz
Aromen: komplexe Mischungen



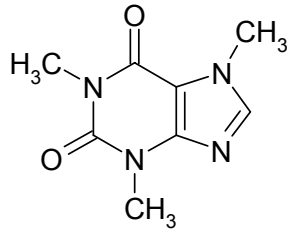
Unterteilung der Aromen

- Natürliche Aromen
- Naturidentische Aromen
- Künstliche Aromen
- Aromaextrakte
- Raucharomen
- Reaktionsaromen

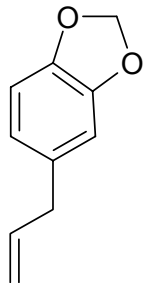
Quelle: A.Fricker, *Lebensmittel-mit allen Sinnen prüfen*, **1984**, Springer-Verlag

Toxische Aromen

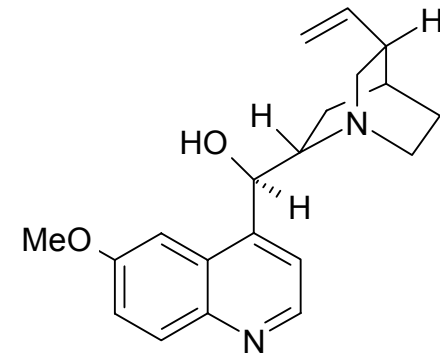
- Koffein



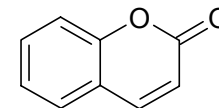
- Safrol



- Chinin



- Cumarin

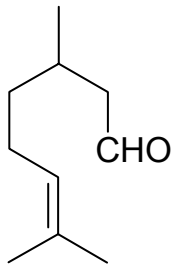




Wozu überhaupt Aromastoffe?

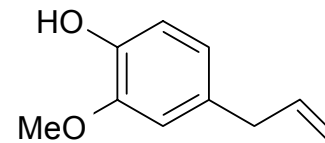
- Ganzjährige Verfügbarkeit bestimmter Produkte bei gleich bleibender Qualität
- Ansprechender Geruch und Geschmack bestimmter Lebensmittel
- Ausgleich von Aromaverlusten

Beispiele für Aromastoffe



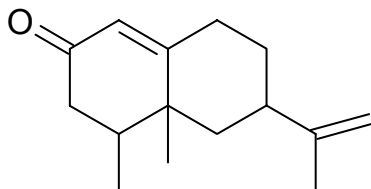
Citronellal

frischer, melissenähnlicher Geruch



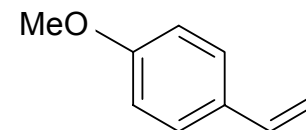
Eugenol

Gewürznelke



Nootkaton

Grapefruitgeruch



Anethol

Anisgeruch

Quelle: Bauer, Garbe, *Riech-und Aromastoffe*, **1981**, Chemie GmbH-Verlag



Übersicht

Einführung

Trennung/Identifizierung von Aromastoffen

- SAFE
- AEVA

Einfluss der Aromastoffstruktur & Synthesen
Aktueller Stand der Forschung



Identifizierung von Aromastoffen

Die Identifizierung erfolgt mittels Aromaextraktverdünnungsanalyse(AEVA)

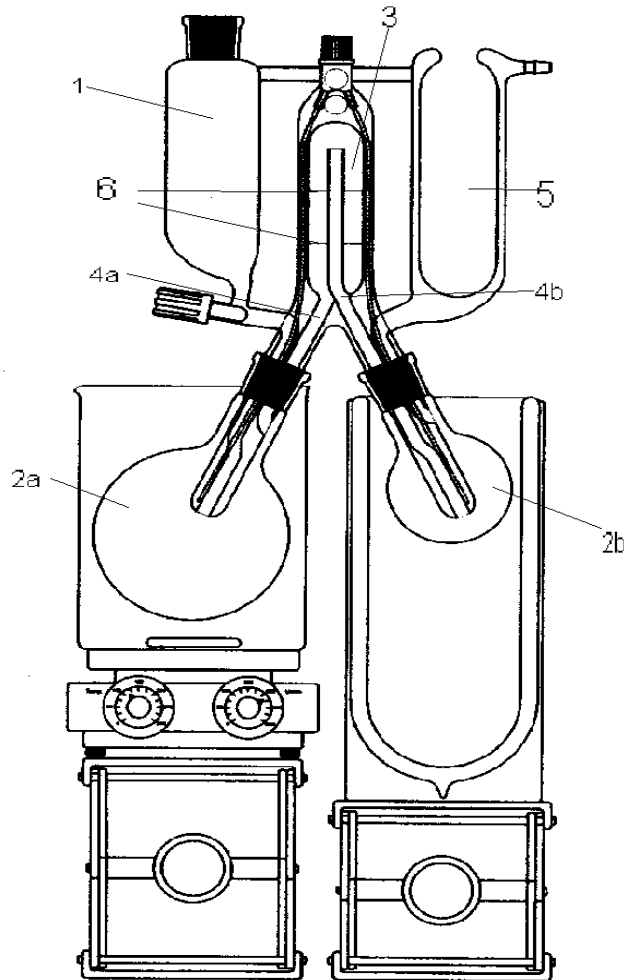
Voraussetzung: Trennung von Aroma- und Geschmacksstoffen

Früher: mittels Hochvakuumdestillation/-transfer(HVD/HVT)

Heute erfolgt die Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Verbindungen zunehmend mittels der SAFE-Technik.

S_{olvent} **A**_{ssisted} **F**_{lavour} **E**_{vaporation}

SAFE - Technik



1. Tropftrichter
2. Kolben
3. Destillationskopf
4. Dampfein-/Ablass
5. Kühlfalle
6. Propeller-förmige Barrieren

Quelle: W. Engel, P. Schieberle, *Eur. Food Res. Technol.*, **1999**, 209, 237-241



SAFE-Technik

Vorteile:

- Geringere Destillationszeit
- Möglichkeit der direkten Destillation von wässrigen Extrakten
- Selbst geringe Spuren von Aromastoffen in Lebensmitteln können (schnell) isoliert werden
- Höhere Stabilität der Destillationsapparatur → Reduziert Kosten
- Höhere Ausbeuten

Quelle: W. Engel, P. Schieberle, *Eur. Food Res. Technol.*, **1999**, 209, 237-241

Vergleich HVT mit SAFE

Table 1 Comparison of the yields of a series of *n*-alkanes (C-10 to C-26) using the high vacuum transfer (*HVT*) or the solvent assisted flavour evaporation (*SAFE*) technique at 35°C

Compound	Yield (%) ^a		Boiling point (°C)
	HVT	SAFE	
<i>n</i> -Decane	100	100	174
<i>n</i> -Dodecane	100	100	215
<i>n</i> -Tetradecane	48	100	252
<i>n</i> -Hexadecane	14	59	284
<i>n</i> -Octadecane	2	12	
<i>n</i> -Eicosane	0.17	1.80	345
<i>n</i> -Docosane	0.03	0.42	
<i>n</i> -Tetracosane	0.03	0.24	
<i>n</i> -Hexacosane	0.03	0.11	

^a The standard deviation ($n=3$) was determined to be $\pm 3\%$

Quelle: W. Engel, P. Schieberle, *Eur. Food Res. Technol.*, **1999**, 209, 237-241



Aromaextraktverdünnungsanalyse

- Extraktion der Aromastoffe aus den Lebensmitteln
- Flüchtige Fraktion wird schrittweise mit einem Lösungsmittel verdünnt
- Gaschromatographische Analyse verbunden mit dem Abriechen des Trägerstroms
- Wiederholung des Vorgangs bis der Schwellwert der sensorischen Erkennung erreicht ist



Bestimmung des Verdünnungsfaktors = $F_{\text{flavour}} \text{Dilution-Factor}$

Je größer der FD-Factor, desto bedeutender der Aromastoff in der Probe

Quelle: Schieberle, *In: Characterization of food: Emerging methods*, Elsevier Science BV, **1995**, 403-431



Übersicht

Einführung

Trennung/Identifizierung von Aromastoffen

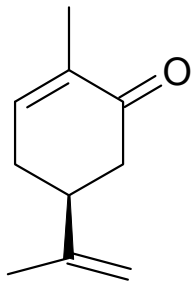
Einfluss der Aromastoffstruktur & Synthesen

- Vanillin
- Isovanillin
- R-/S-Carvon
- Brotaromastoffe

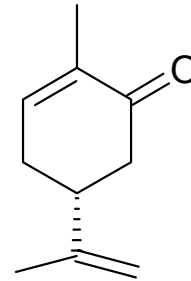
Aktueller Stand der Forschung

Einfluss der Struktur

- Stereochemie

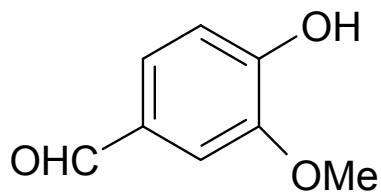


(S)-Carvon
kümmelartig

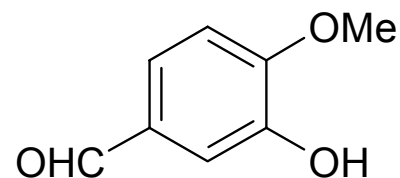


(R)-Carvon
pfefferminzartig

- Regiochemie

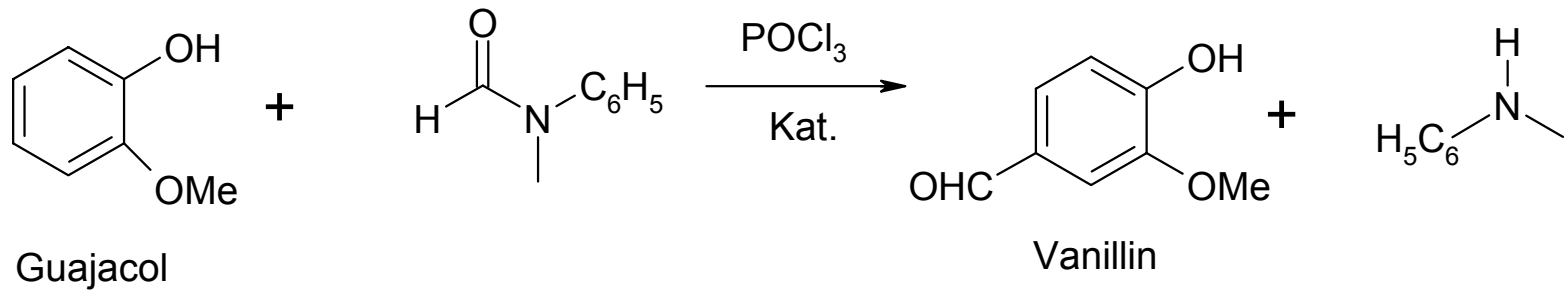


Vanillin



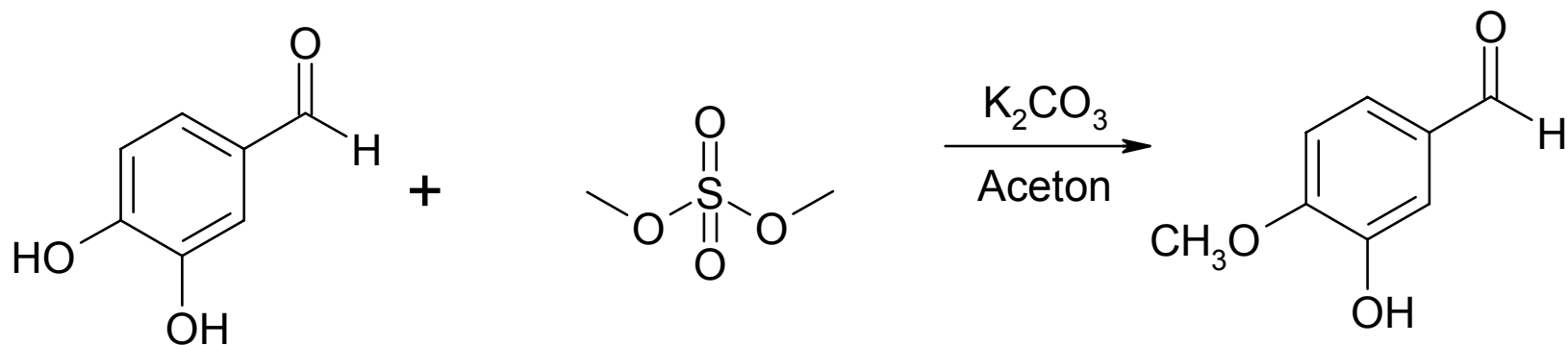
Isovanillin

Mögliche Vanillin-Synthese



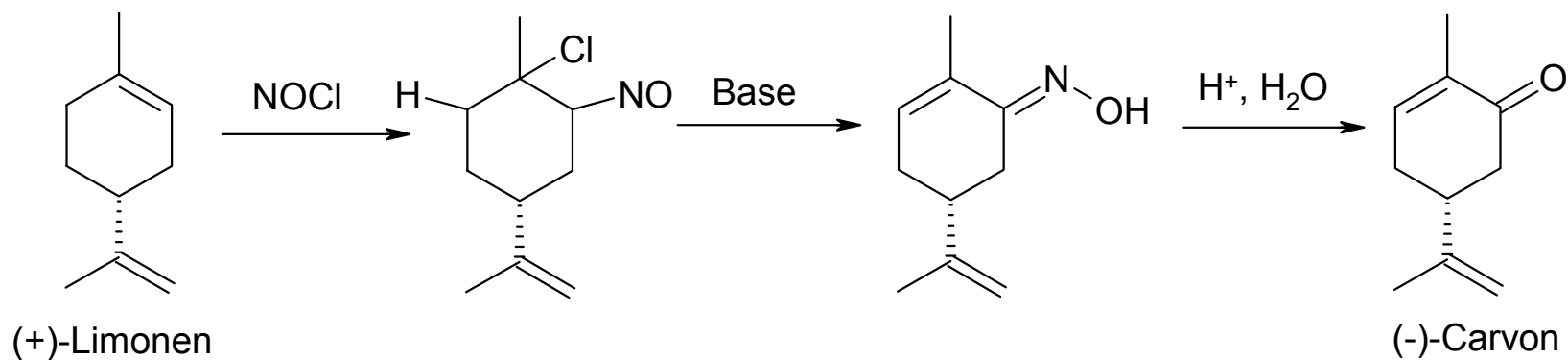
Quelle: www.dtmb.de/webmuseum/wettbewerb/beitraege/duftstoffe

Mögliche Isovanillin-Synthese



Quelle: Jijun, Yingpeng, *Synth. Commun.*, **2003**, *33*, 3527-3536

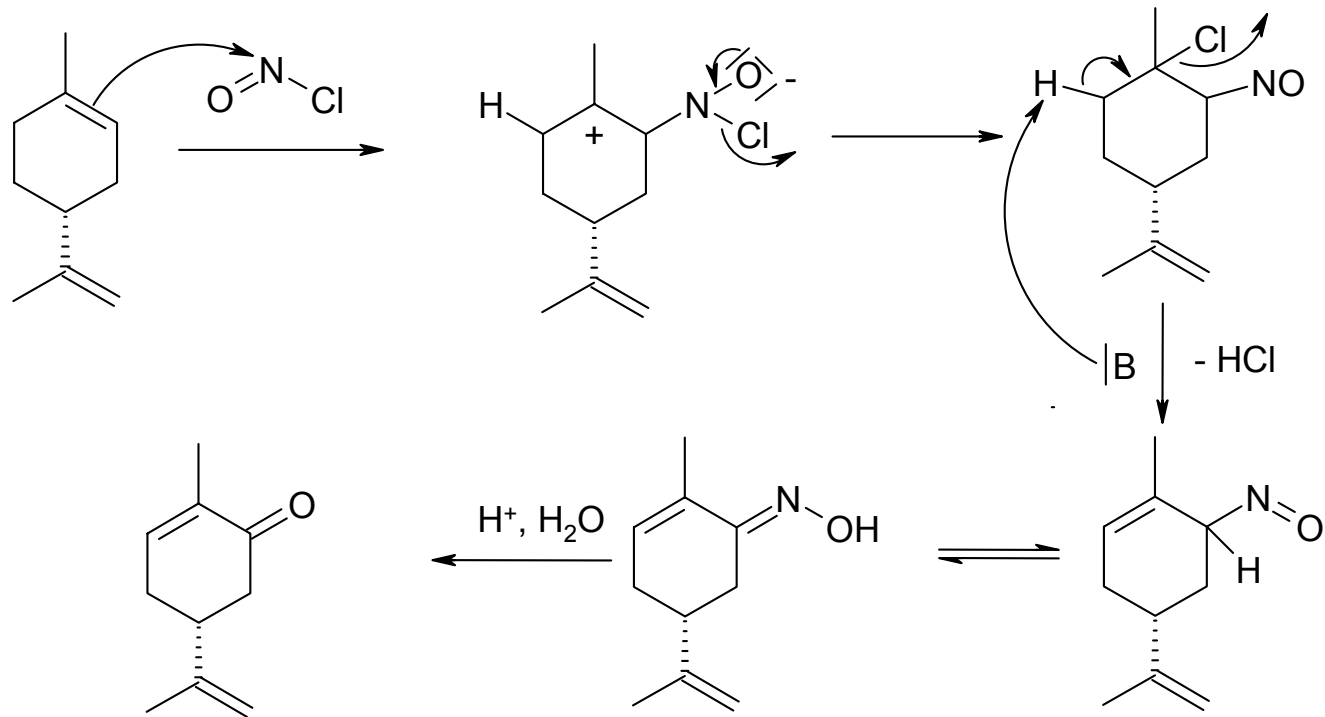
Mögliche Carvon-Synthese



Glidden Comp., US 3 293 301, **1966**

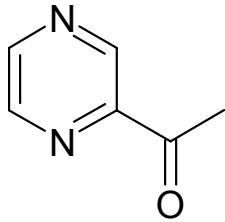
Kathrin Rupp, Patricia Triassi
WS 2006/7

Mechanismus

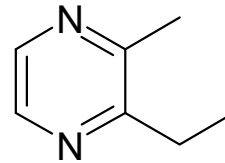


Isonitroso-Nitroso-Tautomerie

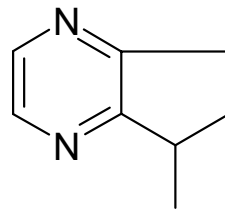
Typische Brotaromastoffe



Acetylpyrazin



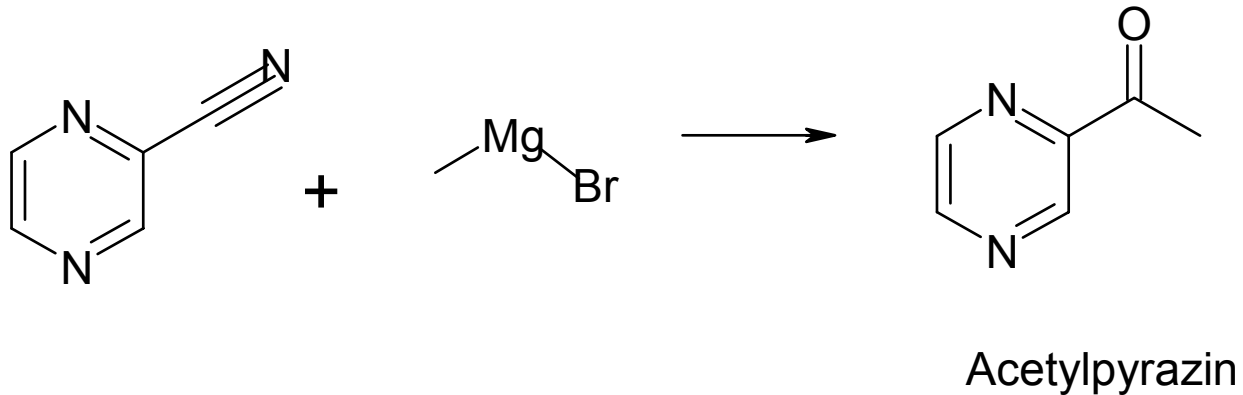
2-Methyl-3-Ethylpyrazin



5-Methyl-5H-cyclopenta[b]pyrazin

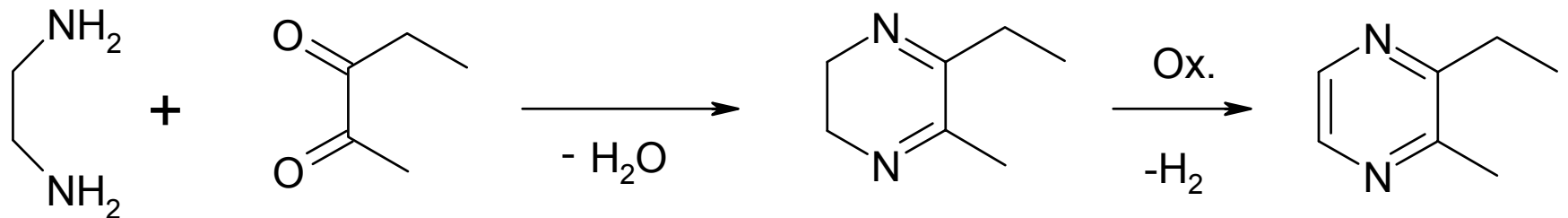
Quelle: Schieberle, Grosch, *J. Agric. Food Chem.* **1987**, *35*, 252-257

Synthesemöglichkeit von Acetylpyrazin



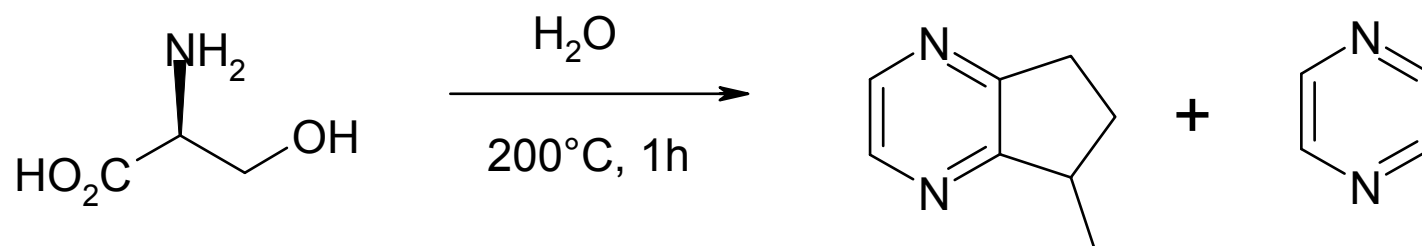
Quelle: Kushner et al., *JACS*, **1952**, 74, 3617-3620

Synthesemöglichkeit von 2-Methyl-3-Ethylpyrazin



Quelle: Lambrecht, Franke, *Ger.Offen.*, **2004**

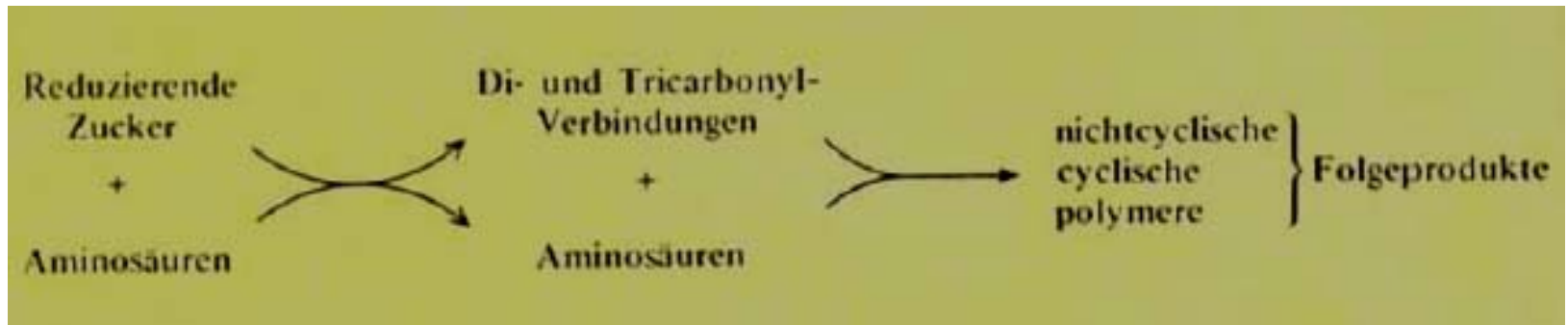
Synthesemöglichkeit von 5-Methyl-5H-Cyclopenta[b]-pyrazin



Quelle: Shu, Lawrence, *U.S.*, **1995**

Maillard - Reaktion

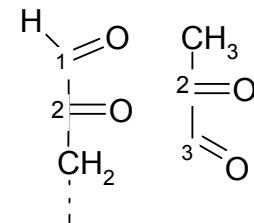
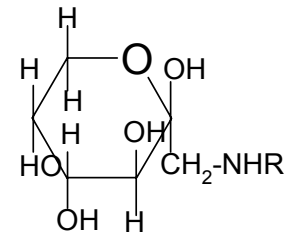
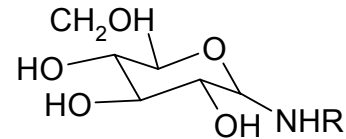
- **zentrale Rolle bei der Bildung von Aromastoffen und braunen Pigmenten (Melanoidine) in Lebensmitteln**
- **komplexe Reaktionsfolge, Ablauf noch nicht vollständig aufgeklärt**
- **2 Phasen:**
 - 1) **Reaktion von Kohlenhydraten zu reaktiven, polyfunktionellen Zwischenstufen**
 - 2) **unterschiedliche Folgereaktionen dieser Zwischenstufen**



Quelle: Angrick, Rewicki, *Chiuz*, **1980**, 5, 149-157

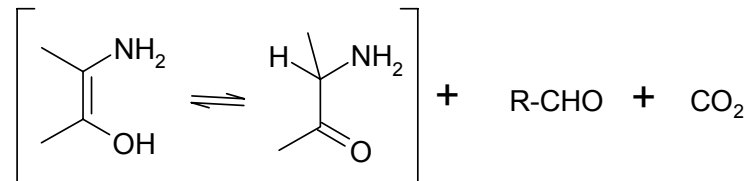
Teilschritte der 1. Phase

- Glycosylamin - Bildung
- Amadori - Umlagerung
- Bildung von α -
Dicarbonylverbindungen
- Umwandlung in verwandte
reaktive Spezies

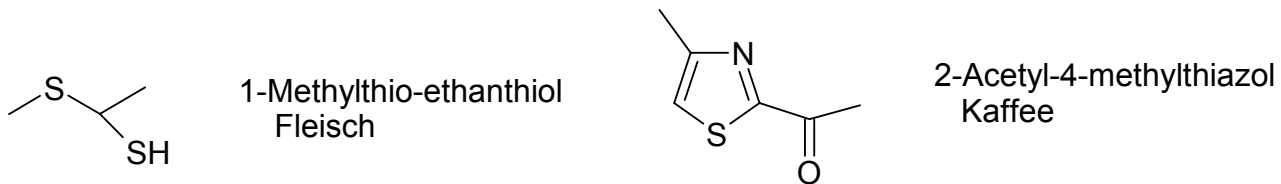


Teilschritte der 2. Phase

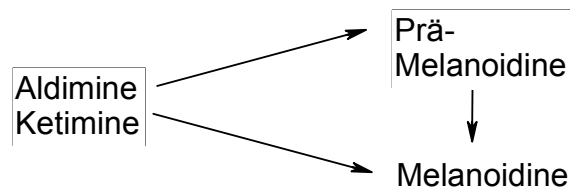
- **Strecker-Abbau**



- **Folgereaktionen: viele Produkte, z.B:**



- **Melanoidin - Bildung: nichts Gesichertes über Struktur bekannt, Bildung über:**





Übersicht

Einführung

Trennung/Identifikation

Einfluss der Aromastoffstruktur & Synthesen

Aktueller Stand

Derzeitige Probleme & Ausblick



- Vielfach noch nicht erforscht, welche originären chemischen Verbindungen in Lebensmitteln für sensorische Erlebnisse verantwortlich sind
- Viele Einflüsse auf Lebensmittel verändern deren Aroma- & Geschmacksstoffe, z.B Lagerbedingungen
- Verarbeitungsbedingungen können die Qualität beeinflussen, z.B. die thermische Behandlung, der angewandte Druck, aber auch die mechanische Belastung



Ziel: Optimierung der Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen