

Analytik und Sensorik von Gewürzextrakten und Gewürzölen

Dissertation
zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Universität Hamburg

vorgelegt von

Carsten Blum
aus Hamburg

Hamburg 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1994 bis Mai 1999 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K.-H. Kubeczka am Institut für Pharmazie, Abteilung für Pharmazeutische Biologie, an der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Kubeczka
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. H. Steinhart

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1999

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. K.-H. Kubeczka danke ich sehr herzlich für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit, sein stetiges Interesse und für wertvolle Anregungen in zahlreichen Gesprächen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Professor Dr. Dr. H. Steinhart, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Abteilung für Lebensmittelchemie der Universität Hamburg für die Übernahme des Koreferates bedanken.

Herrn K. Becker, Fa. Mplus (Bremen), danke ich für die Durchführung der SFC- und SFC-MS-Messungen.

Herrn Professor Dr. W. König, Institut für Organische Chemie (Universität Hamburg), danke ich für seine freundliche Unterstützung bei der Interpretation der Massenspektren und seiner technischen Mitarbeiterin Frau A. Meiners für die Durchführung der GC-MS-Messungen.

Herrn Dr. W. Schultze, Institut für Pharmazie (Universität Hamburg), danke ich für die Durchführung der GC-MS-Messungen und seine freundliche Unterstützung bei der Interpretation der Massenspektren.

Herrn Dr. V. Sinnwell, Institut für Organische Chemie (Universität Hamburg), danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Den sensorischen Prüfern, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie und Institut für Pharmazie (Universität Hamburg), danke ich für die Teilnahme an den Sensorik-Schulungen und die durchgeführten sensorischen Prüfungen.

Herrn F. Wilhelmi, Fachhochschule Bergedorf (Hamburg), danke ich für die Unterstützung bei den sensorischen Schulungen.

Herrn Dr. F. Höfler, Fa. Dionex (Idstein), danke ich für die durchgeführten Extraktionen mit dem ASE™ 200.

Herrn L. Hellfeier, Fa. Suprex (Duisburg), danke ich für die durchgeführten Extraktionen mit dem PrepMaster®.

Den Firmen Raps (Kulmbach), Flavex (Rehlingen), Paul Kaders (Hamburg) und Frey & Lau (Hamburg) danke ich für die Überlassung von Mustern ihrer kommerziellen Extrakte bzw. ätherischen Öle.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1-1
1.1	Einteilung der Gewürze	1-2
1.2	Rechtliche Grundlagen	1-2
1.3	Wirtschaftliche Aspekte	1-8
1.4	Verwendung von Gewürzextrakten und -ölen	1-10
1.5	Eigenschaften von Gewürzextrakten und -ölen	1-11
1.6	Anforderungen der Lebensmittelindustrie	1-12
1.7	Industrielle Bearbeitung der Gewürzextrakte und -öle	1-13
1.8	Extraktion der Gewürze	1-14
1.9	Analytik der Gewürze	1-14
1.10	Inhaltsstoffe der Gewürze	1-15
1.10.1	Ätherische Öle	1-15
1.10.2	Scharfstoffe	1-18
1.10.3	Weitere sekundäre Inhaltsstoffe	1-18
1.11	Grundbegriffe der Sensorik	1-19
1.11.1	Der Geruch	1-20
1.11.2	Der Geschmack	1-21
2	Problemstellung	2-22
3	Ergebnisse	3-23
3.1	Auswahl der Gewürze	3-23
3.2	Hauptbestandteile der Gewürze	3-24
3.3	Majoran	3-27
3.3.1	Extraktion des Majorans	3-28
3.3.1.1	Wasserdampfdestillation (WD)	3-28
3.3.1.2	Lösungsmittlextraktion unter Normaldruck	3-31
3.3.1.3	Lösungsmittlextraktion mit Mikrowellen	3-33
3.3.1.4	Lösungsmittlextraktion unter Hochdruck (ASE)	3-34
3.3.1.4.1	ASE-Apparatur	3-35
3.3.1.4.2	Praktische Anwendung	3-35
3.3.1.5	Überkritische Fluid Extraktion (SFE)	3-37
3.3.1.5.1	SFE-Apparatur	3-38
3.3.1.5.2	Vergleich von Überkritischem Fluid-Extrakt und Wasserdampfdestillat	3-39
3.3.2	Analytik des Majorans	3-40
3.3.2.1	Dünnschichtchromatographische Analyse von Majoranaromen	3-40
3.3.2.2	Gaschromatographische Analyse von Aromen sowie homologer Reihen von Alkanen und Fettsäuren	3-42
3.3.2.2.1	Die verwendeten Trennkapillaren	3-42
3.3.2.2.2	Vergleich einer DB-Wax- mit einer Supelcowax-10-Kapillare	3-42
3.3.3	Beurteilung von Majoranaromen	3-47
3.3.4	Sensorische Beurteilung von Majoran und Majoranaromen	3-52
3.3.5	Zusammenfassung und Diskussion	3-56

3.4 Thymian	3-60
3.4.1 Extraktion des Thymians	3-61
3.4.2 Analytik des Thymians	3-61
3.4.2.1 Überkritische Fluid-Chromatographie (SFC)	3-61
3.4.2.1.1 Überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS)	3-62
3.4.2.1.2 Neue Vorsäulentechnik	3-62
3.4.2.1.3 Anwendung	3-64
3.4.2.2 Gaschromatographische Analyse von Thymianaroma	3-66
3.4.3 Beurteilung von Thymianaromen	3-67
3.4.4 Sensorische Beurteilung von Thymian und Thymianaromen	3-70
3.4.5 Zusammenfassung und Diskussion	3-73
3.5 Basilikum	3-76
3.5.1 Extraktion des Basilikums	3-77
3.5.2 Analytik des Basilikums	3-77
3.5.3 Beurteilung von Basilikumaromen	3-78
3.5.4 Sensorische Beurteilung von Basilikum und Basilikumaromen	3-81
3.5.5 Zusammenfassung und Diskussion	3-85
3.6 Pfeffer	3-87
3.6.1 Extraktion des Pfeffers	3-88
3.6.2 Analytik des Pfeffers	3-89
3.6.2.1 Massenspektrometrische Untersuchungen von Pfefferaromen	3-89
3.6.2.1.1 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)	3-89
3.6.2.1.2 Überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS)	3-90
3.6.2.1.3 SFC-MS und GC-MS im Vergleich	3-91
3.6.2.2 Kernresonanzspektroskopie eines Pfefferextraktes und des E,E-Piperins (¹³ C-NMR)	3-92
3.6.2.2.1 Lösungsmiteleinflüsse auf die ¹³ C-NMR-Signale von E,E-Piperin	3-92
3.6.2.2.2 Lösungsmiteleinflüsse auf die ¹³ C-NMR-Signale eines Pfefferextraktes	3-94
3.6.2.3 Hochleistungsflüssigchromatographische Untersuchung eines Pfefferextraktes (HPLC)	3-96
3.6.2.3.1 Kopplung der HPLC mit einem Photodiodenarray-Detektor (HPLC-PDAD)	3-96
3.6.2.3.2 Fraktionierung mit der HPLC	3-96
3.6.2.3.3 Sensorische Beurteilung der Fraktionen	3-97
3.6.2.4 Gaschromatographische Analyse von Pfefferaromen	3-98
3.6.3 Beurteilung von schwarzen Pfefferaromen	3-99
3.6.4 Beurteilung von weißen Pfefferaromen	3-103
3.6.5 Beurteilung von grünen Pfefferaromen	3-107
3.6.6 Sensorische Beurteilung von Pfeffer und Pfefferaromen	3-111
3.6.7 Zusammenfassung und Diskussion	3-119
3.7 Kubebenpfeffer	3-124
3.7.1 Extraktion des Kubebenpfeffers	3-125
3.7.2 Analytik des Kubebenpfeffers	3-125
3.7.3 Beurteilung von Kubebenpfefferaromen	3-126
3.7.4 Sensorische Beurteilung von Kubebenpfeffer und Kubebenpfefferaromen	3-129
3.7.5 Zusammenfassung und Diskussion	3-132
3.8 Muskatnuß und Macis	3-135
3.8.1 Extraktion von Muskatnuß und Macis	3-136
3.8.2 Analytik von Muskatnuß und Macis	3-137
3.8.2.1 Gaschromatographische Analyse von ätherischem Muskatnußöl	3-137
3.8.2.2 Kernresonanzspektroskopie eines Macisoleoresins (¹³ C-NMR)	3-140
3.8.3 Beurteilung von Muskatnußaromen	3-146
3.8.4 Beurteilung von Macisaromen	3-150
3.8.5 Sensorische Beurteilung von Muskatnuß, Macis und deren Aromen	3-153
3.8.6 Zusammenfassung und Diskussion	3-160

4	<i>Diskussion</i>	4-164
4.1	Untersuchungsmaterial	4-164
4.2	Extraktionsmethoden	4-165
4.3	Analytische Methoden	4-169
4.4	Sensorik	4-172
4.4.1	Sensorische Prüfverfahren	4-173
4.4.2	Zusammenhang zwischen Analytik und Sensorik	4-175
4.5	Einsatzmöglichkeiten der untersuchten Aromen	4-176
5	<i>Zusammenfassung/Summary</i>	5-179
6	<i>Material und Methoden</i>	6-183
6.1	Untersuchungsmaterial	6-183
6.2	Extraktionsmethoden	6-186
6.2.1	Wasserdampfdestillation (WD)	6-186
6.2.2	Lösungsmittelextraktion	6-186
6.2.3	Mikrowellenextraktion	6-186
6.2.4	Hochdruck-Lösungsmittelextraktion (ASE)	6-187
6.2.5	Überkritische Fluid Extraktion (SFE)	6-187
6.3	Analytische Methoden	6-188
6.3.1	Gaschromatographie (GC)	6-188
6.3.2	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)	6-189
6.3.3	Überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS)	6-190
6.3.4	Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR)	6-191
6.3.5	Dünnschichtchromatographie (DC)	6-191
6.3.6	Trockensäulen-Chromatographie (TSC)	6-191
6.3.7	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)	6-192
6.4	Sensorische Methoden	6-193
6.4.1	Schulung zu Prüfern (DIN 10950)	6-193
6.4.2	Einfach beschreibende Prüfung (DIN 10964)	6-193
6.4.3	Profilprüfung (E DIN 10967-1)	6-193
6.5	Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge für im Rahmen der Arbeit verwendete Gefahrstoffe	6-195
7	<i>Anhang</i>	7-197
7.1	Massenspektren	7-197
7.2	Kernresonanzspektroskopische Daten (^{13}C-NMR)	7-200
7.3	Sensorische Prüfungen	7-202
7.3.1	Schulung des Testpanels	7-202
7.3.2	Formblätter	7-203
7.3.3	Aromawerte	7-206
7.4	Abbildungsverzeichnis	7-216
7.5	Tabellenverzeichnis	7-219
8	<i>Literaturverzeichnis</i>	8-222

Abkürzungsverzeichnis

%Int.	auf höchstes Signal bezogene relative Intensität
¹³ C-NMR	¹³ C-Kernresonanzspektroskopie
AOAC	Official Methods of Analysis of the Official Analytic Chemists
ASE	Accelerated Solvent Extraction™/mit ASE gewonnener Extrakt
ASTA	Official Analytical Methods of the American Spice Trade Association
ÄÖ	kommerzielles bzw. durch WD gewonnenes ätherisches Öl
BGBI.	Bundesgesetzblatt
DC	Dünnschichtchromatographie
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIS	Draft International Standards
DP	Draft proposals
F	Faktor für die sensorische Wichtung
FS	Fettsäuren
GC	Gaschromatographie/Gaschromatogramm
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
ISO	International Standards Organisation
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-gesetz
M.	Multiplizität
MK	Monoterpenkohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometrie
OMT	oxidierte Monoterpene
OR	Oleoresin (kommerzieller Lösungsmittlextrakt)
OST	oxidierte Sesquiterpene
PP	Phenylpropane
ppm	chemische Verschiebung relativ zu Tetramethylsilan
RIC	Rekonstruiertes Ionenstromchromatogramm
RI _{DB-1}	Retentionsindex auf der Säule DB-1 (Fa. J&W Scientific)
RI _{SW}	Retentionsindex auf der Säule Supelcowax-10 (Fa. Supelco)
SA	Säureamide
SFC	überkritische Fluid Chromatographie
SFC-MS	überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie
SFE	überkritische Fluid Extraktion/mit SFE gewonnener Extrakt
SK	Sesquiterpenkohlenwasserstoffe
WD	Wasserdampfdestillation/Wasserdampfdestillat

1 Einleitung

Seit der Frühzeit sind dem Menschen aromatische und heilende Pflanzen bekannt. Der Gebrauch von Drogen zur Aromatisierung von Speisen und Getränken ist im Gegensatz zu ihrer Verwendung als Arzneimittel erst seit dem Altertum bekannt. Die Bedeutung der heilenden Wirkung einiger Gewürze und Kräuter zeigt sich noch heute an den vielen Monographien der nationalen und internationalen Pharmakopoeen. Entdeckungsreisen und Eroberungen verbreiteten die damals nur regional bekannten Gewürze über die ganze Welt. Das erfolgreichste Gewürz war und ist der Pfeffer, der mit etwa 136 000 t/Jahr über ein Viertel des Gewürzhandels ausmacht und damit das mit Abstand bedeutendste Gewürz darstellt [HUSAIN 1996].

Der hohe Preis von Gewürzen lud und lädt immer noch zu Verfälschungen ein. Die Sicherung der Qualität und die Kontrolle der Gewürze haben deshalb eine große Bedeutung. Die Kontamination mit Tierrückständen, Mikroorganismen und anorganischen Stoffen stellt ein Problem dar. Gewürze können in der industriellen und haushaltstechnischen Verarbeitung zu Kontaminationen der Lebensmittel führen. Als relativ keimreich gelten die wichtigsten Gewürze schwarzer Pfeffer und Paprika [FRANZKE 1996]. Die wirtschaftlichen Folgen einer unzureichenden Qualitätssicherung zeigt das Beispiel einer deutschen Firma. Aufgrund einer Kontamination von Paprikachips mit Salmonellen kam es zu einer bundesweiten Rückrufaktion. Das verwendete Paprikapulver wurde vor der Verwendung nicht ausreichend überprüft. Zur Beurteilung von Gewürzqualitäten sind sensorische, chemisch-analytische, mikrobiologische und mikroskopische Untersuchungen erforderlich. Zur Zeit ist die Kommission nach § 35 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes dabei, zuverlässige und auf dem neuesten Stand stehende Verfahren zu erstellen. Da diese noch nicht abgeschlossen sind, werden zur Untersuchung von Gewürzen immer noch unterschiedliche Methoden angewandt, die zu teilweise abweichenden Ergebnissen führen können [GERHARDT 1994].

Zur Vermeidung von hygienischen Problemen bei der industriellen Verarbeitung werden vermehrt Gewürzextrakte (Oleo-resine) und Gewürzöle (ätherische Öle) eingesetzt. Sie sind aufgrund ihres Herstellungsprozesses keimfrei bzw. keimarm.

Mit dieser Arbeit wird ein Beitrag zur chemisch-analytischen und sensorischen Qualitätsbeurteilung von Gewürzextrakten und Gewürzölen verschiedener Herstellungsart geleistet. Gebräuchliche Verfahren, wie Gaschromatographie und Hochleistungsflüssigchromatographie, werden mit der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie und der überkritischen Fluid-Chromatographie zur Analyse von ausgewählten Gewürzextrakten miteinander verglichen und aus den Ergebnissen Möglichkeiten der Qualitätsbeurteilung abgeleitet.

1.1 Einteilung der Gewürze

Die Lebensmittelgruppe der Gewürze umfaßt zum Verzehr geeignete Teile aromatischer Pflanzen. Sie werden aufgrund ihres natürlichen Gehaltes an Geruchs- bzw. Geschmacksstoffen als aromatisierende Zutaten für Lebensmittel verwendet. Die Bezeichnung ‚Gewürz‘ in der Zutatenliste hängt von der Dosierung im Lebensmittel ab; so ist z. B. Zwiebel bei entsprechend großem Anteil am Lebensmittel mit ‚Gemüse‘ zu bezeichnen. Die Unterteilung in inländische und ausländische Gewürze ist aufgrund des Importes auch hier heimischer Arten nicht sinnvoll. Es hat sich bewährt, die Gewürze nach Art der Pflanzenteile einzuordnen. Danach ergeben sich die in Tabelle 1.1-1 aufgeführten Gruppen.

Tabelle 1.1-1 Einteilung der Gewürze

Gruppenname	lateinisch	Beispiele
1. Samen und Früchte	<i>Semina, Fructus</i>	Pfeffer, Vanille, Paprika, Muskatnuß, Senf
2. Kräuter und Blätter	<i>Herba, Folia</i>	Petersilie, Basilikum, Thymian, Majoran, Lorbeer
3. Wurzeln und Wurzelstöcke	<i>Radices, Rhizomata</i>	Ingwer, Curcuma
4. Blüten und Blütenteile	<i>Flores</i>	Gewürznelken, Safran
5. Zwiebeln	<i>Bulbi</i>	Knoblauch, Zwiebel
6. Rinden	<i>Cortices</i>	Zimt

Die Gewürze kommen in unterschiedlichen Zubereitungsformen in den Handel. Küchenkräuter, wie Basilikum, Petersilie und Schnittlauch, werden frisch oder getrocknet, meist gerebelt angeboten, während die anderen Gewürze vor allem in getrockneter Form ganz oder gemahlen offeriert werden. In geringem Umfang kommen auch konservierte, eingelegte Gewürze wie grüner Pfeffer, Kapern oder Chilies in den Handel. Die Haltbarkeit von Gewürzen ist bei Lagerung besonders im zerkleinerten Zustand begrenzt. Gewürzpulver verlieren schnell an Aroma und nehmen leicht fremde Aromastoffe auf [GERHARDT 1994].

1.2 Rechtliche Grundlagen

Das deutsche Lebensmittelrecht wird durch das „Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen“ (Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz – LMBG) geregelt¹. Die §§ 33 und 34 sind für den Bereich der Gewürze und würzenden Mittel von Bedeutung, da es zur Zeit noch keine spezielle Verordnung zu Gewürzen gibt. Mit § 33 wurde das Lebensmittelbuch als Sammlung von Leitsätzen geschaffen. Leitsätze beschreiben die in der Lebensmittelbuchkommission nach § 34 gefaßten Beschlüsse über bestimmte Lebensmittel. Bei Leitsätzen handelt es sich um keine verbindlichen Regelungen, sondern um Beschreibungen der derzeitigen Verkehrsauffassungen.

¹ Bekanntmachung der Neufassung des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes – LMBG i.d.F. vom 9. September 1997 (BGBl. I S. 2296)

Aus den „Leitsätzen für Gewürze und andere würzende Mittel¹ des Deutschen Lebensmittelbuches“ vom 27. Mai 1998 (BAnz. Nr. 183 a) ergibt sich unter Abschnitt I A 1. für Gewürze folgende Begriffsbestimmung:

„Gewürze und Kräuter sind Pflanzenteile, die wegen ihres Gehaltes an natürlichen Inhaltsstoffen als geschmack- und oder geruchgebende Zutaten zu Lebensmitteln bestimmt sind. Gewürze sind Blüten, Früchte, Knospen, Samen, Rinden, Wurzeln, Wurzelstöcke, Zwiebeln oder Teile davon, meist in getrockneter Form. Kräuter sind frische oder getrocknete Blätter, Blüten, Sprosse oder Teile davon.²“

In den Leitsätzen werden leider nicht alle auf dem Markt befindlichen Gewürzerzeugnisse geregelt. So sind z. B. die Gewürzextrakte nur indirekt in einer Fußnote erfaßt. In Abschnitt I A 5. Präparate mit würzenden Zutaten findet sich folgende Begriffsbestimmung:

„Präparate mit würzenden Zutaten sind Mischungen von technologisch wirksamen Stoffen mit einem Gewürz oder mehreren Gewürzen, anderen geschmackgebenden und/oder geschmackbeeinflussenden Zutaten und/ oder Gewürzzubereitungen und/oder *Gewürzaromen*³. Sie enthalten ausschließlich die für den angegebenen Zweck technologisch notwendigen Stoffe und die für eine ausreichende Würzung erforderlichen Zutaten.“

Die Fußnote zu Gewürzaromen verweist auf die Aromenverordnung vom 22. Dezember 1981 (BGBl. I S. 1625/77). In dieser Verordnung werden in § 1 und Anlage 1 die Bezeichnungen und Begriffsbestimmungen für Aromen näher geregelt:

§ 1 Begriffsbestimmungen

- (1) Aromen im Sinne dieser Verordnung sind in Anlage 1 definierte Erzeugnisse und deren Mischungen auch mit einem Gehalt an Lebensmitteln oder zugelassenen Zusatzstoffen, die dazu bestimmt sind, Lebensmitteln einen besonderen Geruch oder Geschmack zu verleihen.
- (2) Als Aromen im Sinne dieser Verordnung gelten nicht 1. Stoffe mit ausschließlich süßem, saurem oder salzigem Geschmack, 2. Stoffe und Erzeugnisse, auch in rückverdünntem Zustand, die dazu bestimmt sind, als solche verzehrt zu werden.

¹ Erfasst werden nur die in diesen Leitsätzen beschriebenen Erzeugnisse.

² Entsprechende Grenzwerte werden in den besonderen Beurteilungsmerkmalen für die einzelnen Erzeugnisse angegeben (noch zu erarbeiten).

³ Gewürzaromen sind Erzeugnisse, die aus Gewürzen mit geeigneten Extraktionsmitteln gewonnen werden und nur Aromaextrakte und/oder natürliche Aromastoffe enthalten. Auf die Aromenverordnung vom 22. Dezember 1981 (BGBl. I S. 1625, 1577) in der jeweils geltenden Fassung wird hingewiesen.

Anlage 1 (zu § 1 Abs. 1 und § 4 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe a)

Bezeichnungen und Begriffsbestimmungen für Aromen

1. Natürliche Aromastoffe: chemisch definierte Stoffe mit Aromaeigenschaften, gewonnen durch geeignete physikalische Verfahren (einschließlich Destillation und Extraktion mit Lösungsmitteln), durch enzymatische oder mikrobiologische Verfahren aus Ausgangsstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft, die als solche verwendet oder mittels herkömmlicher Lebensmittelzubereitungsverfahren (einschließlich Trocknen, Rösten und Fermentieren) für den menschlichen Verzehr aufbereitet werden.
2. Naturidentische Aromastoffe:
3. Künstliche Aromastoffe: ...
4. Aromaextrakte: nicht unter die Begriffsbestimmung der Nummer 1 fallende konzentrierte und nicht konzentrierte Erzeugnisse mit Aromaeigenschaften, gewonnen durch geeignete physikalische Verfahren (einschließlich Destillation und Extraktion mit Lösungsmitteln), durch enzymatische oder mikrobiologische Verfahren aus Ausgangsstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft, die als solche verwendet oder mittels herkömmlicher Lebensmittelzubereitungsverfahren (einschließlich Trocknen, Rösten und Fermentieren) für den menschlichen Verzehr aufbereitet werden.
5. Reaktionsaromen: ...
6. Raucharomen: ...

Aus der Aromenverordnung und den Leitsätzen ergibt sich die genaue Regelung für einzelne Aromastoffe und Aromaextrakte aus Gewürzen. Bei Gewürzextrakten und Gewürzölen handelt es sich somit um Aromaextrakte, die nicht zum direkten Verzehr bestimmt sind, sondern ausschließlich als Zutaten für andere Lebensmittel verwendet werden. Sie werden durch physikalische Verfahren gewonnen und dürfen nur natürliche Aromastoffe enthalten. Zu diesen physikalischen Verfahren zählen die bei der Gewürzbearbeitung üblichen Verfahren der Extraktion mit Lösungsmitteln unter Normaldruck und Hochdruck sowie die Wasserdampfdestillation.

Die gesetzlichen Regelungen über Aromastoffe in der EU werden mit der Verordnung (EG) Nr. 2232/96 harmonisiert. Diese Verordnung zur Festlegung eines Gemeinschaftsverfahrens für Aromastoffe, die in oder auf Lebensmitteln verwendet werden oder verwendet werden sollen wurde am 28. Oktober 1996 in Kraft gesetzt. Nach dieser VO mußten die Mitgliedstaaten bis zum 28. Oktober 1997 eine Liste der Aromastoffe, die in ihren Ländern auf oder in Lebensmitteln verwendet werden dürfen bzw. vermarktet werden, an die Kommission melden. Nach Überprüfung der Listen und dem Ablauf verschiedener Einspruchsfristen wird innerhalb eines Jahres eine EU-weite Liste der zugelassenen Aromastoffe für Lebensmittel erstellt. Nach Berücksichtigung der Einsprüche der Mitgliedstaaten wird innerhalb von 5 Jahren eine EU-weit verbindliche Regelung beschlossen.

Amtliche und rechtsverbindliche Methoden zur Untersuchung der Gewürze sind in den Leitsätzen und in der amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG geregelt. Abbildung 1.2-1 zeigt zusammenfassend die rechtliche Situation zur Beurteilung von Gewürzen und Extrakten.



Abbildung 1.2-1 Lebensmittelrecht für Gewürze und Extrakte

Die ‚Leitsätze für Gewürze und andere würzende Mittel‘ schließen seit ihrer Neufassung vom 27. Mai 1998 den Einsatz von Gewürzaromen für Gewürzzubereitungen mit ein. Der Einsatz von unzubereiteten Gewürzaromen ist jedoch nicht geregelt. Gewürzaromen sind nach den Leitsätzen "Erzeugnisse, die aus Gewürzen mit geeigneten Extraktionsmitteln gewonnen werden und nur Aromaextrakte und/oder natürliche Aromastoffe enthalten". Auch die sonstigen gesetzlichen Regelungen greifen bei diversen Gewürzerzeugnissen nur unzureichend. Bei der Betrachtung der Rückstände dieser Produkte wird es deutlich: Gewürze unterliegen der Verordnung über Höchstmengen an Rückständen von Pflanzenschutz - und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Düngemitteln und sonstigen Mitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Rückstands-Höchstmengenverordnung – RHmV) vom 1. September 1994 (BGBl. I S. 2299, i.d.F. vom 26. September 1997 BGBl. I S.2366). Die Höchstmengen für Gewürze und Kräuter sind in dieser Verordnung hinreichend geregelt. Gewürzextrakte sind in der RHmV nicht explizit erwähnt, so daß die Grenzwerte für "Lebensmittel, allgemein" heranzuziehen sind. Bei der Extraktion von Gewürzen können auch Kontaminanten in das Produkt gelangen. Daher kann es bei konzentrierten Produkten leichter zu Überschreitungen der Grenzwerte nach der RHmV kommen. Konzentrierte Extrakte sind nicht für den direkten Verzehr geeignet, sondern als Zwischenprodukte anzusehen, so daß hier eine spezielle gesetzliche Regelung wünschenswert wäre.

Bei der Extraktion von Gewürzen mit Lösungsmitteln ist die ‚Verordnung über die Verwendung von Extraktionslösungsmitteln und anderen Hilfsstoffen bei der Herstellung von Lebensmitteln‘ (Technische Hilfsstoff-Verordnung - THV vom 8. November 1991 (BGBl. I S. 2100) in der jeweils geltenden Fassung zu beachten. In Anlage 3 dieser Verordnung sind neben Trinkwasser, Ethanol und Lebensmitteln (z. B. Speiseöl) sowie den allgemein verwendbaren Extraktionslösungsmitteln in Anlage 1 (Propan, Kohlendioxid, Butan, Aceton; Butylacetat, Ethylacetat und Distickstoffmonoxid) weitere Extraktionslösungsmittel zugelassen (Tabelle 1.2-1).

Tabelle 1.2-1 Extraktionslösungsmittel für die Herstellung von Aromen

Restgehalt im verzehrfertigen aromatisierten Lebensmittel höchstens			
Diethylether	2 mg/kg	Methanol	5 mg/kg
Hexan ¹	1 mg/kg	n-Propanol	1 mg/kg
Methylacetat	1 mg/kg	Propan-2-ol	1 mg/kg
Butan-1-ol	1 mg/kg	Cyclohexan	1 mg/kg
Butan-2-ol	1 mg/kg	Benzylalkohol	–
Ethylmethylketon ¹	1 mg/kg	Ethylcitrate	–
Dichlormethan	0.02 mg/kg	Ethyllactat	–
Methyl-Propan-1-ol	1 mg/kg	1,2-Propylenglycol	–

Wegen ihres hohen Wirkstoffgehaltes können Gewürzextrakte nur in geringen Mengen verwendet werden. Daher kommen Gewürzextrakte üblicherweise in verdünnter Form als Lösungen, Emulsionen oder auf Trägerstoffen aufgezogen in den Handel. Zusatzstoffe unterliegen dem Zulassungsprinzip. Die Zulassung wird in der Aromenverordnung geregelt. Der § 3 Absatz 1 Nr. 5. in Zusammenhang mit Anlage 5 Nr. 3 der Aromenverordnung enthält die zugelassenen Stoffe als Lösungsmittel oder Trägerstoffe für Aromen (Tabelle 1.2-2).

Tabelle 1.2-2 Lösungsmittel bzw. Trägerstoffe für Aromen

E 170 Calciumcarbonat ²	E 400 Alginsäure	E 470a Natrium-, Kalium- und Calciumsalze von SFS ³
E 260 Essigsäure	E 401 Natriumalginat	E 470b Magnesiumsalze von SFS
E 261 Kaliumacetat	E 402 Kaliumalginat	E 471 Mono- und Diglyceride von SFS
E 262 Natriumacetat	E 404 Calciumalginat	E 472a Essigsäureester von E 471
E 263 Calciumacetat	E 406 Agar-Agar	E 472b Milchsäureester von E 471
E 270 Milchsäure	E 407 Carrageen	E 472e Mono- und Diacetylweinsäureester von E 471
E 296 Äpfelsäure	E 410 Johannisbrotkernmehl	E 500 Natriumcarbonat
E 322 Lecithine	E 412 Guarkernmehl	E 501 Kaliumcarbonat
E 325 Natriumlactat	E 413 Traganth	E 504 Magnesiumcarbonat
E 326 Kaliumlactat	E 414 Gummi arabicum	E 1414 Acetyliertes Distärkephosphat
E 327 Calciumlactat	E 415 Xanthan	E 1420 Acetylierte Stärke
E 330 Citronensäure	E 420 Sorbit	E 1422 Acetyliertes Distärkeadipat
E 331 Natriumcitrat	E 422 Glycerin	E 1518 Glycerintriacetat
E 332 Kaliumcitrat	E 440 Pektine	E 1505 Triethylcitrat
E 333 Calciumcitrat	E 461 Methylcellulose	– Glycerindiacetat
E 334 L(+) - Weinsäure	E 466 Carboxymethylcellulose, Natriumsalz	– Propan-1,2-diol (Propylenglycol)
– Benzylalkohol	– Ethyllactat	
E 341 Calciumphosphate ⁴	E 551 Siliciumdioxid ⁴	

¹ Die gleichzeitige Verwendung von Hexan und Ethylmethylketon ist nicht zulässig.

² Höchstmenge im verzehrfertigen Lebensmittel quantum satis im Sinne des § 7 Abs. 2 der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung.

³ SFS = Speisefettsäuren

⁴ Höchstmenge 1000 mg/kg verzehrfertiges Lebensmittel einzeln oder in Kombination (jeweils nur für pulverförmige Aromen).

Die ‚Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken‘ (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung – ZZuV) vom 29. Januar 1998 (BGBl. I S. 231) läßt keine Zusatzstoffe für Aromen mehr zu. Die Zulassung der Konservierungsstoffe und Antioxidationsmittel wird jetzt in der Aromenverordnung geregelt. Der § 3 Absatz 1 Nr. 6. in Zusammenhang mit Anlage 5 Nr. 4 der Aromenverordnung läßt für wasserhaltige Aromen mit einem Alkoholgehalt unter 12% die in Tabelle 1.2-3 genannten Konservierungsstoffe mit den entsprechenden Höchstmengen zu.

Tabelle 1.2-3 Konservierungsstoffe für Aromen

E-Nummer	Konservierungsstoffe	Höchstmenge in mg/kg Aroma berechnet als freie Säure
E 200	Sorbinsäure	1.0 einzelnd oder in Kombination
E 202	Kaliumsorbat	
E 203	Calciumsorbat	
E 210	Benzoessäure	1.5 einzelnd oder in Kombination
E 211	Natriumbenzoat	
E 212	Kaliumbenzoat	
E 213	Calciumbenzoat	
E 214	Ethyl-p-hydroxybenzoat	1.5 einzelnd oder in Kombination
E 215	Natriumethyl-p-hydroxybenzoat	
E 216	Propyl-p-hydroxybenzoat	
E 217	Natriumpropyl-p-hydroxybenzoat	
E 218	Methyl-p-hydroxybenzoat	
E 219	Natriummethyl-p-hydroxybenzoat	

Der § 3 Absatz 1 Nr. 7. in Zusammenhang mit Anlage 5 Nr. 5 der Aromenverordnung läßt für ätherische Öle und andere Aromen die in Tabelle 1.2-4 genannten Antioxidationsmittel mit den entsprechenden Höchstmengen zu.

Tabelle 1.2-4 Antioxidationsmittel für Aromen

E-Nummer	Antioxidationsmittel	Lebensmittel	Höchstmenge in mg/kg Aroma
E 310	Propylgallat	ätherische Öle andere Aromen	1 000
E 311	Octylgallat		100
E 312	Dodecylgallat		einzelnd oder in Kombination
E 320	Butylhydroxyanisol (BHA)	ätherische Öle andere Aromen	1 000 200

1.3 Wirtschaftliche Aspekte

Der Handel mit Gewürzen beträgt zur Zeit weltweit etwa 400 000 t pro Jahr [GERHARDT 1994]. Pfeffer ist mit 136 000 t bis 140 000 t pro Jahr vor Paprika das bedeutendste Gewürz im Welthandel [HUSAIN 1996]. Die wichtigsten Exportländer für Pfeffer sind Indien, Malaysia und Brasilien mit z. B. 35 200 t, 26 460 t bzw. 25 000 t im Jahre 1990 [JEROMI, RAMANATHAN 1993]. In Tabelle 1.3-1 ist der Welthandel der wichtigsten Gewürze zusammengefaßt.

Tabelle 1.3-1 Jährlicher Welthandel mit Gewürzen

Gewürz	Kilotonnen / Jahr	Gewürz	Kilotonnen / Jahr
Pfeffer	136-140	Muskatnuß und Macis	10-12
Paprika, Chilies	60-65	Gewürznelken	10-11
Gewürzsaamen	60-65	Cardamom	9-10
Zimt	33-35	Curry	8-10
Ingwer, getrocknet	15-20	Piment	3-4
Kurkuma	15-20	Vanille	2-4

Quelle: HUSAIN 1996

Deutschland ist am Welthandel zu ca. einem Zehntel beteiligt. Eine Übersicht über die Im- und Exportzahlen und damit den Inlandsverbrauch ist Tabelle 1.3-2 zu entnehmen. Das Niveau des Inlandsverbrauches schwankt seit der deutschen Einheit bei gleichzeitig steigendem Im- und Export um den Wert von 40 000 t.

Tabelle 1.3-2 Verbrauch von unverarbeiteten Gewürzen in D

Jahr	Importe (t)	Exporte (t)	Inlandsverbrauch (t)
1988	41213	8203	33010
1990	48308	11580	36728
1991	52973	13807	39166
1992	52491	11209	41282
1993	51459	10311	41148
1994	51594	11362	40232
1995	53945	12675	41270
1996	53491	13258	40232

Quelle: Statistisches Bundesamt Wiesbaden 1997

Eine Aufgliederung der deutschen Importe nach den zehn wichtigsten Gewürzen zeigt Tabelle 1.3-3.

Tabelle 1.3-3 Importe einzelner Gewürzarten (t)

	1989 (t)	1990 (t)	1991 (t)	1992 (t)	1993 (t)	1994 (t)	1995 (t)	1996 (t)	Δ% 1995- 1996
Pfeffer	14896	15921	17240	16041	16844	16759	17598	15833	-10.0
Paprika	8995	10655	10975	11952	10806	9638	10154	8680	-14.5
Kümmel	3031	2710	2472	2583	3215	2598	2748	3272	+19.1
Koriander	2290	2365	2283	2552	2503	2691	3274	2874	-12.2
Muskat	1508	1984	2180	1872	1745	2211	1621	1993	+22.9
Zimt	1353	1142	1488	1617	1639	1728	1642	1837	+11.8
Ingwer	1271	1083	1687	1428	1436	1534	1477	1271	-14.0
Nelken	523	513	601	556	480	574	515	494	-4.0
Macis	382	394	651	544	612	783	415	512	+23.4
Cardamom	206	217	263	291	233	405	320	350	+9.3
Sonstige	9977	11324	13133	13055	11945	12674	14181	16375	+15.5
Gesamt	44432	48308	52973	52491	51459	51594	53945	53491	-0.8

Quelle: Statistisches Bundesamt Wiesbaden 1997

Die Gewürze werden vor allem aus tropischen Ländern importiert. Deutschlands Hauptlieferant für Pfeffer war 1996 Brasilien mit einem Anteil von 35% an der Gesamtmenge der Importe, dann folgten Indonesien mit 32%, Indien mit 9%, Malaysia mit 7% und Vietnam mit 5%. Für Muskatnüsse waren Grenada mit 49% und Indonesien mit 46% Anteilen an der Gesamtmenge der deutschen Importe 1996 die Hauptlieferanten gewesen. Mit großem Abstand folgten die Niederlande und Indien mit jeweils 2% [STATISTISCHES BUNDESAMT 1997].

Neben den Gewürzen werden auch zunehmend Verarbeitungsprodukte, wie ätherische Öle, gehandelt. Die Erzeugerpreise für einige ätherische Öle des Handels der Jahre 1995 und 1996 sind in Tabelle 1.3-4 aufgeführt [ROTH, KORMANN 1996].

Tabelle 1.3-4 Erzeugerpreise für ätherische Öle 1995 und 1996

ätherisches Öl	Preis 1995 in DM/kg	Preis 1996 in DM/kg
Basilikumöl Comoren	228,00	228,00
Macisblütenöl	43,50	-
Muskatnußöl Sri Lanka	41,50	44,50
Majoranöl	194,00	194,00
Pfefferöl schwarz Sri Lanka	137,00	137,00
Pfefferöl schwarz indisch	99,00	96,00
Thymianöl ¹	103,00	157,00

¹ (ex *Thymus serpyllum*)

1.4 Verwendung von Gewürzextrakten und -ölen

Die Verwendung von Gewürzen bei der Herstellung von Lebensmitteln stellt ein hygienisches Risiko dar. Dieses führte seit den sechziger Jahren zum verstärkten Einsatz von Gewürzextrakten (Oleoresine) und Gewürzölen (ätherische Öle), die aufgrund des Produktionsprozesses nicht mehr mit Mikroorganismen behaftet sind. In einer Marktforschungsstudie des Jahres 1991 [FLAVORS MARKET STUDY, 1991] haben von 1058 Lebensmittelproduzenten 565 Firmen geantwortet. Die Antworten auf Fragen zur Verwendung von Aromen sind in Tabelle 1.4-1 und Tabelle 1.4-2 zusammengefasst. Die Fragen lauteten: „Welche der folgenden Aromen verwenden Sie in Ihrer Firma?“ bzw. „Werden Sie in Zukunft mehr, weniger oder gleich viel der folgenden Produkte verwenden? (Bezugsjahr 1991)“. Die Abkürzung WONF (With Other Natural Flavors) steht für ätherische Öle oder Aromen, die mit anderen natürlichen Aromen versetzt wurden, um eine spezifische Note zu erreichen.

Tabelle 1.4-1 Verwendungshäufigkeit verschiedener Aromen

Aromanote (Auswahl von 24 vorgegeben Aromanoten)	natürliche Aromen	künstliche Aromen	WONF (Gemische)	ätherische Öle und Oleoresine	Keine Antwort
Citrus	39%	20%	24%	11%	52%
Gemüse/Champignon	21%	7%	9%	3%	75%
Gewürz	36%	9%	8%	21%	55%
Minze	15%	7%	4%	5%	81%
Vanille	42%	33%	22%	5%	47%

Tabelle 1.4-2 Erwartungen an die Verwendungshäufigkeit verschiedener Aromen

erwartete Änderung der Verwendungshäufigkeit	natürliche Aromen	künstliche Aromen	ätherische Öle und Oleoresine
mehr	62%	18%	25%
gleich viel	30%	32%	44%
weniger	4%	26%	3%
keine Verwendung	-	13%	13%
keine Antwort	4%	11%	15%
Anzahl der Antworten	565	565	565

Von den befragten Firmen verwendeten 91% natürliche Aromen, 61% künstliche, 53% WONF und 39% ätherische Öle und Oleoresine. Man sieht aus den Tabellen, daß die Lebensmittelunternehmen bei der Aromatisierung zu einem Fünftel ätherische Gewürzöle und Gewürzoleoresine verwendeten. Unter den verwendeten ätherischen Ölen und Oleoresinen sind bei 24 vorgegebenen Aromanoten die Gewürze von Citrus und Vanille am bedeutendsten. Bei den natürlichen Aromen erreichen die Gewürze den fünften Rang, während bei den künstlichen Aromen und den WONF mit den Rängen 14 bzw. 12 nur eine mittlere Bedeutung erreicht wird. Allgemein werden in Zukunft in der Lebensmittelindustrie ätherische Öle und Oleoresine wie auch natürliche Aromen verstärkt eingesetzt, während die Verwendung von künstlichen Aromen rückläufig ist.

1.5 Eigenschaften von Gewürzextrakten und -ölen

Als Alternative zu den klassischen, getrockneten Naturgewürzen kommen immer häufiger Aromen, die durch Wasserdampfdestillation oder Extraktion gewonnen werden, zum Einsatz [HARTMANN 1993]. Gewürzextrakte und Gewürzöle werden nur als Zusatz für Lebensmittel verwendet. Sie werden als Aromatisierungsmittel von Bedarfsgegenständen und Kosmetika sowie in Pharmaka und Parfum eingesetzt. Gewürzextrakte ähneln im Geschmack mehr den natürlichen Gewürzen als Gewürzöle [GERHARDT 1994]. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß bei der ätherischen Ölgewinnung z.T. starke chemische Veränderungen von thermolabilen und hydrolyseempfindlichen Verbindungen eintreten können. Das ist besonders bei Gewürzkräutern, z. B. Majoran, Dill oder Kerbel, beobachtet worden, deren ätherische Öle z.T. einen völlig anderen sensorischen Eindruck haben [TIETZ 1991; EHLERS, BARTHOLOMAE 1993]. In Tabelle 1.5-1 sind die Vor- und Nachteile von Naturgewürzen, Gewürzextrakten und ätherischen Ölen zusammengefaßt.

Tabelle 1.5-1 Vor- und Nachteile von Gewürzen, Gewürzölen und Gewürzextrakten

	Vorteile	Nachteile
Gewürze	<ul style="list-style-type: none"> • Abgerundetes Aroma • Einfache Handhabung • Erst langsame Aromaentwicklung im Lebensmittel, dann lang andauernd • Keine Deklarationsprobleme 	<ul style="list-style-type: none"> • Qualität und Ausgiebigkeit verschieden • Mikrobiologische Kontamination • Enzymaktivitäten • Höhere Lager- und Transportkosten
Gewürzextrakte (Oleoresine)	<ul style="list-style-type: none"> • Weitgehende Keimfreiheit • Keine Enzymaktivität • Keine Trübungs- und Farbeffekte • Geringe Lager- und Transportkosten • Standardisierte Aromastärke 	<ul style="list-style-type: none"> • Beseitigung von Inhaltsstoffen unbekannter Wirkung • Rückstände von Lösungsmitteln • Mischungsprobleme • Verringerte Aromastabilität
Gewürzöle (ätherische Öle)	<ul style="list-style-type: none"> • Keimfreiheit • Wasserfreiheit • Einfache Dosierung • Keimhemmung durch verschiedene Öle bei Konzentrationen von ca. 100 ppm möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht flüchtige Aromastoffe fehlen • Aromaverluste bei höheren Temperaturen • Lösungs- und Mischungsprobleme • Beseitigung von Inhaltsstoffen unbekannter Wirkung • Verringerte Aromastabilität

nach KESZTHELYI 1987; GERHARDT 1994

Die bekannten Inhaltsstoffe der Gewürzextrakte und Gewürzöle beschränken sich meist nur auf die flüchtigen Bestandteile, während die nicht flüchtigen aromatischen Inhaltsstoffe unter Ausnahme der Scharfstoffe kaum erforscht sind. Komplette Betrachtungen von Gesamtextrakten, die alle wichtigen Bestandteile umfassen (flüchtige Substanzen, Harze, Lipide, Farbstoffe, Scharfstoffe usw.) liegen praktisch nicht vor. Dabei sind gerade nicht flüchtige Verbindungen für verschiedene erwünschte Eigenschaften der Gewürze verantwortlich. So erhöht das Fehlen nicht flüchtiger Verbindungen in den Gewürzölen die Anfälligkeit gegenüber Temperatur-, Luft- und Lichteinfluß. In den Gewürzextrakten sind im Gegensatz dazu die häufig wichtigen nicht flüchtigen Stabilisatoren der Gewürze, wie z. B. Antioxidantien, enthalten [GERHARDT 1994]. Die nicht flüchtigen Verbindungen in Gewürzextrakten können den Hauptteil der Würzkraft ausmachen, wie z. B. beim Pfeffer das scharf schmeckende Piperin und weitere Säureamide.

Das ätherische Öl kann deshalb zum Aromatisieren nicht immer ausschließlich angewandt werden. Extrakte können auch aufgrund ihrer flüchtigen Inhaltsstoffe eine Verbesserung zu den Gewürzölen darstellen. Bei Majoran konnte z. B. bei der Gewinnung von Extrakten mittels Hochdruckextraktion mit überkritischem Kohlendioxid (SFE) eine erhebliche Verbesserung in der sensorischen Qualität im Vergleich zum Wasserdampfdestillat erreicht werden [TIETZ 1991].

1.6 Anforderungen der Lebensmittelindustrie

Die Anforderungen der Lebensmittelindustrie an Gewürzextrakte, speziell für Convenience-Produkte und Fertigartikel sind standardisierte Qualität, Lagerstabilität, physikalische Kenngrößen für optimale Produkteigenschaften (z. B. Korngröße, Fließgeschwindigkeit), die gezielte Freisetzung im Produkt sowie die Kombinierbarkeit mit anderen funktionellen Bestandteilen [PESCHKE 1997]. Die Einsatzgebiete dieser Extrakte sind in Tabelle 1.6-1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.6-1 Einsatzgebiete von Gewürzextrakten

<ul style="list-style-type: none"> • Feinkost • Fertigsuppen • Sauerkonserven • Tiefkühlkost 	<ul style="list-style-type: none"> • Fertigbackmischungen • Instant-Produkte • Snack-Artikel • Trockensuppen
<ul style="list-style-type: none"> • Getränke • Milchprodukte 	<ul style="list-style-type: none"> • Kosmetik-Industrie • Tiernahrung

Die Eignung von Extrakten und Ölen richtet sich nach dem Einsatzgebiet. Für die Lebensmittelindustrie kommen die Naturgewürze und Extrakte in Frage, während in der Parfümerie fast nur ätherische Öle einsetzbar sind. Die Preise haben ebenfalls einen wichtigen Einfluß, da die Wirtschaftlichkeit bei einer Verwendung beachtet werden muß. So sind die Kohlendioxidextrakte sensorisch hochwertig und mikrobiologisch wenig problematisch, jedoch im Vergleich zum Gewürz und normalen Lösungsmittlextrakt teurer.

Ein weiteres Problem stellt die Dosierung und die Mischbarkeit mit dem Lebensmittel dar. Während Gewürze problemlos mit Lebensmitteln gemischt werden können, stellen Extrakte und ätherische Öle Aromakonzentrate dar, die teilweise im Lebensmittel unlöslich sind. Sie müssen deshalb auf Trägerstoffe, z.B. Dextrine, aufgezogen oder in lebensmittelgerechten Lösungsmitteln, z.B. Ethanol oder Speiseöl, verdünnt werden. Wenn auf den haptischen und optischen Eindruck der Gewürze im Produkt Wert gelegt wird, können Extrakte und ätherische Öle nur als Ergänzung zum Gewürz zugesetzt werden. In diesem Fall bietet sich an, das nach der Extraktion sterilisierte Gewürz als Trägerstoff für die Aromen zu verwenden. Damit bleibt der sensorische Eindruck annähernd gleich, das hygienische Risiko jedoch ist stark reduziert.

1.7 Industrielle Bearbeitung der Gewürzextrakte und -öle

Industriell werden Extrakte und Öle durch Mazeration, Digestion, Perkolation mit Lösungsmitteln (evtl. nach enzymatischem Aufschluß), Hochdruckextraktion, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Wasserdampfdestillation und fraktionierter Destillation gewonnen. Diese Extrakte können anschließend durch Membranfiltration (z. B. Ultrafiltration, Umkehrosmose) konzentriert oder mit chromatographischen Methoden aufgetrennt werden. Für die industrielle Verwendung müssen diese Extrakte weiterverarbeitet werden, da sie nur teilweise direkt in Lebensmitteln eingesetzt werden können. Eine dem Lebensmittel entsprechende Konsistenzgebung bzw. Verdünnung ist erwünscht, um eine optimal wirksame Lager- und Temperaturstabilität, Dosage sowie Konsistenz zu erreichen [PESCHKE 1997].

Flüssige oder pastöse Extrakte mit bestimmten Lösungsmitteln können z.T. direkt in flüssige Fertigprodukte eingearbeitet werden. Die Vermischung, Dispergierung, Homogenisierung oder Emulgation kann zur Herstellung von wasser- und öllöslichen Aromen verwendet werden. Trockene bzw. hochviskose Extrakte erhält man durch direkte Trocknung oder mit Hilfe von Trägermaterialien z. B. durch Vakuumtrocknung. Der Nachteil dieser Produkte liegt im möglichen Verlust an ätherischem Öl, des weiteren können sie hygroskopisch sein. Eine alternative Methode ist das Coating. Bei diesem Verfahren werden die Extrakte in einer dünnen Schicht auf Trägermaterial, z. B. Salz, Dextrose, Gewürze, Cerealien, Glasuren, aufgetragen. Durch die große Oberfläche kann es aber auch hier zu Verlusten an ätherischem Öl sowie zu Veränderungen des Aromas infolge des Einflusses von Sauerstoff und Feuchtigkeit kommen [PESCHKE 1997].

Eines der meistgenutzten, flexiblen und ökonomischen Verfahren ist die Mikroverkapselung durch Sprühtrocknung. Hierbei wird eine Emulsion der Extrakte aus Wasser, Extrakt, Emulgator und Trägermaterial zum Entfernen der Flüssigkeit kurzzeitig gegen einen Strom heißer Luft geblasen. Bei dieser Verkapselung erhält man frei fließende, lagerfähige Produkte, die meist nur geringe Verluste und Veränderungen am Aroma aufweisen. Die Coacervation stellt ein sehr schonendes, effektives, aber äußerst kostenintensives Verfahren dar, bei dem die Mikroverkapselung in einer Flüssigkeit, bestehend aus drei nicht mischbaren Phasen (Extrakt, Coatingmaterial und flüssige äußere Phase), durchgeführt wird. Dabei wird unter kontrolliertem Rühren und Variation von pH-Wert, Temperatur sowie einer Elektrolytzugabe der Extrakt vom Coatingmaterial verkapselt. Die äußere Phase wird von den Mikrokapseln separiert, das Coatingmaterial anschließend thermisch bzw. chemisch verfestigt. Die Produkte sind sehr aromastabil; die Aromen können gezielt durch physikalische Einwirkungen, Wasser und Temperatur im Lebensmittel freigesetzt werden. Bei der Extrusion wird der Aromaextrakt in einer durch Druck und Hitze verflüssigten Matrix, z. B. Zucker, modifizierte Stärken, unter Zugabe eines Emulgators extrudiert und in kalten iso-Propanol gegeben. Dieses im Vergleich zur Sprühtrocknung doppelt so teure Verfahren führt zu oxidationsstabilen, lagerfähigen Produkten, in denen bis zu 20% ätherisches Öl gebunden werden kann [PESCHKE 1997].

1.8 Extraktion der Gewürze

An Gewürzen interessieren in erster Linie die aromagebenden Substanzen. Diese bestehen aus flüchtigen ätherischen Ölen und nicht oder schwer flüchtigen, löslichen Verbindungen. Die Extraktionsmethode im Labormaßstab richtet sich in der Regel nach den Anforderungen der anschließenden Analyse. Die Extraktion der ätherischen Öle von Gewürzen erfolgt hauptsächlich durch Wasserdampfdestillation (WD) in einer Rückflußapparatur. Diese Öle eignen sich vor allem für eine anschließende gaschromatographische Bestimmung. Falls nur die leicht flüchtigen Komponenten eines Gewürzes interessieren kann auch eine Vakuumdestillation durchgeführt werden. Die nicht flüchtigen Komponenten der Gewürze werden durch Lösungsmittlextraktion zusätzlich erfaßt. Im Labor wird die Extraktion im Rückfluß nach Soxhlet als übliches Verfahren eingesetzt. Die Lösungsmittlextraktion kann verschieden abgewandelt werden. Zur Unterstützung der Extraktion kann z. B. ein erleichterter Aufschluß mit Mikrowellen erfolgen oder der Druck während der Extraktion erhöht werden, wie es bei der Hochdruckextraktion (ASE) der Fall ist. Eine neuere Methode ist die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid oder anderen Gasen mit bzw. ohne Zusatz von Lösungsmitteln (SFE). Bei dieser Methode können je nach Wahl der Extraktionsparameter Extrakte gewonnen werden, die hauptsächlich ätherische Öle oder nicht flüchtige Komponenten enthalten.

1.9 Analytik der Gewürze

Die Analytik der Gewürze dient vor allem ihrer Qualitätsbeurteilung. Dazu werden sensorische, physikalisch, physikochemische, chemische, mikrobiologische und mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die u.a. in Normen und Standards, ISO, DIN, ASTA, AOAC, DIS, DP und §35 LMBG festgelegt sind. Für die Untersuchung der ätherischen Öle und der nicht flüchtigen Aromastoffe von Gewürzen steht noch keine international standardisierte Methode zur Verfügung. Bei den bisherigen chemisch-analytischen Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der ätherischen Öle wurde die Gaschromatographie (GC) eingesetzt. Die Bestimmung der nicht flüchtigen Komponenten erfolgte mit Methoden wie Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC), Dünnschichtchromatographie (DC) oder Massenspektrometrie (MS). Es fehlt bisher an einer Methode, mit der in einem Analysengang alle aromagebenden Substanzen erfaßt, getrennt und quantifiziert werden können. Erfolgversprechend ist die Überkritische Fluid-Chromatographie (SFC), die eine Zwischenstellung zwischen der HPLC und der GC einnimmt. Sie arbeitet mit den gleichen Fluiden wie die Überkritische Fluid Extraktion (SFE) und scheint somit gerade für diese Extrakte geeignet zu sein. Eine weitere Methode ist die ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, die als spektroskopische Methode eine Analyse ohne vorherige Trennung erlaubt [FORMÁČEK, KUBECZKA 1982].

1.10 Inhaltsstoffe der Gewürze

Die primären Inhaltsstoffe der Pflanzen sind neben Wasser und Salzen die lebenswichtigen Zellbestandteile. Zu ihnen gehören u.a. die löslichen Zucker, Fettsäuren und Aminosäuren sowie die unlöslichen hoch molekularen Stoffe, wie z. B. Stärke, Cellulose, Lignin [STEINEGGER, HÄNSEL 1992]. Handelsübliche getrocknete Gewürze haben einen Restwassergehalt von ca. 5-10%. Krautgewürze zeichnen sich durch einen hohen Mineralstoffgehalt aus [USDA 1998], der zum Erhalt des osmotischen Druckes der Pflanze nötig ist.

Spezielle Begleitprodukte des Stoffwechsels sind die nur in bestimmten Pflanzen vorkommenden sekundären Inhaltsstoffe. Sie zählen nicht zu den lebensnotwendigen Zellbestandteilen, da sie nicht direkt am allgemeinen Stoffwechsel beteiligt, sondern aus den primären Stoffwechselprodukten gebildet werden. Zu ihnen gehören u.a. die ätherischen Öle, Alkaloide, Bitterstoffe, Farbstoffe, Gerbstoffe, Harze und Glycoside [STEINEGGER, HÄNSEL 1992]. Einfluß auf das Inhaltsstoffspektrum der einzelnen Pflanzen haben die Exposition der Blätter, ökologischen Faktoren wie das Mikroklima sowie die Bodenbeschaffenheit. Aber auch die genetische Variabilität (Rasse), der Zeitpunkt der Probenahme und der Zeitpunkt der Ernte spielen eine nicht zu unterschätzende Rolle [FRANKE, KENSBOCK 1981].

1.10.1 Ätherische Öle

Ätherische Öle sind Gemische lipophiler, flüssiger, flüchtiger Verbindungen, die von Pflanzen gebildet werden [TEUSCHER 1997]. Die ätherischen Öle werden auf technischem Wege gewonnen und zeigen für jede Pflanze einen charakteristischen Geruch und Geschmack [SEIDEMANN 1978]. Es wurden bisher weit über 3000 chemische Verbindungen aus ätherischen Ölen isoliert. Die häufigsten Verbindungsgruppen sind die acyclischen, monocyclischen bzw. bicyclischen Monoterpenkohlenwasserstoffe (Abbildung 1.10-1) und deren sauerstoffhaltige Derivate (Abbildung 1.10-2) sowie die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (Abbildung 1.10-3) und deren sauerstoffhaltige Derivate (Abbildung 1.10-4).

Ätherische Öle sind als mäßig giftig zu bezeichnen. Die tödlichen Dosen nach oraler Applikation liegen meist im Bereich von 1 bis 100 g. Monoterpene sind maßgeblich für die Giftigkeit der ätherischen Öle verantwortlich [FORTH et al. 1992]. Limonen steht im Verdacht beim Menschen kanzerogen zu wirken. Hohe orale Gaben führten bei Nagern zu vermehrter Tumorbildung [CLASSEN 1994; WESTENDORF 1994]. Von den benzoiden Monoterpenen wird Thymol als Desinfektionsmittel angewendet, da es neben der antimikrobiellen auch eine stark fungizide Wirkung zeigt [FORTH et al. 1992; MUTSCHLER 1996].

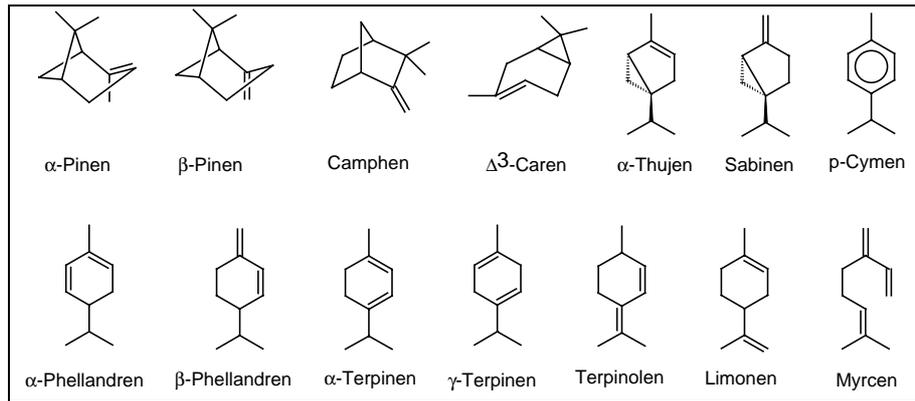


Abbildung 1.10-1 Monoterpenkohlenwasserstoffe

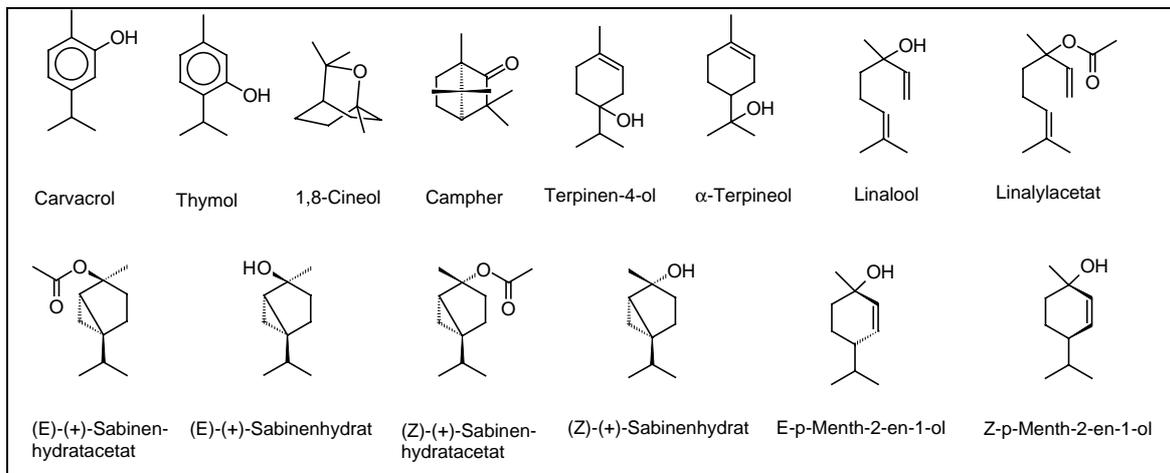


Abbildung 1.10-2 oxygenierte Monoterpene

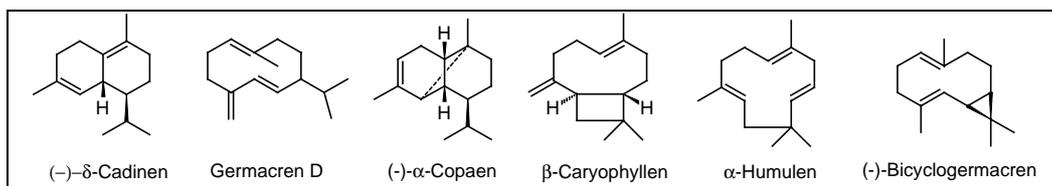


Abbildung 1.10-3 Sesquiterpenkohlenwasserstoffe

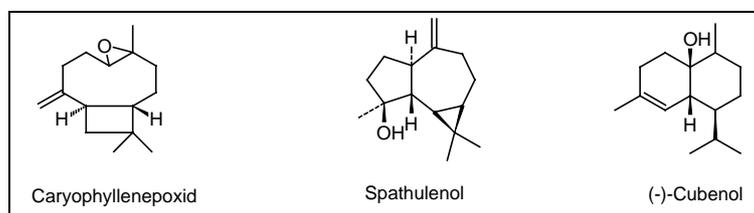


Abbildung 1.10-4 oxygenierte Sesquiterpene

Einige Pflanzen enthalten in den ätherischen Ölen neben den Terpenen auch Phenylpropan-derivate (Abbildung 1.10-5) [PAULI 1994], unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, deren sauerstoffhaltige Derivate, Polyine, Hydroxy- oder Methoxyderivate des Benzaldehyds oder Benzylalkohols, schwefelhaltige und/oder stickstoffhaltige Verbindungen sowie andere flüchtige lipophile Stoffe [TEUSCHER 1997].

Die Inhaltsstoffe der Muskatnuß, Safrol und Myristicin, gelten als mutagen [JELEŃ, KAMIŃSKI 1994]. Safrol ist ein Kanzerogen und Clastogen, das bei Ratten nach Verfütterung hoher Dosen ($> 0.25\%$ im Futter) maligne Lebertumoren hervorrief [CLASSEN 1994]. Estragol steht im Verdacht beim Menschen kanzerogen zu wirken, hohe orale Gaben führten bei Nagern zu erhöhter Tumorbildung [CLASSEN 1994; WESTENDORF 1994]. Myristicin und Elemicin wirken in hohen Dosen toxisch. Sie erregen die glatte Muskulatur (Abortivum) und wirken halluzinogen. Vermutlich entstehen im Organismus durch Aminierung Mescaline-ähnliche Metabolite [SCHNEIDER 1985; FROHNE, PFÄNDER 1997].

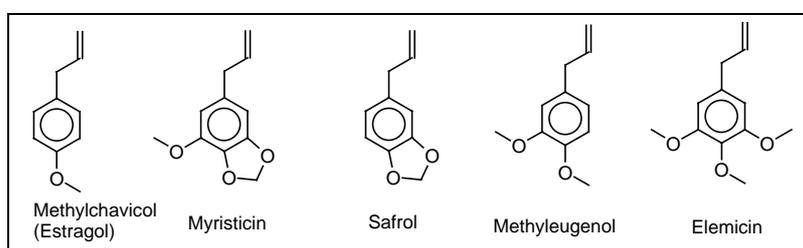


Abbildung 1.10-5 Phenylpropan-derivate

Die Zusammensetzung des ätherischen Öls einer Pflanze ist genetisch determiniert, häufig organspezifisch und für den Entwicklungsstand der Pflanze charakteristisch. Die Bildung des ätherischen Öles findet im glatten Endoplasmatischen Retikulum und den Plastiden der Zelle statt. Der Transport erfolgt über den Golgiapparat aus dem Protoplasma in den extracytoplasmatischen Raum der Zelle (Diversifizierung der Zelle zur Ölzelle), aus der Zelle unter die Cuticula (Drüsenhaar- oder Drüsen-schuppenbildung) oder in interzelluläre Räume (schizogene Ölbehälter). Schizogene Ölbehälter entstehen durch das Auseinanderdrängen der Interzellularräume zu lysigenen Ölbehältern und Zerstörung benachbarter Zellen. Eine Mischform liegt bei schizolysigenen Ölbehältern vor [TEUSCHER 1997]. In der Zelle können die Komponenten ätherischer Öle sowohl frei als auch glykosidisch gebunden vorliegen [STENGELE 1994; HOLTHUIJZEN 1994]. Beispielsweise läßt sich durch enzymatische Hydrolyse die Ausbeute an flüchtigen Stoffen signifikant steigern [VAN DEN DRIES, SVENDSEC 1989]. Die Funktion der Ölkomponenten in pflanzlichen Organismen ist sehr unterschiedlich. So hemmen sie die Samenkeimung und das Wachstum konkurrierender Pflanzen, dienen als Schutz vor Fraßschädlingen oder hemmen das Wachstum von Bakterien und Pilzen. Aufgrund ihrer sensorischen Eigenschaften werden Insekten bei Blütenpflanzen zur Bestäubung angelockt [GERHARDT 1994].

Die wasserdampf-flüchtigen lipophilen ätherischen Öle haben einen Siedepunkt von ca. 50-320°C und lassen sich auch mit organischen Lösungsmitteln oder überkritischem Kohlendioxid extrahieren. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit hinterlassen sie im Gegensatz zu fetten Ölen auf Filterpapier keinen Fleck. Bei den reaktiven Verbindungsklassen kann es unter Luft- und Lichteinwirkung leicht zur Autoxidation kommen [GERHARDT 1994].

1.10.2 Scharfstoffe

Für den Geschmack von einigen Gewürzen sind die Scharfstoffe von entscheidender Bedeutung: bei Ingwer sind es die Gingerole, bei Paprika die Capsaicine, bei Senf die Senfölglykoside und bei Pfeffer die Säureamide (Abbildung 1.10-6). Sie erhöhen den Appetit und steigern die Mundspeichel- und Magensaftsekretion [MUERMANN 1993]. Scharfstoffe stimulieren beim Verzehr durch Freisetzung von Neuropeptiden die den Tränenfluß erzeugenden Nasenschleimhäute und die Schweißdrüsen [FREIST 1991; GERHARDT 1994]. Von Wärme bis Schmerz reichen die Empfindungen, die Paprika, Pfeffer und Ingwer auf Haut und Schleimhäuten hervorrufen [FORTH et al. 1992]. Die Schärfe der einzelnen Verbindungen kann relativ zur Schärfe des E,E-Piperins angegeben werden. Es ergeben sich nach BELITZ und GROSCH [1987] folgende Werte: E,E-Piperin: 1; Piperanin: 0.5; Piperylin: 0-1; Z,Z-Piperin (Chavicin): 0.0 Gingerol: 0.8 und Capsaicin: 150-300.

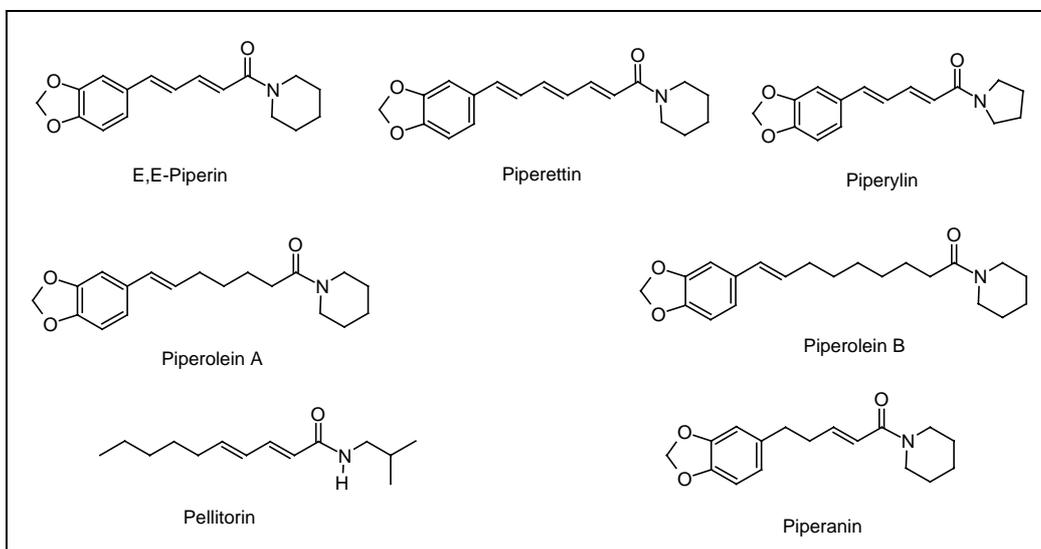


Abbildung 1.10-6 Säureamide des Pfeffers

1.10.3 Weitere sekundäre Inhaltsstoffe

Zu weiteren wichtigen Bestandteilen der Gewürze gehören Bitterstoffe (z. B. bei Enzian, Basilikum, Thymian und Wermut), Farbstoffe (v.a. Chlorophylle, Carotinoide, Anthocyane) und phenolische Stoffe (z. B. Salicylsäure, Hydroxyzimtsäuren, Flavonoide) [GERHARDT 1994]. Für die Stabilität der Gewürze sind u.a. die Antioxidantien wichtig. Ein Teil der antioxidativen Wirkung von Lamiaceen ist z. B. auf den Dihydroxyzimtsäureester Rosmarinsäure zurückzuführen [RESCHKE 1983]. Für die ausgeprägten antioxidativen Eigenschaften von Rosmarin und Salbei sind neben der Rosmarinsäure außerdem Carnosol, Carnosolsäure, die Rosmanole, Rosmariquinon, Rosmaridiphenol verantwortlich [MADSEN, BERTELSEN 1995].

In Gartenthymian dagegen hat das oxygenierte Monoterpen p-Cymen-2,3-diol die stärksten antioxidativen Eigenschaften [TERNES, SCHWARZ 1995; SCHWARZ et al. 1996]. Alle erwähnten antioxidativen Verbindungen zeichnen sich durch ortho-ständige Hydroxyl-Gruppen am Phenylring aus. In Abbildung 1.10-7 sind einige der wichtigsten dieser Antioxidantien wiedergegeben.

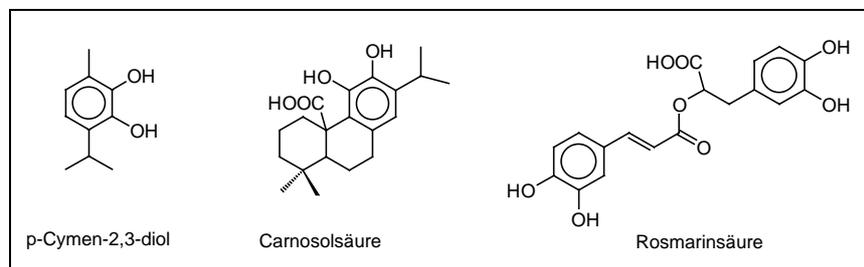
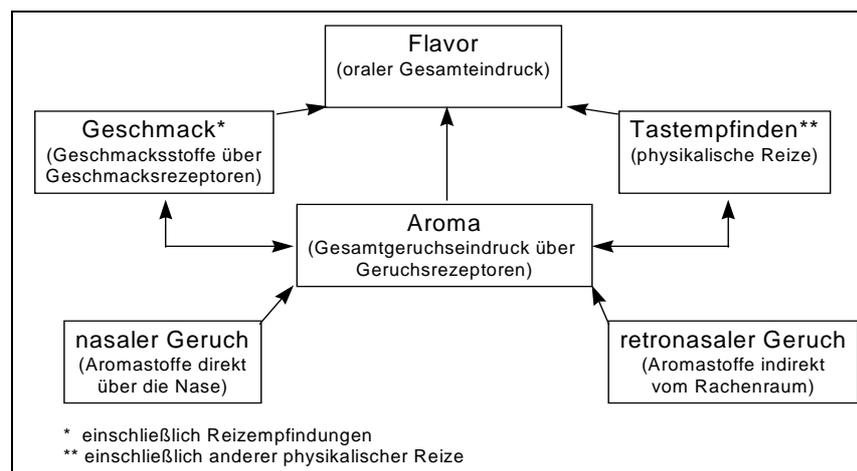


Abbildung 1.10-7 Antioxidantien in Gewürzen

1.11 Grundbegriffe der Sensorik

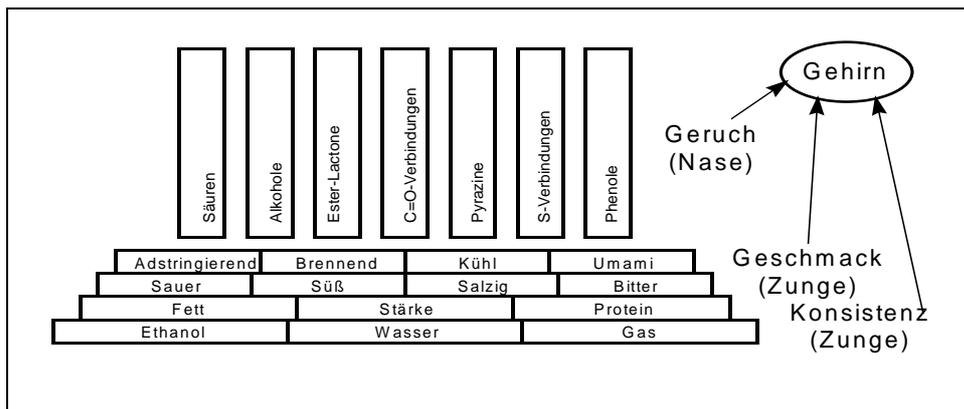
Die Sinneseindrücke werden durch den Gesichtsinne-, den Geruchs-, den Geschmacks-, den Gehör- und den Tastsinn einschließlich des Temperatur- und Schmerzsinnes vermittelt. Beim Verzehr eines Lebensmittels entsteht ein oraler Gesamtsinneseindruck, der mit dem englischen Wort „Flavour“ bzw. amerikanisch „Flavor“ bezeichnet wird. Dieser Begriff wird in der Norm DIN 10950 Teil 2 folgendermaßen definiert: „Flavor umfaßt die Summe olfaktorischer, gustatorischer, temperaturbedingter und/oder trigeminaler und haptischer Eindrücke im Mund.“ In diesem Zusammenhang werden auch die Begriffe „Aroma“ und „Fehlaroma (Off-Flavor)“ häufig verwendet. Der Begriff „Aroma“ umfaßt den Geruch, den Geschmack und den haptischen Eindruck, während „Off-Flavor“ negative sensorische Wahrnehmungen, d.h. artfremde, nicht charakteristische Geruchs- und Geschmackseigenschaften, beschreibt. Das Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren bei der Bildung von „Aroma“ und „Flavor“ sind in Abbildung 1.11-1 verdeutlicht.



nach ROTHE 1978; JELLINEK 1981

Abbildung 1.11-1 Teilfaktoren bei der Ausbildung von Aroma und Flavor

Die Unterteilung der Geruchs- und Geschmackseindrücke kann in einem Aromagramm [NEY 1987] gut dargestellt werden. Abbildung 1.11-2 zeigt die Aufgliederung in Geruch, Geschmack und Konsistenz. Für sensorische Prüfungen ist wichtig, daß Stoffe aus dem Konsistenzsockel keinen oder nur einen kleinen Beitrag zum Aromaeindruck leisten, d.h. diese Stoffe sind als Trägersubstanzen für Aromen geeignet. Aus dem Bereich des Geschmackes sind für Gewürze die Eindrücke Bitter, Brennend und Kühl von Bedeutung. Beim Geruch sind es die Alkohole, Ester-Lactone, C=O-Verbindungen und Phenole. Die nicht oxygenierten Mono- und Sesquiterpene, die in Gewürzen in größeren Mengen vorkommen, vermitteln nur einen geringen Geruchseindruck.



Die am häufigsten vorkommenden geschmacks- und aromagebenden Verbindungsklassen bei Gewürzen sind Terpene, aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone,

Abbildung 1.11-2 Aromagramm nach Ney [1987]

Ester und Lactone. Eine kleine Änderung in der Struktur, z. B. bei aliphatischen Alkoholen oder Aldehyden die Einführung einer oder mehrerer Doppelbindungen, kann zu einem anderen Geschmacks- oder Geruchseindruck oder zu einer Intensitätssteigerung führen [TERNES 1994].

1.11.1 Der Geruch

Der Geruchssinn gibt Auskunft über die Frische und Unversehrtheit eines Lebensmittels. Andererseits weisen negative Gerüche auf Veränderungen des Produktes hin, die z.T. gesundheitsgefährdend sein können. Der Geruchssinn ist damit ein wichtiger Schutzmechanismus. Die Geruchsempfindung wird durch flüchtige chemische Verbindungen hervorgerufen. Eine Klassifizierung der Gerüche ist bisher jedoch nicht ausreichend gelungen.

Der Geruch wird von der Riechschleimhaut im Nasendach wahrgenommen. Das menschliche Riechepithel ist schnell gesättigt, so daß Pausen bei Geruchsprüfungen unbedingt eingehalten werden müssen.

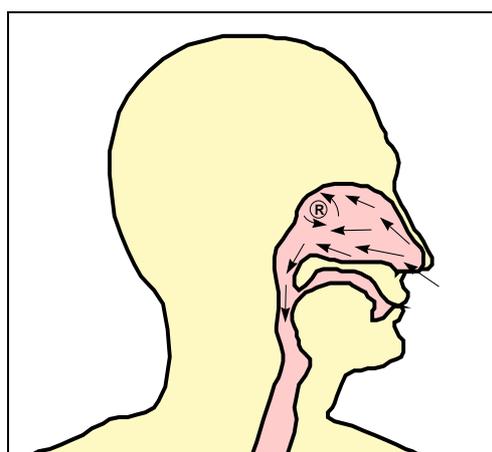


Abbildung 1.11-3 Längsschnitt durch die menschliche Nase

Bei der normalen Atmung gelangen die riechbaren Stoffe nur ungenügend an das Riechzentrum, in Abbildung 1.11-3 mit $\text{\textcircled{R}}$ gekennzeichnet. Durch „Schnüffeln“ kommt es beim nasalen Riechen zu einer Verwirbelung im oberen Nasenraum und damit zu einem intensiveren Kontakt mit dem Riechepithel, das Geruchsempfinden wird dabei vervielfältigt. Beim retronasalen Geruch gelangen Geruchsstoffe über Rachen-Nasenverbindungen an die Geruchsrezeptoren [NEUMANN, MOLNAR 1991].

1.11.2 Der Geschmack

Der Geschmackssinn hat ebenso wie der Geruchssinn die Funktion zwischen genußtauglichen und nicht genußtauglichen Speisen zu unterscheiden. Die Reizung des Geschmackorgans kann speziell bei Scharfstoffen zu einer Anregung der Speichel- und Magensaftsekretion führen. Wie in Abbildung 1.11-4 dargestellt, ist das Geschmacksempfinden nicht nur auf der Zunge, sondern auch im harten Gaumen und im Rachen lokalisiert.

Die Empfindlichkeit gegenüber den vier Grundgeschmacksarten „süß“, „salzig“, „sauer“ und „bitter“ ist lokal unterschiedlich. Die Geschmackseindrücke „süß“ und „salzig“ werden hauptsächlich im vorderen Zungenbereich erkannt, während die Eindrücke „sauer“ und „bitter“ hauptsächlich im harten Gaumen und hinteren Zungenbereich wahrgenommen werden. Diese Verteilung der Empfindlichkeiten ist bei sensorischen Prüfungen zu beachten, die Proben müssen den gesamten Zungenbereich und möglichst auch den harten Gaumen und den Rachenraum benetzen.

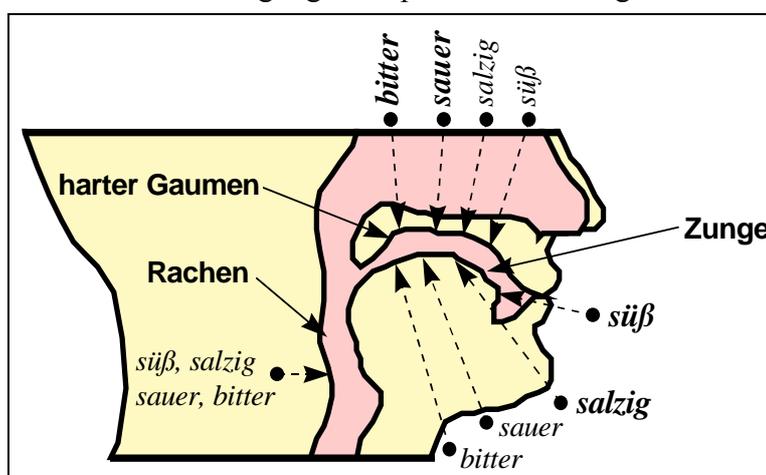


Abbildung 1.11-4
Zonen der Geschmacksempfindung

Diese Verteilung der Empfindlichkeiten ist bei sensorischen Prüfungen zu beachten, die Proben müssen den gesamten Zungenbereich und möglichst auch den harten Gaumen und den Rachenraum benetzen.

2 Problemstellung

Bei der Beurteilung von Gewürzqualitäten sind sowohl sensorische, chemisch-analytische als auch mikrobiologische und mikroskopische Untersuchungen erforderlich. Für die Qualitätsbeurteilung von Gewürzölen und -extrakten sollten geeignete Methoden gefunden werden. Die verschiedenen Extraktions- und Analysenmethoden sollten an Beispielen untersucht und miteinander verglichen werden.

Mit dieser Dissertation sollte ein Beitrag zur chemisch-analytischen und sensorischen Qualitätsbeurteilung von Gewürzextrakten verschiedener Herstellungsart geleistet werden. Die ätherischen Öle, die durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, sollten mit den verschiedenen Extrakten verglichen werden. Neben den klassischen durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln bei Normaldruck gewonnenen Oleoresinen sollten auch unter Hochdruck mit überkritischem Kohlendioxid (SFE) bzw. organischem Lösungsmittel (ASE) gewonnene Extrakte beurteilt werden.

An diesen Extrakten sollten neben den bewährten analytischen Verfahren wie der Gaschromatographie (GC) und der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) auch neuere Verfahren wie die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR) und die Überkritischen Fluid-Chromatographie (SFC) zur Analyse eingesetzt werden.

Für die Untersuchungen sollten Gewürzextrakte von sechs verschiedenen Gewürzpflanzen ausgewählt werden. Die Auswahl sollte nach deren wirtschaftlicher Bedeutung und der chemischen Zusammensetzung erfolgen. Als erstes sollte das wirtschaftlich bedeutendste Gewürz, der Pfeffer, in seinen drei Handelsformen (grün, schwarz und weiß) und die ebenfalls handelsstarken beiden Gewürze des Muskatnußbaumes, Muskatnuß und Macis, untersucht werden. Diesen wirtschaftlich bedeutenden Gewürzen sollten analytisch interessante Gewürzpflanzen gegenübergestellt werden. Es wurde der Kubebenpfeffer, ein wirtschaftlich unbedeutendes, aber analytisch dem Pfeffer ähnliches Gewürz, sowie die häufig verwendeten Kräutergewürze Basilikum, Majoran und Thymian gewählt.

Die aromagebenden Bestandteile in allen ausgewählten Gewürzen sind die ätherischen Öle. Als weitere analytische Problemstellungen sollten beim Pfeffer und beim Kubebenpfeffer zusätzlich zum ätherischen Öl die nicht flüchtigen Säureamide erfaßt werden. Bei Macis und besonders bei der Muskatnuß ist schließlich der hohe Fettgehalt erwähnenswert, wodurch sich unterschiedliche Anforderungen bei der Extraktion und Analyse ergeben sollten.

3 Ergebnisse

3.1 Auswahl der Gewürze

Der Pfeffer in seinen drei Handelsformen schwarz, weiß und grün wurde ausgewählt, da er das wirtschaftlich bedeutendste Gewürz im Handel ist. Von analytischem Interesse ist er, da neben den ätherischen Ölen vor allem die scharf schmeckenden Säureamide bei einer Analyse mit erfaßt werden müssen. Im Vergleich dazu wurde Kubebenpfeffer ausgewählt. Die wirtschaftliche Bedeutung ist zwar gering, doch wurde er mit dem Pfeffer verglichen, da es sich wie bei diesem um ein scharf schmeckendes Gewürz handelt.

Die wirtschaftlich bedeutenden Gewürze des Muskatnußbaumes, Macis und Muskatnuß, erhalten ihr Aroma vor allem durch den hohen Gehalt an ätherischen Ölen. Diese Gewürze stellen aufgrund ihres hohen Fettgehaltes besondere Anforderungen an die Analytik. Diesen Frucht- Samengewürzen gegenüber gestellt wurden die in der Lebensmittelindustrie und der Küche häufig verwendeten Krautgewürze Basilikum, Majoran und Thymian. Sie erhalten ihr Aroma vor allem durch ihren relativ hohen Gehalt an ätherischem Öl. Speziell beim Majoran ist aufgrund der Instabilität des ätherischen Öls eine schonende Extraktionsmethode wichtig. Deshalb wurden vom Majoran neben der Destillation mit Wasserdampf, der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid auch verschiedene Lösungsmittelextraktionen unter Normaldruck sowie unter Hochdruck durchgeführt.

Die gaschromatographisch untersuchten Proben sind in Tabelle 3.1-1 zusammengefaßt. Es wurde neben der Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion teilweise auch die Gaschromatographie-Massenspektrometrie zur Analyse angewendet. Eine Auswahl davon wurde zusätzlich mit Hilfe der überkritischen Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie und der ¹³C-Kernresonanzspektroskopie analysiert.

Tabelle 3.1-1 Zusammenstellung der analytisch untersuchten Proben

	kommerzielle ätherische Öle	Destillate von Gewürzen ¹	Lösungsmittel-extrakte	überkritische CO ₂ -Extrakte	Lösungsmittel-extrakte
	Normaldruckextrakte			Hochdruckextrakte	
Basilikum	4	-	-	1	1
Kubebenpfeffer	-	1	1	1	-
Macis	2	1	1	3	-
Majoran	1	1	3	2	1
Muskatnuß	2	2	2	1	2
Pfeffer, grün	-	2	-	1	2
Pfeffer, schwarz	1	1	1	3	2
Pfeffer, weiß	-	2	1	2	2
Thymian	6	-	1	2	1

¹ destilliert mit einer modifizierten Karlsruher Apparatur

Das sensorisch untersuchte Material ist in Tabelle 3.1-2 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den analytisch untersuchten Proben wurden auch frische und getrocknete Gewürze als Vergleiche mit in die Beurteilung aufgenommen. Nähere Angaben zur Herkunft des Materials sind Tabelle 6.1-1, Tabelle 6.1-2 und Tabelle 6.1-3 in Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1-2 Zusammenstellung der sensorisch untersuchten Proben

	Handelsge- würze	ätherische Öle und Destillate	Lösungs- mittel- extrakte	überkriti- sche CO ₂ - Extrakte	Lösungs- mittel- extrakte
		Normaldruck		Hochdruck	
Basilikum	2	4	-	1	1
Kubebenpfeffer	1	1	1	1	-
Macis	1	3	1	3	-
Majoran	5	2	3	2	1
Muskatnuß	3	4	2	1	2
Pfeffer, grün	1	2	-	1	2
Pfeffer, schwarz	2	2	1	2	2
Pfeffer, weiß	1	2	1	2	2
Thymian	3	6	1	2	1

3.2 Hauptbestandteile der Gewürze

Die USDA [1998] hat von einer Vielzahl von Lebensmitteln die Gehalte an verschiedenen primären Inhaltsstoffen zusammengestellt. In Tabelle 3.2-1 und Tabelle 3.2-2 sind die Hauptbestandteile der untersuchten Gewürze und Zubereitungen zusammengefaßt. Hervorzuheben ist der Fettgehalt von Muskatnuß und Macis von 36 bzw. 32 g pro 100 g.

Das Fettsäurespektrum von Macis und Muskatnuß unterscheidet sich hierbei deutlich, während Macis überwiegend Palmitinsäure enthält, ist die Myristinsäure mit einem Anteil von über 62% der Hauptbestandteil im Fett der Muskatnuß. Der Myristinsäuregehalt sowie der höhere Gehalt an Laurinsäure in der Muskatnuß senkt den Schmelzpunkt von Muskatnußfett, welches isoliert auch als Muskatbutter bezeichnet wird. Die Fettgehalte sind bei den anderen untersuchten Gewürzen mit 3 bis 7 g pro 100 g z.T. nur ein Zehntel so hoch wie bei den Muskatgewürzen. In den Krautgewürzen dominieren neben den Kohlenhydraten vor allem die Nahrungsfasern mit ca. 40 g pro 100 g. Der Wassergehalt reduziert sich bei den Krautgewürzen durch die Trocknung auf ca. ein Zehntel. Beim grünen Pfeffer wird der Wassergehalt von 92 auf 2 g pro 100 g durch die Gefrierdrying in noch stärkerem Maße reduziert. Gefrierdrying getrockneter grüner Pfeffer ist die Handelsform, die in dieser Arbeit untersucht wurde.

Qualität und Quantität der einzelnen Bausteine sind nicht nur speziespezifisch, sondern werden auch durch vielfältige äußere Faktoren beeinflusst, dazu gehören Umweltbedingungen, Verlauf der Vegetationsperioden und Pflanzenbearbeitungsvorgänge [GERHARDT 1972]. Bei Thymian kann z. B. der Gehalt an ätherischem Öl je nach Erntezeitpunkt schwanken. Während und kurz nach der Blütezeit wurden die höchsten Konzentrationen gefunden [HOLTHUIJZEN 1994]. Der Stoffwechsel der lebenden Pflanze wird durch die Assimilations- und Dissimilationsvorgänge bestimmt.

3.3 Majoran



Abbildung 3.3-1 Majoran (Pflanze)

Majorana hortensis MOENCH, *Origanum majorana* L.; dt. Gartenmajoran, Majoran, Wurstkraut; engl. Sweet Marjoram, Annual Marjoram, Knotted Marjoram; frz. Marjolaine; ital. Maggiorana; spa. Amáraco.

FEMA-Nr. -

Familie: *Lamiaceae*, Lippenblütler

Vorkommen, Verbreitung: Beheimatet ist der Majoran in einem Gebiet, das von Vorderindien über den Nahen Osten bis nach Ägypten reicht. In vielen Ländern wird er kultiviert, so z. B. in Deutschland (der Thüringer Majoran wird in Sachsen-Anhalt angebaut), Frankreich, Ungarn, Rumänien, Polen, Tschechien, Italien, Österreich, Spanien, Portugal, Ägypten, Tunesien, Marokko, USA, Mexiko, Argentinien, Chile und Bolivien [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Beschreibung: Die einjährige, im Mittelmeerraum auch mehrjährige, z.T. halbstrauchige Pflanze wird 20 bis 50 cm hoch und hat flaumig bis filzig behaarte Stengel. Die Blätter sind spatelig, kurz gestielt, bis 2.5 cm lang, bis zu 1 cm breit und beiderseits locker graufilzig behaart. Die bis zu 4 cm langen Blüten sind weiß bis rosa gefärbt. Sie sind in Scheinwirteln von graugrünen Hochblättern fast verdeckt und besitzen kugelige oder rispig gehäufte Köpfchen. Die glatten und gelbbraunen Nüsschen sind bis zu 1 mm lang. Die Blütezeit reicht von Juli bis September [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Anbau: Die kälteempfindliche Pflanze wächst gut auf leichten oder lockeren Lehmböden. Vor und nach der Keimung sind ausreichende Niederschläge nötig. Die Aussaat erfolgt im März in ein Mistbeet oder von April bis Mai in warm gelegene Freilandbeete [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; ROTH, KORMANN 1996].

Verwendung: Als Gewürz werden die vor oder während der Blütezeit gesammelten und von Stengeln abgestreiften Blätter und Blüten in frischem oder getrocknetem, gerebeltem Zustand verwendet. In der Lebensmittelindustrie und Küche kommt Majoran als Wurstgewürz, zu Leber, Lamm, Ragout, Gänse- und Entenbraten, Kochwürsten, Suppen, Saucen, Salaten, Pilzen, Pizza, Omelette, Wildgerichten, Fisch, Quark, Gewürzmischungen und Leberklößen zum Einsatz.

Außerdem wird Majoran medizinisch bzw. pharmazeutisch als Stomachikum, Carminativum, Diuretikum, Diaphoretikum, Tonikum sowie äußerlich zu Einreibungen, Bädern, Umschlägen und Salben eingesetzt. [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Inhaltsstoffe: Das ätherische Öl befindet sich in Drüsenschuppen, die auf gedrunghenen Stielzellen sitzen. Der ätherische Ölgehalt liegt im Kraut zwischen 0.5 und 0.9%, kann jedoch beim ersten Schnitt bis 3% betragen. Der höchste Gehalt an ätherischen Ölen wird zwischen Blühbeginn und Vollblüte gefunden. Weitere wichtige Inhaltsstoffe sind Flavonoide, Gerbstoffe, Bitterstoffe, Glycoside und Ascorbinsäure [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

3.3.1 Extraktion des Majorans

Zur Extraktion des Gewürzes Majoran wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Zu ihnen gehörten die Wasserdampfdestillation, die Lösungsmittelextraktion unter Normaldruck, die Lösungsmittelextraktion mit Mikrowellen, die Lösungsmittelextraktion unter Hochdruck sowie die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Nachfolgend sind die eingesetzten Verfahren beispielhaft erläutert.

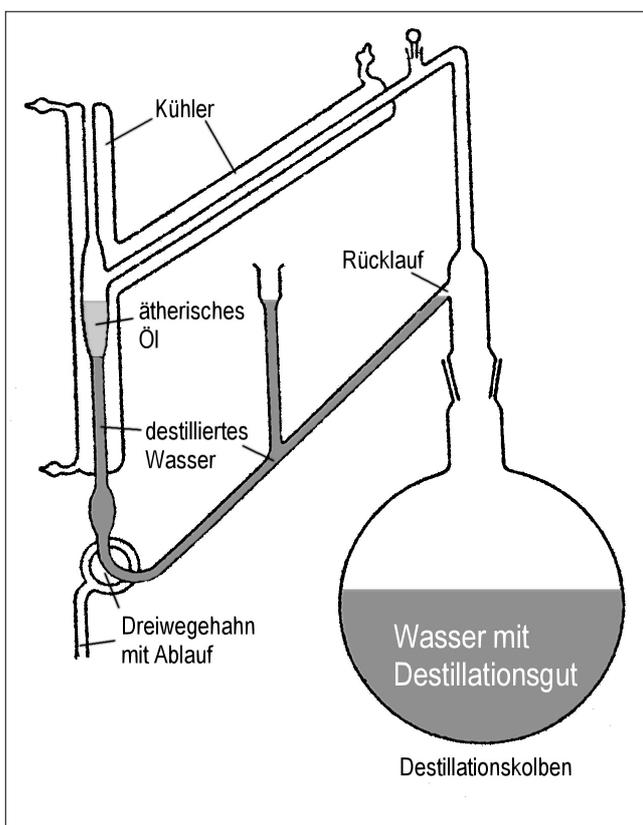


Abbildung 3.3-2 Wasserdampfdestillationsapparatur

3.3.1.1 Wasserdampfdestillation (WD)

Die Wasserdampfdestillation ist das übliche Verfahren zur Gewinnung ätherischer Öle, welches in Arzneibüchern beschrieben ist. In der Literatur sind zahlreiche unterschiedliche Apparaturen beschrieben. Durchgesetzt haben sich die Apparaturen, die nach dem Rückfluß-Prinzip arbeiten. Das Deutsche Arzneibuch (DAB 1996) schreibt die neo-Clevenger-Apparatur für die Bestimmung des ätherischen Ölgehaltes vor.

Eingesetzt wurde jedoch eine von SPRECHER [1963] fortentwickelte Karlsruher Apparatur (Abbildung 3.3-2), die eine bessere Probenkühlung besitzt, so daß praktisch keine Verluste an leicht flüchtigen Komponenten auftreten.

Ihr spezieller Aufbau ermöglicht eine intensive Kühlung des Destillates, so daß die Verluste während der Destillation verringert werden. Das destillierte Wasser läuft über den Rücklauf zurück in den Destillationskolben, während das ätherische Öl im gekühlten Bereich vom Wasser getrennt bleibt und über einen Dreiwegehahn abgelassen werden kann.

Wasserdampfdestillation bei verschiedenen pH-Werten

Die Zusammensetzung eines durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öls kann u.a. durch den pH-Wert des Destillationswassers ganz erheblich beeinflusst werden. Speziell bei der Wasserdampfdestillation von Majoran kann der deutliche Einfluß des pH-Wertes auf die Zusammensetzung des ätherischen Öls nachgewiesen werden (Tabelle 3.3-1). Die ätherischen Öle wurden unter den in Kapitel 6.2.1 genannten Bedingungen gewonnen. In das bei pH-Werten von 2, 7 und 12 gepufferte sowie in nicht gepuffertes Wasser (pH-Wert 7) wurde jeweils die gleiche Menge an gerebeltem Majoran (Fa. Fuchs, Dissen) eingewogen und anschließend destilliert.

Die gaschromatographisch ermittelte prozentualen Anteile der einzelnen flüchtigen Komponenten (berechnet als Peakflächen%) zeigen, daß die im Majoran genuin vorkommenden Hauptkomponenten Z-Sabinenhydrat und E-Sabinenhydrat vom basischen zum sauren Milieu hin signifikant abnehmen. Gleichzeitig steigen die Gehalte an α -Terpinen, γ -Terpinen und Terpinen-4-ol deutlich an. In allen Destillaten liegt der Gehalt an dem in einigen Majoranvarietäten genuin vorkommenden Z-Sabinenhydratacetat [FISCHER et al. 1987, 1988] unter 0.1%. Der Monoterpenkohlenwasserstoff Sabinen ist nur im Destillat des sauer gepufferten Mediums signifikant geringer vertreten.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß neben der thermischen Belastung und Oxidationsvorgängen, bedingt durch Anwesenheit von Sauerstoff, auch der pH-Wert einen merklichen Einfluß auf Zusammensetzung eines ätherischen Öls ausübt. Das Destillat des ungepufferten Mediums entspricht weitgehend dem bei pH 7 gewonnenen Öl, so daß eine Pufferung bei der Destillation von Majoran nicht notwendig erschien.

Da es sich bei den Inhaltsstoffen des Majorans um die pH-empfindlichsten Verbindungen der untersuchten Gewürze handelte, wurde auch bei den Wasserdampfdestillationen der übrigen Gewürze auf eine Pufferung des Destillationswassers verzichtet.

3.3.1.2 Lösungsmittlextraktion unter Normaldruck

Die Lösungsmittlextraktion nach Soxhlet ist seit langem Standard in den Laboratorien. Bedingt durch den Aufbau der Apparatur (Abbildung 3.3-3) wird der Extrakt durchgehend der Siedetemperatur des Lösungsmittels ausgesetzt. Dieses kann zu thermischen Veränderungen führen. Durch Extraktion unter Vakuum lassen sich diese Veränderungen reduzieren, da neben der Siedepunktniedrigung auch der Sauerstoffgehalt verringert ist.

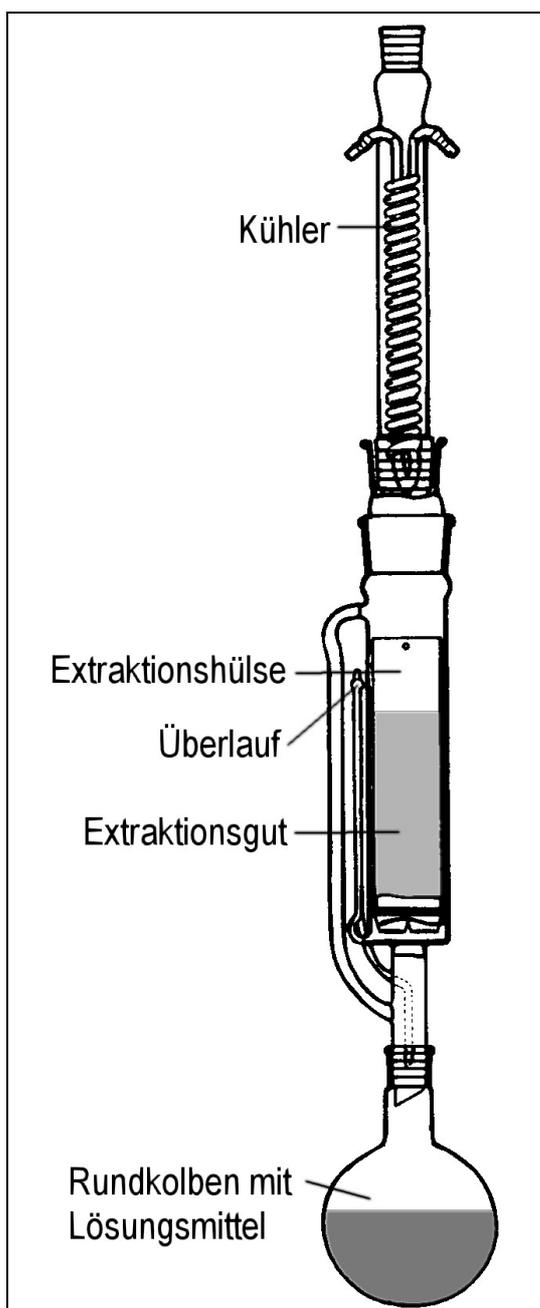


Abbildung 3.3-3 Soxhlet-Apparatur

Der Lösungsmittlextrakt muß nach der Extraktion eingeeengt bzw. das Lösungsmittel entfernt werden. Bei leicht flüchtigen Komponenten des Extraktes kann dies zu Verlusten führen.

Vergleich von Lösungsmittlextrakt und Wasserdampfdestillat

Die selbst gewonnenen Gewürzextrakte wurden u.a. durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Pentan und Ethanol hergestellt. Die Extraktionsparameter dazu sind in Kapitel 6.2.2 zusammengefaßt.

Wegen des niedrigen Siedepunktes von Pentan (36°C) wurde für Majoran dieses Extraktionsmittel ausgewählt. Sowohl für die Extraktion wie auch für die Wasserdampfdestillation wurde der gerebelte Majoran (Fa. Fuchs) der gleichen Charge eingesetzt. Die gaschromatographisch mit einer Supelcowax-10-Kapillare ermittelten prozentualen Anteile der einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 3.3-2 zusammengefaßt und wurden dem entsprechenden Wasserdampfdestillat gegenübergestellt. Da im Pentanextrakt auch nicht wasserdampf-flüchtige Verbindungen enthalten sind, die einen Retentionsindex > 2300 haben, wurden diese zur besseren Vergleichbarkeit von der Gesamtfläche des Extraktes subtrahiert und die so erhaltenen Prozentwerte in einer weiteren Spalte dargestellt.

3.3.1.3 Lösungsmittlextraktion mit Mikrowellen

Eine schonende Extraktionsmethode stellt die Lösungsmittlextraktion unter Zuhilfenahme von Mikrowellen dar [JEAN et al. 1992]. Dabei wird unter Normaldruck im offenen Gefäß mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Die Mikrowellen unterstützen die Extraktion von Naturstoffen aus den Zellen, indem speziell das Wasser in den Zellen erhitzt wird, was dann zum Platzen wasserhaltiger Zellen einschließlich der Öl-Akkumulationsstrukturen führt. Das ätherische Öl aus den Ölbehältern bzw. Öldrüsen kann dadurch sehr rasch (60 sec) und leichter extrahiert werden. Die Zusammensetzung der Extrakte unterschied sich u.a. aufgrund geringerer Hydrolyse signifikant von denen einer Wasserdampfdestillation.

Die Pentanextraktion unter Verwendung von Mikrowellen nach JEAN et al. [1992] wurde mit Majoran durchgeführt. In Kapitel 6.2.3 sind die Extraktionsparameter zusammengefaßt. Die Mikrowellenextraktion wurde mit 50 g selbst angebauten Majoran, der im September 1995 geerntet und bei -18°C gelagert wurde, mit 200 mL Pentan durchgeführt (Extrakt MW1). Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgte eine nochmalige Extraktion der Probe mit 200 mL Pentan unter gleichen Bedingungen (Extrakt MW2). Die gaschromatographisch bestimmten Gehalte an flüchtigen Komponenten in Peakflächen% der Mikrowellenextrakte und des Soxhlet-Extraktes (Extrakt P) sind in Tabelle 3.3-3 aufgeführt. Substanzen mit einem Retentionsindex > 2300 , auf der Supelcowax-10-Kapillare bestimmt, wurden nicht weiter aufgegliedert dargestellt. Es handelte sich vor allem um Wachse, Fettsäuren und höhere Terpene, die für den Geruch und Geschmack von untergeordneter Bedeutung sind.

Die Pentanextraktion mit Unterstützung von Mikrowellen stellt ebenso wie die Pentanextraktion in einer Soxhlet-Apparatur eine schonendere Methode als die Wasserdampfdestillation dar. Die genuinen Substanzen Z-Sabinenhydratacetat und Z-Sabinenhydrat [FISCHER et al. 1987, 1988] werden in ähnlichen Größenordnungen erhalten. Der Gehalt an Terpinen-4-ol ist bei der Extraktion nach Soxhlet signifikant höher. Dieses dürfte u.a. an dem unterschiedlichen Ausgangsmaterial liegen (frisch bzw. getrocknet).

Die Extrakte MW1 und MW2 hatten eine vergleichbare Zusammensetzung. Sie unterscheiden sich nur in der Ausbeute. Die Summe der Peakflächen% von MW2 beträgt 42% des Gehaltes an flüchtigen Substanzen von MW1. Durch Wiederholung kann somit die Ausbeute der Extraktion erhöht werden. Eine Verlängerung der Extraktionszeit ist aufgrund von Überhitzung, die ab einer einminütigen Mikrowellenbehandlung eintritt, nicht möglich. Da in offenen, nur durch ein Uhrglas abgedeckten Behältnissen unter Normaldruck extrahiert wird, kann es bei Überhitzung zu Siedeverzügen kommen. Während der Extraktion verringerte sich das Pentan um 15 g. Der Lösungsmittelverlust entsprach damit einer Menge von 7.5%.

Zu beachten ist, daß die Proben während der Extraktion mit Lösungsmittel komplett überschlachtet sind. Bei losem Material, wie frischem Majoran, werden im Vergleich zu den anderen Extraktionsmethoden die größten Mengen an Lösungsmittel benötigt. Beim Einengen kann es deshalb zu Verlusten an leicht flüchtigen Komponenten kommen. Verstärkt wird der Verlust durch Wasserreste im Lösungsmittel, so daß eine Trocknung des Extraktes vor dem Einengen notwendig ist.

3.3.1.4.1 ASE-Apparatur

Die Hochdruck-Lösungsmittelextraktion kann mit einem SFE-Extraktor durchgeführt werden. Dabei muß der Anteil des sonst nur in geringer Menge zugesetzten Modifiers entsprechend erhöht werden. Das komprimierte Gas dient dann zum Druckaufbau. Es gibt seit 1995 auch eine speziell für diesen Zweck entwickelte Apparatur, die in Abbildung 3.3-4 schematisch dargestellt ist. Aus dem Reservoir wird das Lösungsmittel mit der Pumpe in die Extraktionszelle gepumpt. Der Ablauf der Zelle ist dabei durch das statische Ventil verschlossen. Nach dem entsprechenden Druckaufbau und der Erhitzung der Zelle wird über das statische Ventil entspannt. Der Extrakt wird dann im Probenauffanggefäß gesammelt. Im Gegensatz zur SFE erfolgt der Druckaufbau alleine durch die Pumpe, die Gasversorgung dient nur der Verdrängung von Lösungsmittelresten bzw. der Spülung der Extraktionszelle.

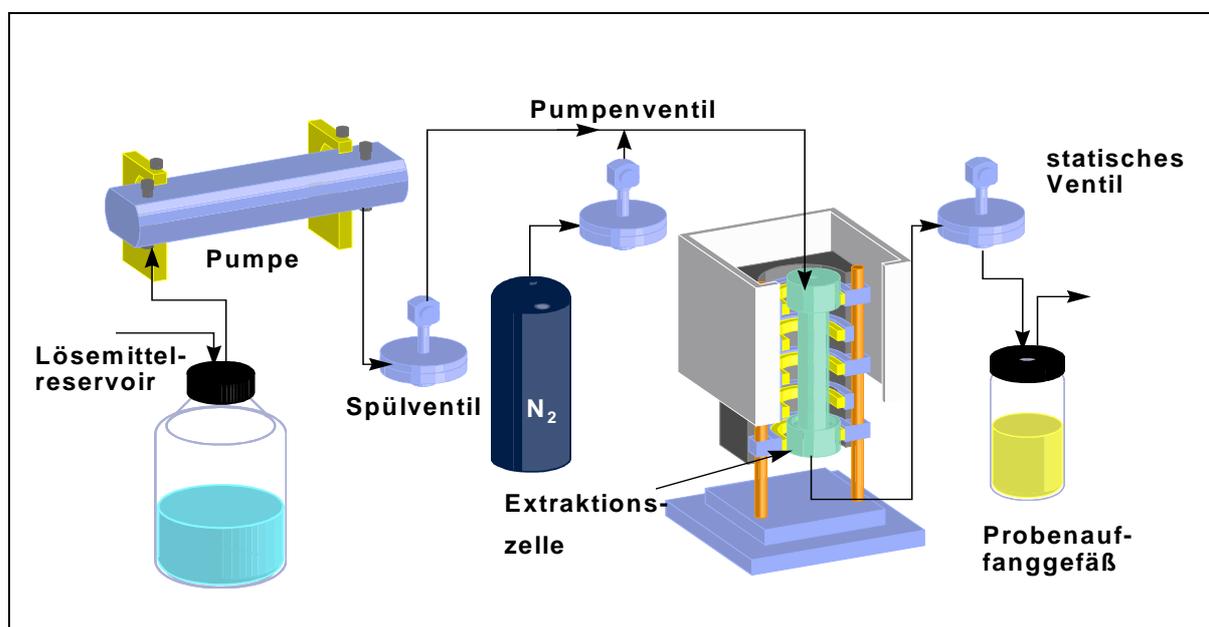


Abbildung 3.3-4 Schematischer Aufbau der ASE-Apparatur

3.3.1.4.2 Praktische Anwendung

Die ASE-Apparatur wurde zur Extraktion der in Tabelle 3.1-1 aufgelisteten kommerziellen Gewürze verwendet. Die entsprechenden Extraktionsparameter sind in Kapitel 6.2.4 zusammengefaßt. Die Vollständigkeit der Extraktionen wurde durch Wiederholungen überprüft. Nach der jeweils zweiten Extraktion waren alle flüchtigen Komponenten aus dem Extraktionsgut entfernt. Die Gehaltsbestimmung der so gewonnenen flüchtigen Substanzen erfolgte dann gaschromatographisch. In Tabelle 3.3-4 sind die relativen Ausbeuten nach den ersten bzw. zweiten Extraktionszyklen bei diesen Proben aufgeführt.

Tabelle 3.3-4 Ausbeute der Extraktionen mit der ASE™ 200

Gewürz (in 33 mL Extraktionszelle)	Lösungsmittel	Einwaage	1. Extraktion ¹	2. Extraktion ¹
Majoran, gerebelt (Fa. Fuchs)	Hexan	4.2 g	93%	7%
Pfeffer, grün, gemahlen (Fa. Ubena)	Hexan	13.0 g	84%	16%
Pfeffer, grün, gemahlen (Fa. Ubena)	Ethanol	15.0 g	87%	13%
Muskatnuß, gemahlen ² (Fa. Fuchs)	Hexan	10.8 g	99%	1%
Muskatnuß, grob zerteilt, (Fa. Ubena)	Hexan	13.6 g	79%	21%

Die Einwaage ist bei komplett gefüllten Zellen aufgrund der Packungsdichte und des jeweils spezifischen Gewichtes sehr unterschiedlich. Bei den getrockneten, gerebelten Kräutern beträgt die maximal mögliche Einwaage der Gewürze bei gestopften 33 mL Zellen ca. 5 g. Da diese Proben häufig weniger als 1% ätherisches Öl enthalten, ergibt sich bei jeweils ca. 45 mL Lösungsmittel durch die Extraktion eine starke Verdünnung der Analyten.

Bei der gemahlene Probe von Muskatnuß (Fa. Fuchs, Dissen) mußte aufgrund des hohen Fettgehaltes die kleinere Extraktionszelle (22 mL) verwendet werden, da sonst das Probenauffanggefäß zur Aufnahme des Extraktes nicht ausgereicht hätte. Eine ganze Muskatnuß (Fa. Ubena, Bremen) wurde mit einem Messer grob zerteilt, so daß sie in die Extraktionszelle paßte. Die anderen Proben wurden bis zur maximalen Füllhöhe in die Extraktionszellen eingefüllt.

Die Vollständigkeit der Extraktion ist vom Zerkleinerungsgrad und dem Wassergehalt der Probe oder, wie bei Ethanol, auch vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängig. Hinsichtlich der Zusammensetzung ist der Extrakt nach der 1. Extraktion für die Probe grundsätzlich charakteristischer als der bei der Nachextraktion erhaltene Extrakt. Bei allen Proben fiel nach der Extraktion Fett aus der Lösung aus. Dieses wurde vor dem Einengen von der Lösung abgetrennt. Die Extrakte waren für eine gaschromatographische Analyse zu stark verdünnt, so daß sie vor der Analyse je nach ätherischem Ölgehalt unterschiedlich stark eingeeengt werden mußten.

Durch das Einengen kommt es zu Verlusten an leicht flüchtigen Verbindungen, speziell an Monoterpenkohlenwasserstoffen. Diese rufen ebenso wie Hexan teilweise negative sensorische Eindrücke hervor, wie z. B. PINO et al. [1992] bei ätherischen Pfefferölen zeigten. So kann es speziell bei den notwendigerweise komplett eingeeengten Hexanextrakten durch Verlust sensorisch störender Monoterpenkohlenwasserstoffe zu einer verbesserten Wertung durch das Testpanel kommen. Die Ethanolextrakte dagegen waren für die Sensorik direkt einsetzbar, da Ethanol sensorisch und gesundheitlich in den eingesetzten Konzentrationen für das Testpanel neutral ist. Verluste an leicht flüchtigen Verbindungen traten bei ihnen somit nicht auf.

¹ prozentualer Gehalt an extrahierten Substanzen nach dem ersten bzw. zweiten Extraktionsschritt bezogen auf die mit dieser Methode extrahierbaren Substanzen (gaschromatographisch bestimmt)

² Extraktionszelle 22 mL

3.3.1.5 Überkritische Fluid Extraktion (SFE)

Als Nachteile der herkömmlichen Gewürzextraktion sind vor allem die Lösungsmittelrückstände zu nennen. Das Problem der Rückstände von Extraktionslösungsmitteln wird bei der Anwendung der Hochdruckextraktion mit überkritischem Kohlendioxid vermieden [GERHARDT 1994]. Die Extraktion mit überkritischen Gasen (SFE) ist heute bereits in der Lebensmitteltechnologie ein etabliertes Verfahren.

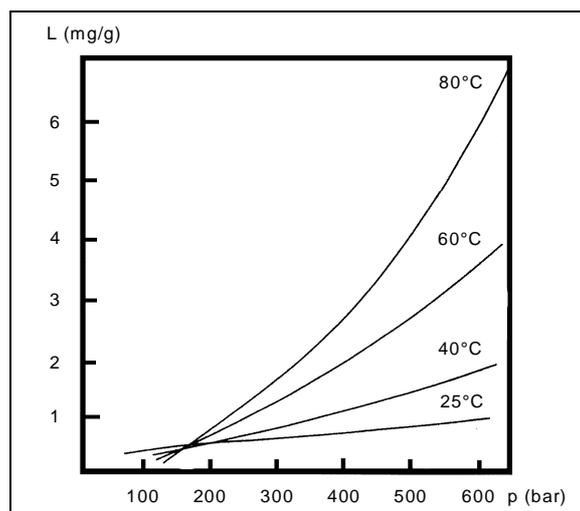
Überkritische Fluid Extrakte enthalten die wichtigsten Inhaltsstoffe der Gewürze. Sie sind steril und lange Zeit einsetzbar. In den meisten Fällen erfolgt die Extraktion in zwei Schritten. Zuerst werden mit trockenem fluiden Kohlendioxid die ätherischen Öle extrahiert, dann werden im zweiten Schritt mit Wasser gesättigtem Kohlendioxid weitere Aromakomponenten gewonnen. Der zweite Extraktionsschritt ist nicht immer bei allen Gewürzen notwendig, wie beispielsweise LUQUE DE CASTRO et al. [1994] bei Pfeffer zeigen konnte.

Die Extraktionsmethode wird jetzt auch verstärkt bei Lebensmitteln erprobt und eingesetzt. Die unter kommerziellen Gesichtspunkten wichtigsten Anwendungsbeispiele der SFE in diesem Bereich sind die Extraktion von Kaffee und von Hopfen [WENCLAWIAK, PASCHKE 1993]. Des weiteren wurden bei der überkritischen Extraktion von ätherischen Ölen aus verschiedenen Gewürzen Erfolge erzielt [KERROLA, KALLIO 1993]. Die Extraktion fast aller wichtigen Inhaltsstoffe von Rosmarin gelingt bereits bei 60°C und 20 MPa [WENCLAWIAK, PASCHKE 1993].

Die Überkritische Fluid Extraktion hat sich als geeignete Extraktionsmethode zur Probenvorbereitung für die Überkritische Fluid-Chromatographie (SFC) und andere chromatographische Methoden im analytischen Bereich bewährt und weite Einsatzgebiete gefunden [ENGELHARDT 1993]. Dabei kann diese Methode auch direkt mit der SFC bzw. GC gekoppelt werden. Die Extraktion von Vanillin aus Vanillezuckern mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid führte zu Wiederfindungsraten um die 100% und zu einer Zuckerfreiheit der Extrakte. Sie erwies sich damit als zeitsparende, gut geeignete Methode zur Probenaufarbeitung für die HPLC [ANKLAM, MÜLLER 1993]. Die Überprüfung der überkritischen Extraktion mit Kohlendioxid und Modifier-Zusatz von Komponenten ätherischer Öle (Limonen, β -Caryophyllen, Carvon, Eugenol und Santonin) aus einer Modell-Pflanzenmatrix aus α -Cellulose ergab, bis auf Limonen, vergleichbare Wiederfindungsraten wie bei der Dichlormethan-Extraktion [SMITH, BURFORD 1992].

Die mittels überkritischem Kohlendioxid gewonnenen Extrakte unterscheiden sich vor allem durch ihre zusätzlichen Gehalte an schwerer flüchtigen und nicht flüchtigen Aromakomponenten wie Fetten, Bitter- und Scharfstoffen, die je nach Extraktionsparametern zu unterschiedlichen Produkten führen. So sind beispielhaft beim schwarzen Pfeffer Extrakte mit 80% ätherischem Öl und 3% Piperin bzw. 10% ätherischem Öl und 40% Piperin im Handel.

QUIRIN et al. [1986] konnten zeigen, daß die Zusammensetzung des Extraktes erheblich von der Temperatur während der Extraktion abhängt. In Abbildung 3.3-5 sind die Löslichkeitsisothermen von Piperin in flüssigem Kohlendioxid bei 25°C und in überkritischem Kohlendioxid bei 40, 60 und 80°C wiedergegeben. Während ätherisches Öl in flüssigem Kohlendioxid bei 25°C gut löslich ist und bei 40-60°C und 100 bar eine Löslichkeit von 5-10 Gew% erreicht, ist Piperin in flüssigem Kohlendioxid bei 25°C nur zu 0.1 Gew% (Löslichkeitswert bei 600 bar: 1 mg pro g CO₂) löslich. Eine Steigerung von Druck und Temperatur führt zu einer ausreichenden Löslichkeit von Piperin, so daß durch entsprechende Extraktionsbedingungen



Quelle: QUIRIN et al. 1986

Abbildung 3.3-5 Löslichkeitsisothermen von Piperin in verdichtetem CO₂

Extrakte mit hohen oder niedrigen Anteilen an Scharfstoffen erhalten werden. In der Praxis treten bei der Extraktion von Pflanzenmaterial zusätzlich Schleppereffekte auf. Diese werden vor allem durch ätherische und fette Öle sowie Feuchtigkeitsreste verursacht. Bei Pfeffer erhöhen diese Effekte die Ausbeute an Piperin.

Es konnte von SOVOVÁ et al. [1995] gezeigt werden, daß bei der Extraktion von Pfeffer bei 240 bar und 40°C als erstes das ätherische Öl und dann das Piperin extrahiert wird. Dagegen werden Lipide während der ganzen Extraktionszeit erhalten, wie TIETZ et al. [1991 II] am Beispiel von Majoran zeigen konnten.

3.3.1.5.1 SFE-Apparatur

Für die analytischen und sensorischen Untersuchungen wurden hauptsächlich kommerzielle SFE-Aromen verwendet. Außerdem wurden mit einem analytischem Extraktor drei SFE-Aromen gewonnen. Die Extraktion erfolgte mit einem Suprex PrepMaster® mit einer 1-mL-Extraktionszelle. Untersucht wurde jeweils eine Probe von Majoran (gerebelt), grünem Pfeffer (gemahlen) und Kubebenpfeffer (gemahlen).

Die analytische Apparatur unterschied sich von einer großtechnischen Anlage vor allem in der Kapazität und in der Konstruktion der Sammelvorrichtung. Bei einer großtechnischen Anlage kann der Extrakt ohne Verwendung eines Lösungsmittels oder einer Gefrierfalle erhalten werden. Der erhaltene Extrakt muß nicht mehr gelöst bzw. von Lösungsmitteln befreit werden. Bei einer analytischen Anlage muß, wie dem Schema in Abbildung 3.3-6 zu entnehmen ist, der Extrakt nach Verlassen des Restriktors in einer gekühlten Vorlage, die ein geeignetes Lösungsmittel (z. B. Dichlormethan oder Methanol) enthält, aufgefangen werden. Es kommt bei Verwendung einer 1-mL-Zelle im Verhältnis zum eingesetzten Material und einer notwendigen Lösungsmittelmenge von 1,5 mL Dichlormethan zu einer starken Verdünnung der extrahierten Stoffe, so daß die Extraktionslösungen vor der Analyse eingengt werden mußten.

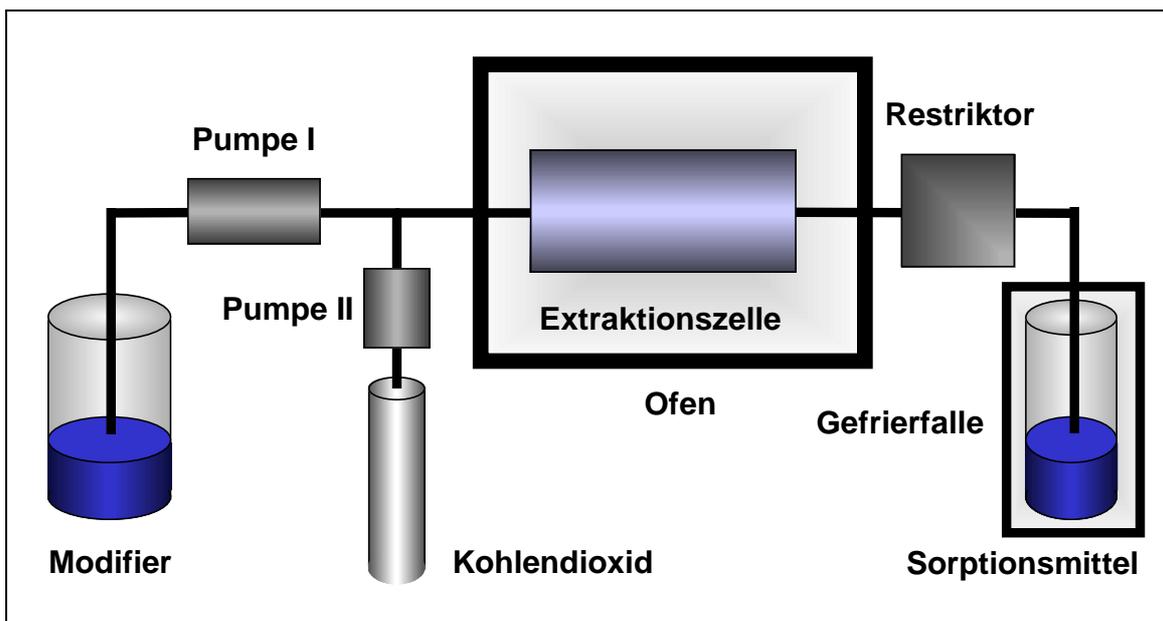


Abbildung 3.3-6 Schematischer Aufbau des SFE-Gerätes

3.3.1.5.2 Vergleich von Überkritischem Fluid-Extrakt und Wasserdampfdestillat

Die analytische Überkritische Fluid Extraktion (SFE) wurde zur Extraktion von Majoran eingesetzt. Des weiteren wurde sie auch zur Extraktion von Kubebenpfeffer sowie grünem Pfeffer herangezogen, da von diesen beiden Gewürzen keine kommerziellen SFE-Aromen zur Verfügung standen. Gerebelter Majoran (Fa. Fuchs, Dissen) wurde in einer analytischen SFE-Apparatur (Suprex PrepMaster®) unter den in Kapitel 6.2.5 zusammengefaßten Parametern extrahiert. Dieser Extrakt wurde mit einem Wasserdampfdestillat von gerebeltem Majoran der gleichen Charge verglichen. In Abbildung 3.3-7 und Abbildung 3.3-8 sind die Gaschromatogramme des SFE-Extraktes bzw. des Wasserdampfdestillates von gerebeltem Majoran einander gegenübergestellt.

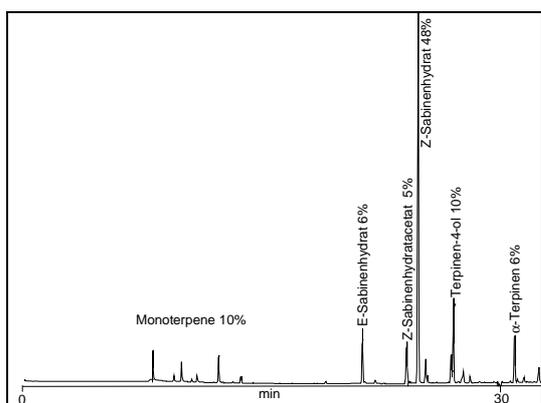


Abbildung 3.3-7 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Majoran (Fa. Ubena; Supelcowax-10-Kapillare)

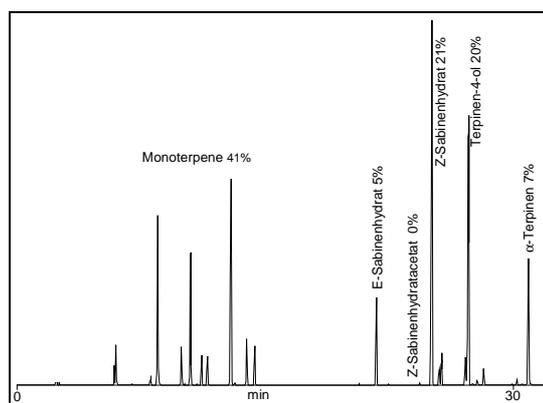


Abbildung 3.3-8 Gaschromatogramm eines Wasserdampfdestillates von Majoran (Fa. Ubena; Supelcowax-10-Kapillare)

Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgte unter den in Kapitel 6.3.1 aufgeführten Bedingungen. Die Peakflächen% sind jeweils in den abgebildeten Chromatogrammen angegeben. Der in Dichlormethan gelöste SFE-Extrakt mußte vor der gaschromatographischen Analyse eingeeengt werden.

Das Wasserdampfdestillat und der Extrakt von Majoran unterschieden sich stark in der Zusammensetzung. Der Gehalt an Monoterpenkohlenwasserstoffen war von 10% im SFE-Extrakt auf 41% im ätherischen Öl angestiegen, wogegen sich der Gehalt an dem genuinen Z-Sabinenhydrat [FISCHER et al. 1987, 1988] halbiert hatte. Das ebenfalls genuin in der Pflanze vorliegende Z-Sabinenhydratacetat [FISCHER et al. 1987, 1988], das im SFE mit 5% vertreten war, konnte im ätherischen Öl nur noch mit weniger als 0.1% nachgewiesen werden. Der Gehalt an Terpinen-4-ol hat sich im ätherischen Öl im Vergleich zum SFE verdoppelt, während die Gehalte an E-Sabinenhydrat und α -Terpineol annähernd gleich geblieben sind. Die unterschiedliche Zusammensetzung ließ sich gut sensorisch wahrnehmen. Der SFE enthielt signifikant höhere Gehalte an den von FISCHER et al. [1987, 1988] beschriebenen genuinen Inhaltsstoffen, so daß diese Extraktionsmethode im Vergleich zur Wasserdampfdestillation als schonender anzusehen ist. Bei der SFE ist die thermische Belastung geringer, des weiteren wird unter Luftabschluß, d.h. ohne Einfluß von Sauerstoff, extrahiert.

3.3.2 Analytik des Majorans

Die ätherischen Öle und die Extrakte von Majoran wurden sowohl dünnschichtchromatographisch als auch gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der einzelnen gaschromatographierten Komponenten erfolgte durch massenspektrometrische Analyse (GC-MS) sowie durch Vergleich der Retentionsindices von Referenzsubstanzen. Einige ätherische Öle und Extrakte wurden zusätzlich mittels ^{13}C -NMR, SFC-MS und HPLC untersucht.

Nachfolgend wird die Dünnschichtchromatographie (DC) und die Gaschromatographie (GC) von Majoran näher erläutert. Weitere Erläuterungen zur GC befinden sich in Kapitel 3.8.2.1. Informationen zur SFC-MS sind Kapitel 3.4.2.1 und Kapitel 3.6.2.1 zu entnehmen. Die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie ist in Kapitel 3.6.2.2 und Kapitel 3.8.2.2 und die HPLC in Kapitel 3.6.2.3 näher beschrieben.

3.3.2.1 Dünnschichtchromatographische Analyse von Majoranaromen

Die Dünnschichtchromatographie wird seit langem als Trennmethode für komplexe Stoffgemische eingesetzt. In der pharmazeutischen Praxis hat sie sich bei der Untersuchung von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen bewährt und stellt ein anerkanntes Verfahren dar [KRAUS et al. 1996]. Sie erlaubt im Gegensatz zur Gaschromatographie auch die Untersuchung von nicht flüchtigen neben flüchtigen Inhaltsstoffen. Bei der Analyse ätherischer Öle ist die DC als Screening-Methode bzw. zur Detektion von Hauptbestandteilen gut geeignet. Probleme bereitet, aufgrund der mäßigen Trennleistung und der oft nur gruppenspezifischen Detektion, die sichere Identifizierung von Substanzen.

Die Dünnschichtchromatographie ist vor allem in ihrer miniaturisierten Form mit 5×5-cm-Dünnschichtplatten die mit Abstand schnellste und bei geringem apparativen Aufwand auch günstigste Analysemethode. Sie wurde zur Kontrolle von Extrakten, ätherischen Ölen und Fraktionen verwendet. In Abbildung 3.6-1 ist ein Beispiel einer dünn-schichtchromatischen Trennung von einem überkritischen Kohlendioxidextrakt (SFE) von Majoran (Fa. Raps, Kulmbach) sowie dessen Fraktionen wiedergegeben. Die einzelnen Fraktionen steigender Polarität wurden durch Trockensäulen-Chromatographie [modifiziert, KUBECZKA 1973] unter den in Kapitel 6.3.6 genannten Bedingungen gewonnen. Zusätzlich wurde ein Wasserdampfdestillat des Majoranextraktes unter den in Kapitel 6.2.1 aufgeführten Bedingungen gewonnen und im Vergleich aufgetragen. Die Trennung erfolgte auf einer Kieselgel-60-F₂₅₄-Platte (Fa. Merck, Darmstadt).

Die Fraktion 5 wurde bei der Trockensäulen-Chromatographie in 2 Unterfraktionen getrennt aufgefangen. Monoterpen- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe waren in der Fraktion 1 enthalten, während in Fraktion 2 vorwiegend acetylierte Monoterpene nachgewiesen wurden. In den Fraktionen 3 bis 5 lagen hauptsächlich die oxygenierten Monoterpene vor. In Fraktion 5 waren nicht weiter aufgetrennte, stark retardierte Verbindungen zu erkennen gewesen. Hierbei handelte es sich hauptsächlich um Chlorophylle und andere nicht wasserdampf-flüchtige Verbindungen, denn im Wasserdampfdestillat (WD vom SFE) waren in diesem Bereich keine entsprechenden Verbindungen detektierbar.

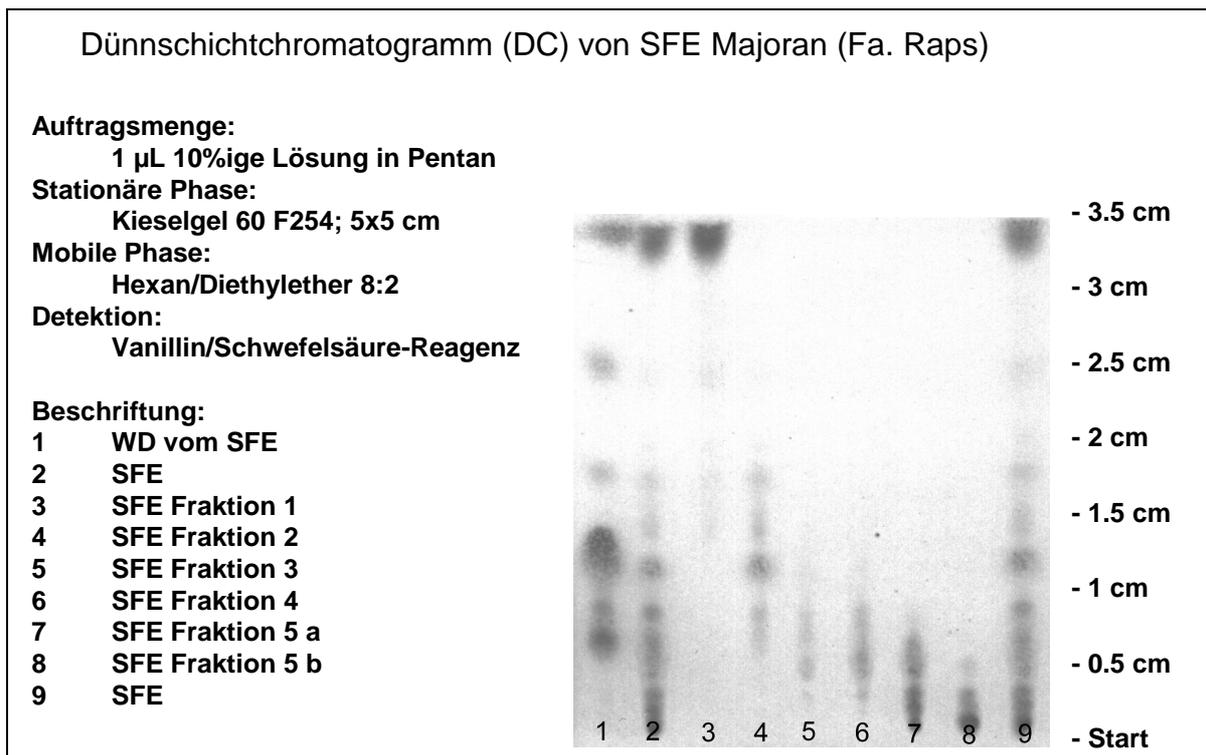


Abbildung 3.3-9 Dünnschichtchromatogramm eines SFE-Aromas (5er-Fraktionen) und eines Wasserdampfdestillates von Majoran

3.3.2.2 Gaschromatographische Analyse von Aromen sowie homologer Reihen von Alkanen und Fettsäuren

Ätherische Öle stellen hohe Anforderungen an chromatographische Trennsysteme. Aufgrund ihrer Komplexität kann nur die Kapillar-Gaschromatographie die benötigte Trennleistung erbringen. Mit oft über 200 flüchtigen Komponenten muß man zur vollständigen Aufklärung verschieden polare Trennphasen einsetzen.

Die Temperaturstabilität einer Trennphase kann für die Analyse eines ätherischen Öles von Bedeutung sein. Bei der Destillation von Gewürzen ist ein Übertritt von Fettsäuren in das Destillat möglich. Diese werden erst bei höheren Temperaturen, ab ca. 200°C, auf polaren Säulen eluiert [BLUM et al. 1995]. Für die Analyse schwer flüchtiger Alkaloide, wie z.B. E,E-Piperin, eignen sich nur unpolare, temperaturstabile Trennkapillaren [KOLLMANNSSBERGER, NITZ 1992]. Im isothermen Endbereich eines Temperaturprogramms bei hohen Temperaturen kann es allerdings zu einer Peakverbreiterung kommen, welche die Identifizierung erschwert.

Zur Identifizierung der Einzelsubstanzen werden neben Massenspektren zusätzlich die Retentionszeiten bzw. -indices von Referenzsubstanzen benötigt, da z. B. zahlreiche Terpene im Massenspektrum nahezu identische Fragmentmuster liefern. Durch der gaschromatographischen Analyse vorgeschaltete diverse Trockensäulen-Fraktionierungen [KUBECZKA 1973] wurden außerdem Auftrennungen in verschieden polare Stoffgruppen erzielt. Bei Extrakten könnte auf diese Weise einige flüchtige Verbindungen von störenden nicht flüchtigen Begleitsubstanzen abgetrennt werden.

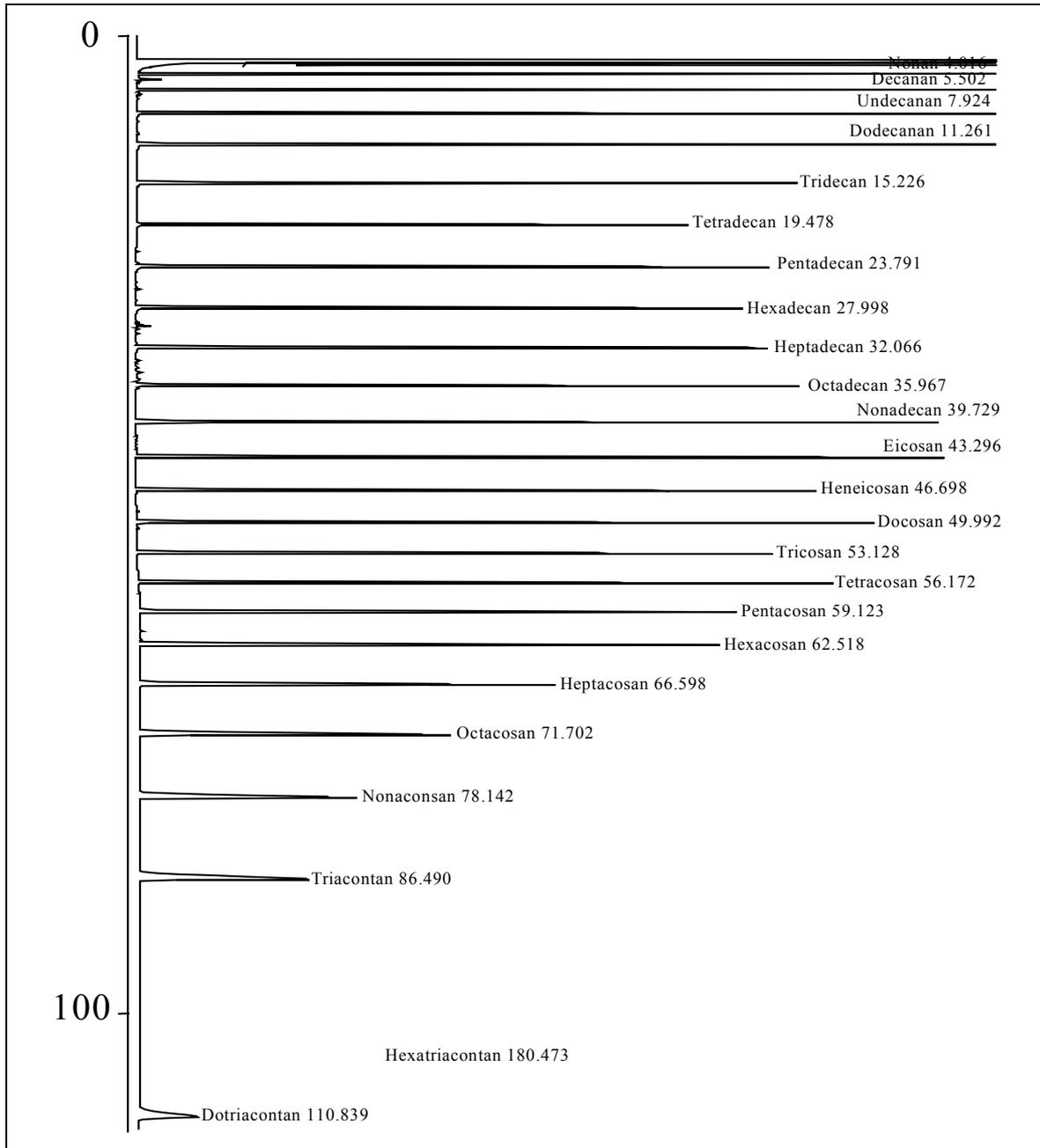
3.3.2.2.1 Die verwendeten Trennkapillaren

Für die gaschromatographische Analyse wurden verschieden polare Kapillaren verwendet. Zum Einsatz kamen eine Supelcowax-10-Kapillare (Fa. Supelco) und eine DB-Wax-Kapillare (Fa. J & W Scientific) jeweils mit gebundenem Polyethylenglykol als Trennphase. Ergänzend wurde eine apolare DB-1-Kapillare (Fa. J & W Scientific) eingesetzt, die das Arbeiten bei wesentlich höherer Temperatur gestattet. Die jeweiligen Trennbedingungen und Kapillareigenschaften sind im einzelnen in Kapitel 6.3.1 erläutert. Ein Vergleich der Trenneigenschaften der DB-1-Kapillare mit der Supelcowax-10-Kapillare erfolgt bei der Untersuchung von ätherischem Muskatnußöl in Kapitel 3.8.2.1 ausführlich.

3.3.2.2.2 Vergleich einer DB-Wax- mit einer Supelcowax-10-Kapillare

Die Trennleistung der beiden Kapillaren wurde exemplarisch an einer homologen Reihe von Alkanen bzw. einer homologen Reihe von Fettsäuren untersucht (Abbildung 3.3-11 bzw. Abbildung 3.3-13). Beide Kapillaren haben grundsätzlich die gleiche Trennphase, wobei jedoch die chemische Fixierung des Polyethylenglykols jeweils eine andere ist.

Die Supelcowax-10-Kapillare läßt mit 280°C ein deutlich höheres Temperaturmaximum als die DB-Wax-Kapillare mit 250°C zu, so daß mit der Supelcowax-10-Kapillare ein Temperaturprogramm bis 260°C gefahren werden konnte. Bei der DB-Wax-Kapillare wurde das Maximum im Temperaturprogramm auf 220°C begrenzt.

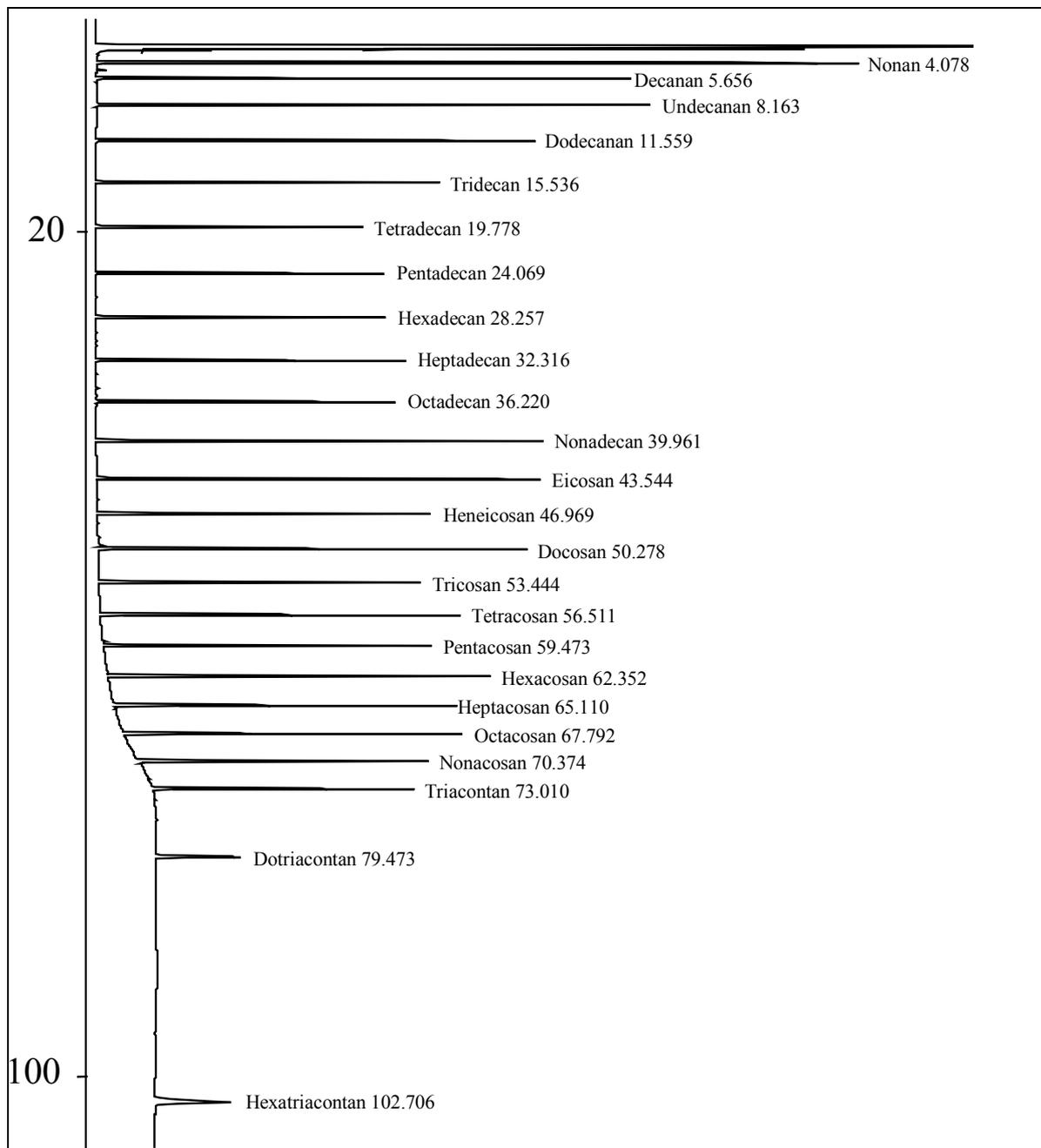


Zeitangaben in Minuten.

Abbildung 3.3-10 Gaschromatogramm einer homologen Alkanreihe (DB-Wax-Kapillare)

Die beiden Kapillaren trennen die Alkane bis zur Erreichung der 220°C im Temperaturprogramm (Pentacosan) vergleichbar, dann wirkt sich das verlängerte Temperaturprogramm der Supelcowax-10-Kapillare entscheidend aus.

Die Retentionszeit von Hexatriacontan verkürzt sich im Vergleich von der DB-Wax-Kapillare zur Supelcowax-10-Kapillare um ca. 80 Minuten. Durch das längere Temperaturprogramm auf der Supelcowax-10-Kapillare sind die Peakformen der höhermolekularen Alkane weniger breit als bei der DB-Wax-Kapillare.

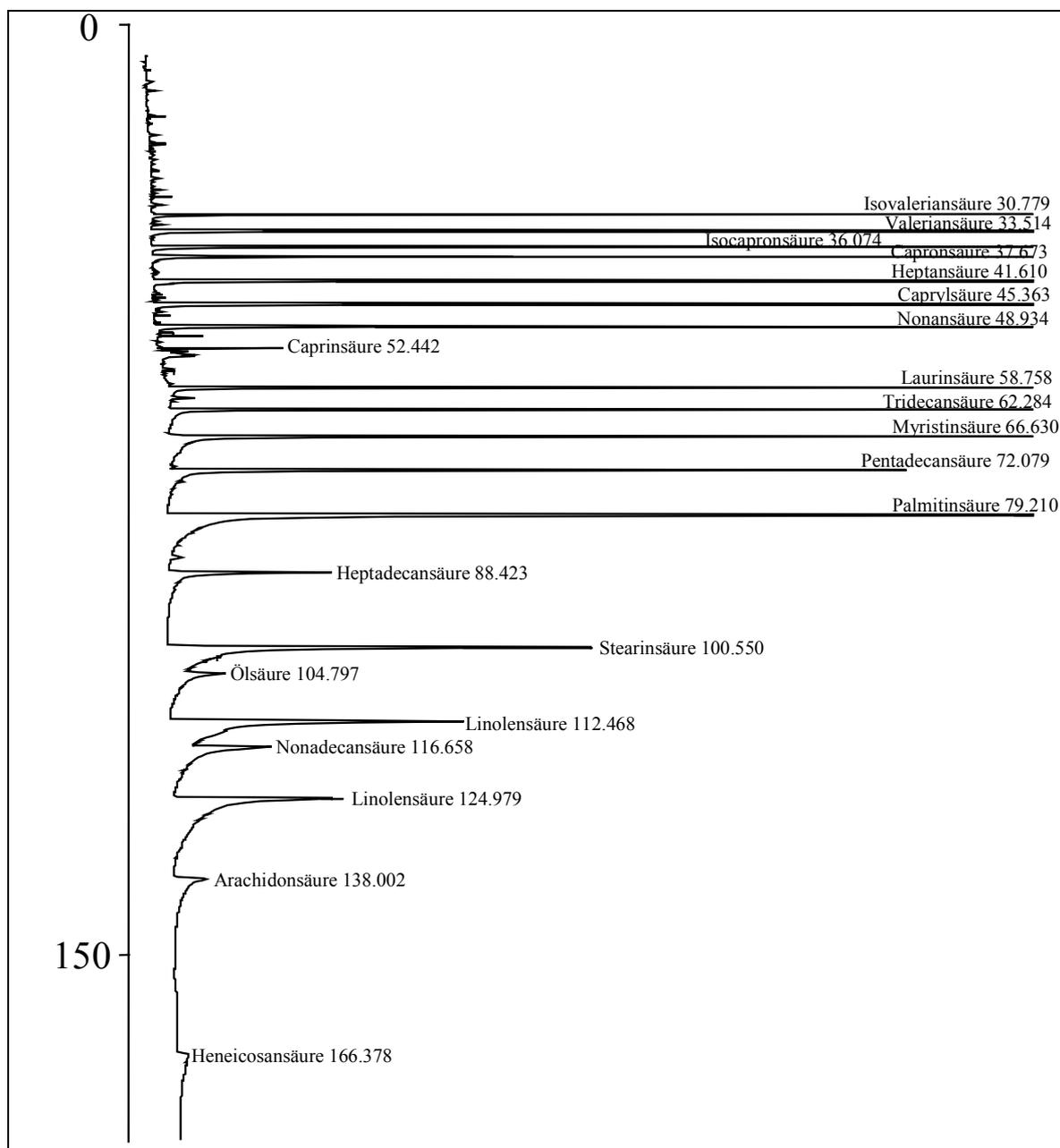


Zeitangaben in Minuten.

Abbildung 3.3-11 Gaschromatogramm einer homologen Alkanreihe (Supelcowax-10-Kapillare)

Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Supelcowax-10-Kapillare gerade bei Mischungen mit höhermolekularen unpolaren Verbindungen, z. B. Wachsen, der DB-Wax-Kapillare vorzuziehen.

Bei der Trennung der Fettsäuren führt das unterschiedliche Temperaturmaximum zu deutlichen Unterschieden. Wiederum ist das Trennverhalten bis zur Erreichung der 220°C im Temperaturprogramm (Laurinsäure) annähernd gleich.

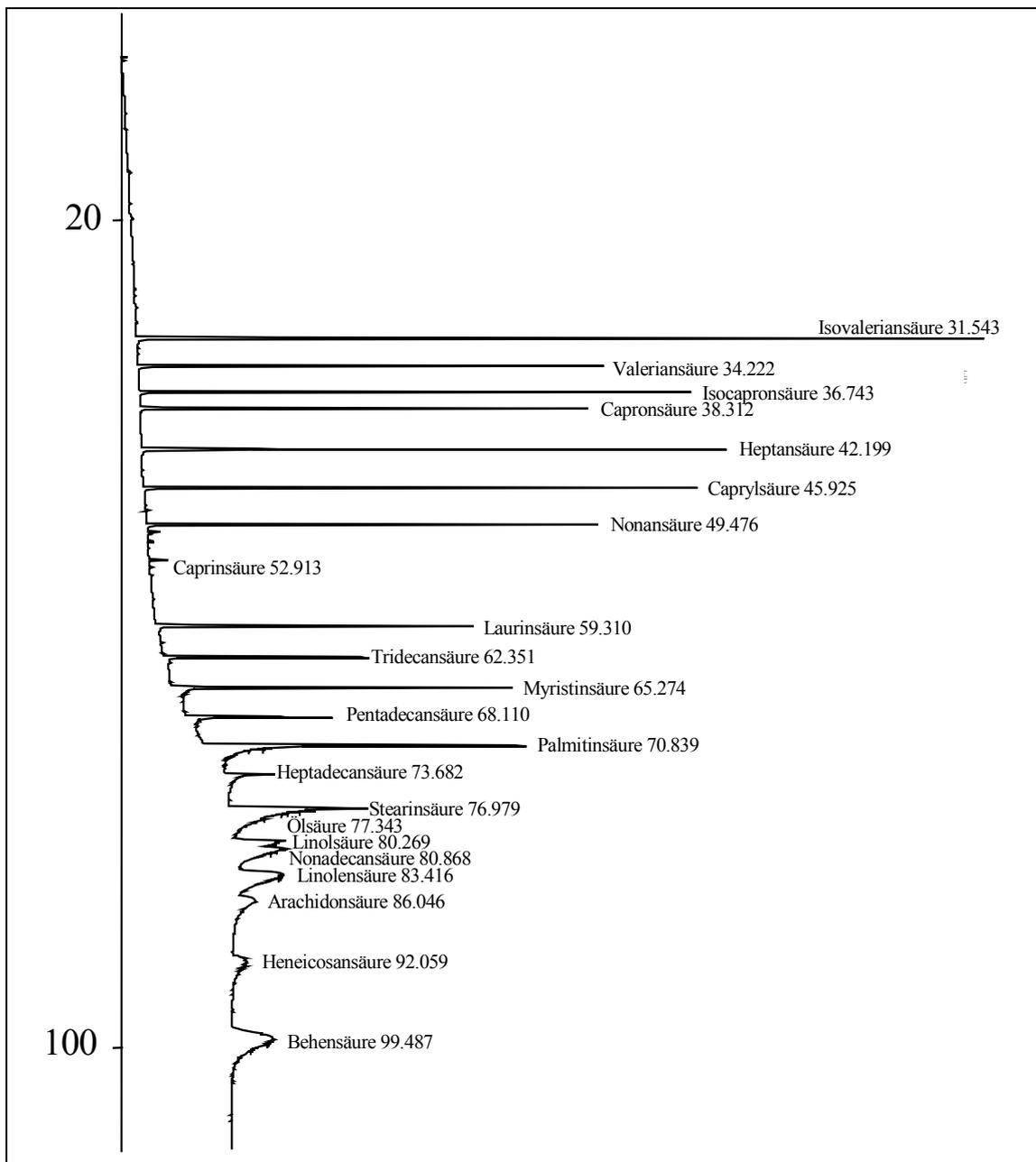


Zeitangaben in Minuten.

Abbildung 3.3-12 Gaschromatogramm einer homologen Reihe von Fettsäuren (DB-Wax-Kapillare)

Die Retentionszeiten auf der DB-Wax-Kapillare verlängerten sich ab diesem Zeitpunkt so stark, daß nicht alle Verbindungen detektiert werden konnten. So ist die Heneicosansäure erst nach 166 Minuten detektierbar, während sie auf der Supelcowax-10-Kapillare schon nach 92 Minuten erscheint. Die Behensäure ist nur noch auf der Supelcowax-10-Kapillare mit einer vertretbaren Retentionszeit von 99 Minuten detektierbar.

Weiterhin ist der große Unterschied im Tailing signifikant. Die Linolensäure tailt auf der DB-Wax-Kapillare ca. 10 Minuten, während auf der Supelcowax-10-Kapillare nur ein Tailing von ca. 4 Minuten auftrat.



Zeitangaben in Minuten.

Abbildung 3.3-13 Gaschromatogramm einer homologen Reihe von Fettsäuren (Supelcowax-10-Kapillare)

Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Supelcowax-10-Kapillare auch bei polaren höhermolekularen Verbindungen der DB-Wax-Kapillare überlegen. Dieses kann auch bei Wasserdampfdestillaten von Bedeutung sein, da bei entsprechend langer Destillationsdauer nicht unbedeutende Mengen an Fettsäuren übergehen können.

3.3.3 Beurteilung von Majoranaromen

Verschiedene Proben von Majoran wurden auf ihren Geruch, ihren Geschmack und ihre Zusammensetzung hin untersucht. Bei den sensorischen Untersuchungen wurden zusätzlich Handelsgewürze als Vergleich herangezogen. Eine Auflistung der untersuchten Proben sowie der verwendeten Abkürzungen ist in Tabelle 3.3-5 zu finden. Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch mit einer polaren Supelcowax-10-Kapillare sowie ergänzend mit einer unpolaren DB-1-Kapillare bestimmt. Exemplarisch für die gaschromatographische Untersuchung ist ein Chromatogramm eines Hochdrucklösungsmittelextraktes (ASE) in Abbildung 3.3-14 wiedergegeben. Die Zuordnungen zu den Peaknummern sind in Tabelle 3.3-6 aufgeführt. Die gaschromatographischen Bedingungen der beiden Kapillaren sind jeweils Kapitel 6.3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.3-5 Die untersuchten Proben von Majoran

Gewürz WM	frischer Majoran, Wochenmarkt
Gewürz G	frischer Majoran, eigener Anbau, Lagerung -18°C
Gewürz F	gerebelter Majoran, Fa. Fuchs
Gewürz U	gerebelter Majoran, Fa. Ubena
Gewürz W	gerebelter Majoran, Fa. Wagner
ÄÖ U	Wasserdampfdestillat von Gewürz U ¹
ÄÖ K	kommerzielles ätherisches Öl Majoran, Fa. Frey + Lau
ÄÖ K F1	ÄÖ K, 2er-Fraktionierung, Fraktion 1 ²
ÄÖ K F2	ÄÖ K, 2er-Fraktionierung, Fraktion 2 ²
SFE F	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Majoran, Fa. Flavex
SFE R	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt von Majoran, Fa. Raps
ASE 1	ASE mit Hexan von Gewürz F, 1. Extraktion ³
ASE 2	ASE mit Hexan von Gewürz F, 2. Extraktion ³
Extrakt P	Pentanextrakt von Gewürz F ⁴
Extrakt MW1	Mikrowellenextrakt von Gewürz G, 1. Extraktion ⁵
Extrakt MW2	Mikrowellenextrakt von Gewürz G, 2. Extraktion ⁵
OR	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) von Majoran, Fa. Kaders

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Bestimmung der Inhaltsstoffe sind in Tabelle 3.3-6 und Tabelle 3.3-7 aufgeführt. Verbindungen mit einem Retentionsindex größer 2300 konnten anhand ihrer Massenspektren nicht sicher identifiziert werden. Es handelte sich u.a. um Fettsäuren, Wachse und Diterpene. Die sensorisch bestimmten Qualitätswerte sind in Kapitel 3.3.4 näher aufgeschlüsselt.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1

² Fraktionierungsbedingungen siehe Kapitel 6.3.6

³ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

⁴ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.2

⁵ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.3

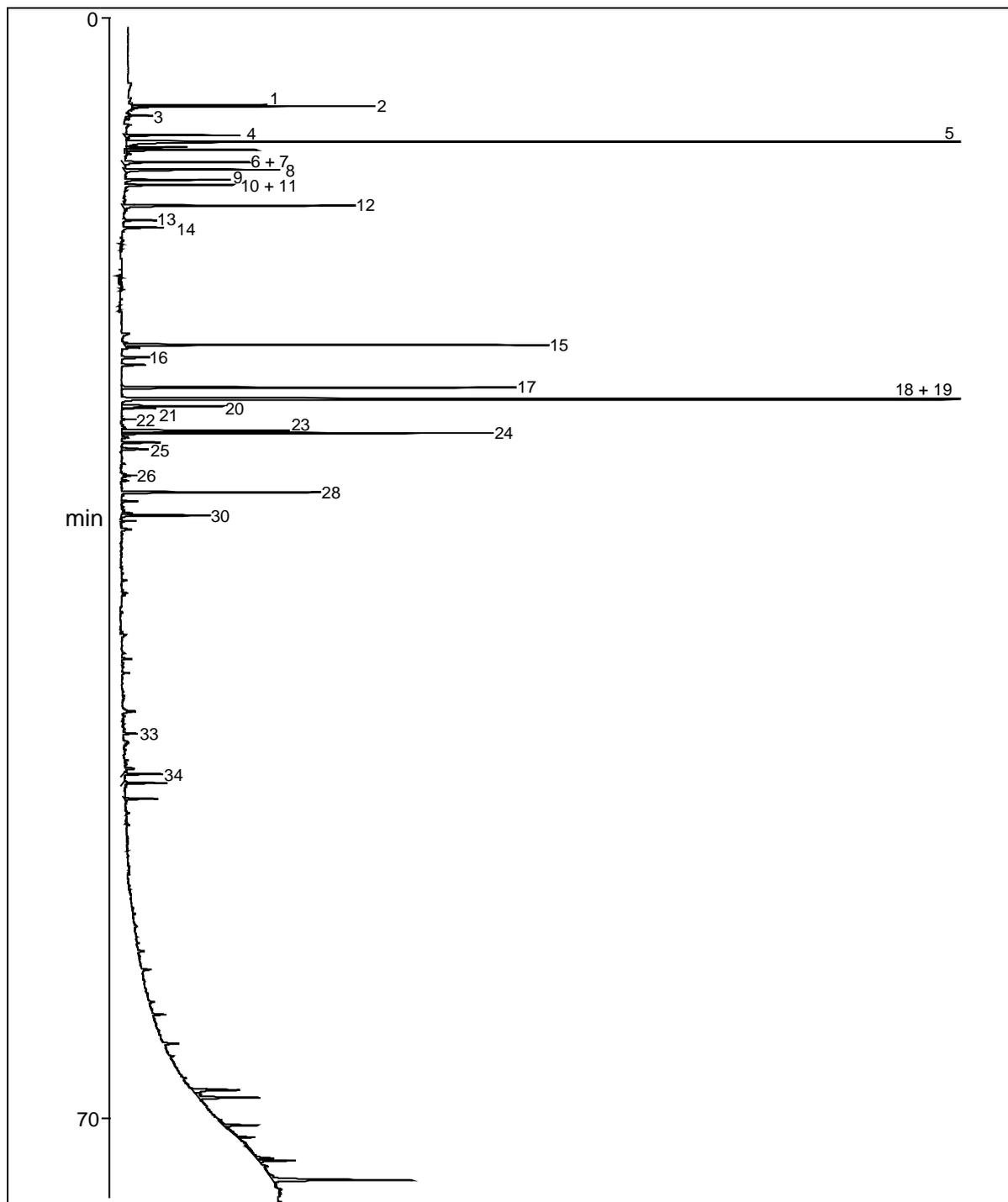


Abbildung 3.3-14 Gaschromatogramm eines ASE-Aromas von Majoran
(Fa. Fuchs; Supelcowax-10-Kapillare)

Zu den in Majoranaromen bestimmenden Verbindungen zählen v.a. die oxygenierten Monoterpene *Z*-Sabinenhydrat und Terpinen-4-ol. Die Monoterpenkohlenwasserstoffe waren in den ätherischen Ölen und den Lösungsmittelextrakten verstärkt enthalten. Unter ihnen dominierten Sabinen, welches als genuin beschrieben wird [NITZ et al. 1992], α -Terpinen und γ -Terpinen. Die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe spielten eine untergeordnete Rolle. Von ihnen waren nur β -Caryophyllen und Bicyclogermacren in größeren Konzentrationen enthalten.

Die verschiedenen ätherischen Öle und Extrakte unterschieden sich signifikant in ihrer Zusammensetzung. Alle untersuchten ätherischen Öle und der überkritische Fluid-Extrakt der Fa. Flavex (SFE F) wiesen nur geringe Mengen an schwerer flüchtigen Verbindungen mit einem RI > 2300 auf. Bei dem SFE der Fa. Flavex handelte es sich um einen Selektivextrakt, d.h. die Extraktionsbedingungen wurden so gewählt, daß v.a. flüchtige Bestandteile des Majoran extrahiert wurden. Bei dem überkritischen Fluid-Extrakt der Fa. Raps (SFE R) handelte es sich dagegen um einen Totalextrakt, d.h. sämtliche überkritisch extrahierbaren Substanzen aus Majoran waren in diesem Extrakt enthalten. Der auf der Supelcowax-10-Kapillare gaschromatographisch bestimmte Gehalt an schwerer flüchtigen Substanzen war mit 43.2 Peakflächen% damit um ein vielfaches höher als beim Selektivextrakt mit nur 1.0%. Die Lösungsmittlextrakte wiesen mit 14.9 bis 66.8 Peakflächen% ebenfalls hohe Gehalte an schwerer flüchtigen Substanzen auf.

Das aus dem gerebelten Majoran der Fa. Ubena gewonnene Wasserdampfdestillat (ÄÖ U) hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie das kommerzielle ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K). Die Gehalte der genuinen Inhaltsstoffe Z-Sabinenhydrat bzw. Sabinen im Wasserdampfdestillat waren mit 21.2 bzw. 8.8 Peakflächen% jedoch höher als im ätherischen Handelsöl mit jeweils 6.6 Peakflächen%. Das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau wurde einer Trockensäulen-Fraktionierung in zwei Fraktionen (Kapitel 6.3.6) unterzogen (ÄÖ K F1; ÄÖ K F2). Die Methode ist in Kapitel 6.3.6 erläutert. Diese Fraktionierung ermöglichte eine Trennung der unpolaren Verbindungen, v.a. Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (ÄÖ K F1), von den polareren Verbindungen, hier v.a. oxygenierte Monoterpen (ÄÖ K F2). Vorteilhaft wirkte sich die Fraktionierung u.a. auf die Identifizierung von 1,8-Cineol aus, da dieses oxygenierte Monoterpen auf beiden verwendeten Säulen nur schwer vom Monoterpenkohlenwasserstoff β -Phellandren zu trennen war. Außerdem lieferte sie schon vor der Identifizierung der einzelnen Komponenten Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des ätherischen Öls, das danach etwa zur Hälfte aus Terpenkohlenwasserstoffen bestand.

Die Hochdruckextraktion des gerebelten Majorans der Fa. Fuchs (ASE 1) mit Hexan wurde unter den gleichen Bedingungen mehrfach wiederholt. Durch den ersten Extraktionsschritt konnten bereits 93% der gaschromatographisch bestimmbaren Substanzen, im zweiten (ASE 2) die restlichen 7%, isoliert werden (Kapitel 3.3.1.4.2). In der Zusammensetzung unterschied sich ASE 2 von ASE 1 vor allem durch einen signifikant höheren Gehalt an schwerer flüchtigen Substanzen sowie an Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen. Beide Extrakte wiesen hohe Gehalte an Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat auf.

Die Zusammensetzungen der Mikrowellenextrakte (Extrakt MW1; Extrakt MW2) wurden bereits in Kapitel 3.3.1.3 beschrieben und mit dem Pentanextrakt (Extrakt P) verglichen. Im Vergleich zu den übrigen Aromen fällt eine Ähnlichkeit zu dem Selektivextrakt der Fa. Flavex (SFE F) und den Hochdruckextrakten von gerebeltem Majoran der Fa. Fuchs (ASE 1; ASE 2) auf. Die Gehalte an den genuinen Inhaltsstoffen Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat waren signifikant höher als bei den ätherischen Ölen, dem SFE der Fa. Raps und dem Oleoresin der Fa. Kaders.

3.3.4 Sensorische Beurteilung von Majoran und Majoranaromen

Es wurden sensorische Untersuchungen der ätherischen Öle und der Extrakte im Vergleich zu handelsüblichen Gewürzen durchgeführt. Alle sensorischen Prüfungen erfolgten unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen. Vorbereitend hat sich das Testpanel auf die für Majoran entscheidenden Aromabegriffe in einer Einfach beschreibenden Prüfung geeinigt. Die sensorische Beurteilung unter Heranziehung dieser Begriffe erfolgte daraufhin einheitlich für alle Majoranproben. Mit einer Profilprüfung wurde der Geruch bzw. der Geschmack vom Testpanel beurteilt und anschließend gewichtet. Die Ergebnisse der Profilprüfungen sind im Anhang in Tabelle 7.3-2 bis Tabelle 7.3-4 aufgelistet. Die sich aus ihnen nach der Wichtung mit dem entsprechendem Faktor (F) ergebenden Qualitätswerte sind in Tabelle 3.3-8 und Tabelle 3.3-9 zusammengefasst.

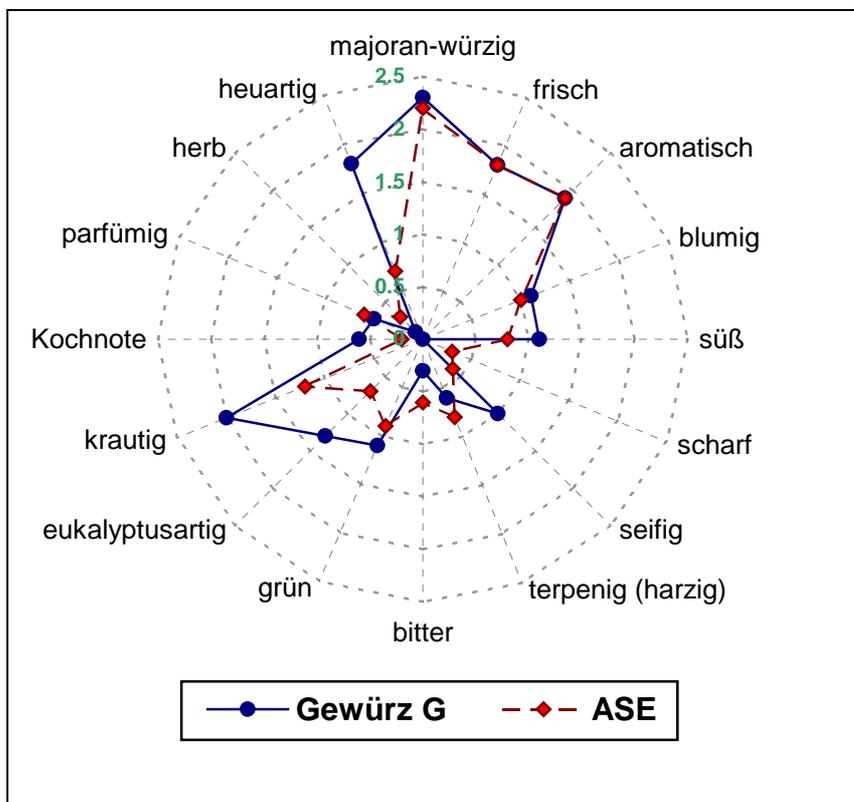


Abbildung 3.3-15 Geschmacksprofile frischen Majorans und eines ASE-Aromas

Das in Abbildung 3.3-15 wiedergegebene Geschmackprofil von frischem Majoran (Gewürz WM) im Vergleich zum Hochdruckextrakt mit Hexan (ASE 1) zeigt die Übereinstimmung der Aromaeindrücke.

Je stärker sich die Profile decken, desto ähnlicher sind sich die Aromen im Geschmack. In diesem Fall deckt sich das Aroma des frischen Gewürzes weitgehendst mit dem Aroma des Extraktes, d.h. man kann diesen statt

frischem Majoran zur Aromatisierung einsetzen. Besonders bei den positiv gewerteten Eindrücken, z. B. frisch oder aromatisch, ist eine Deckungsgleichheit vorteilhaft. Bei den negativ beurteilten Eindrücken, wie z. B. terpenig oder seifig, führt eine niedrigere Wertung wie in diesem Fall zu einem verbessertem Gesamteindruck. Das Geschmacksprofil in dem verwendeten geschmacklich neutralen Wasser ist nicht ohne Einschränkungen auf andere Medien, wie z. B. Lebensmittel übertragbar. Das Aroma kann sich in verschiedenen Medien unterschiedlich ausprägen, daher ist vor einem alternativen Einsatz des Extraktes das Aroma nach Zusatz im Lebensmittel zu überprüfen.

Bei Betrachtung des Geschmackes und Geruches fällt die geringe Anzahl an positiven Aromanoten mit 5 bzw. 4 gegenüber 11 bzw. 10 negativen auf. Dies ist durch die Empfindlichkeit des Majoranaromas erklärbar. Die verschiedenen Gewinnungsmethoden verändern das Aroma in vielfältiger Weise, so daß es umfangreiche Abweichungen vom „typischen“ Aroma geben kann. Dieses drückt sich vor allem in den vielen negativen Aromanoten aus.

Das „typische“ Majoranaroma wird im Geschmack mit der Aromanote majoran-würzig am besten erfaßt, daher wurde ihr vom Testpanel mit dem Faktor 4 auch die höchste Wichtung gegeben. Beim Geruch wurde ihr, wie auch der Aromanote frisch, mit dem Faktor 3 ebenfalls die höchste Wichtung zugeordnet. Das Testpanel vergab bei dieser Geschmacksnote mittlere Qualitätswertungen (um 10), Ausnahmen stellten das SFE-Aroma (SFE F) der Fa. Flavex und der Mikrowellenextrakt (Extrakt MW1) mit erhöhten Wertungen von 12.4 bzw. 12.8 dar. Die schonenden Extraktionsmethoden SFE und Mikrowellenextraktion scheinen somit in geschmacklicher Hinsicht gut zur Extraktion geeignet zu sein.

Bei der Betrachtung des Geruches fiel ein Widerspruch auf. Während bei der Geschmacksnote majoran-würzig das kommerzielle Oleoresin der Fa. Kaders (OR) mit 7.6 dem niedrigsten sowie das ASE-Aroma (ASE 1) mit 8.8 dem zweitniedrigsten Wert hatten, kehrte sich die Wertung beim Geruch um. Neben dem frischen Majorangewürz mit 10.5 wiesen das ASE-Aroma mit 9.3 und das Oleoresin mit 11.4 die höchsten Werte auf. Das Empfinden des Geschmackes unterschied sich somit vom Geruch bei dieser den Gesamteindruck beschreibenden Aromanote.

Der frische Majoran hatte erwartungsgemäß eine um einen Skalenpunkt höhere Wertung bei der Geruchsnote majoran-würzig als die gerebelten Gewürze, deren Werte um 7.5 schwankten. Auch bei den positiven Aromanoten frisch, blumig und aromatisch konnte der frische Majoran die gerebelten Gewürze bei Geschmack und Geruch teilweise deutlich übertreffen.

Die negativen Noten waren sehr unterschiedlich ausgeprägt. Die mit dem Faktor 1 jeweils gleichgewichteten Noten zeigten bei den Aromanoten terpenig, eukalyptusartig, krautig, scharf, parfümig, heuartig und herb auffällige Unterschiede, während die anderen Aromanoten nur geringe Schwankungsbreiten aufwiesen. Die Geschmacks- und Geruchsnote krautig war bei den Gewürzen besonders negativ, während die Note terpenig bei den Extrakten und ätherischen Ölen ausgeprägter war.

Besonders herauszuheben ist mit einem Wert von -2.3 die Geschmacksnote herb von ätherischem Öl, welches aus dem Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz U) durch Wasserdampfdestillation gewonnen wurde (ÄÖ U). Gerade im Vergleich zum Ausgangsgewürz, welches im Vergleich zu den anderen Gewürzen einen ähnlichen Wert von -0.6 erhalten hatte, wird der Unterschied deutlich. Bei der ähnlichen Geschmacksnote bitter wiederholte sich dieses Ergebnis. Im Destillat muß sich demnach das bitter-herbe Aroma verstärkt haben bzw. die Maskierung des Aromas wurde verringert.

Tabelle 3.3-9 Qualitätswerte Geruch von Majoran

	F		
majoran-würzig	3	3	10.5
frisch	3	7.8	7.2
blumig	2	3.4	1.8
aromatisch	2	6.8	5.2
terpenig	-1	-2.4	-1.8
eukalyptusartig	-1	-2.6	-1.2
grün	-1	-1.9	-2.0
krautig	-1	-1.6	-2.5
scharf	-1	-0.7	-0.2
parfümig	-1	-1.4	-0.9
heuartig	-1	-0.8	-1.9
Kochnote	-1	-0.1	-0.5
muffig	-1	-0.8	-0.6
seifig	-1	-0.5	-0.6
Summe positiv		28.5	18.7
Summe negativ		-12.8	-12.2
Qualitätswert (Summe)	0		
			17.1
			16.4
			17.5
			21.6
			23.8
			15.4
			25.6
			27.0
			16.1
			22.9
			6.6
			18.0
			16.1
			10.2
			29.2
			11.4

3.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Majoran und dessen Aromen wiesen in ihrer Zusammensetzungen und ihren sensorischen Eindrücken sehr große Unterschiede auf. In Abbildung 3.3-16 werden die analytisch bestimmten Unterschiede bei der Betrachtung der Inhaltsstoffe, nach ihren Inhaltsstoffgruppen zusammengefaßt, deutlich. In dieser Zusammenfassung sieht man die Unterschiede zwischen ätherischen Ölen und Extrakten besonders deutlich.

Das kommerzielle ätherische Öl (ÄÖ K) und das Wasserdampfdestillat (ÄÖ U) bestanden fast ausschließlich aus Monoterpenkohlenwasserstoffen und oxygenierten Monoterpenen. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe waren nur von untergeordneter Bedeutung. Weiter konnte man sehen, daß die Trockensäulen-Fraktionierung in zwei Fraktionen des kommerziellen ätherischen Öls zu einer vollständigen Trennung der Terpenkohlenwasserstoffe (ÄÖ K F1) von den oxygenierten Terpenen (ÄÖ K F2) führte. Mit der angewendeten Fraktionierung ist damit eine Vortrennung der Inhaltsstoffe möglich, die eine weitere Analyse erleichtert. Bei Majoran ist dieses v.a. bei der Trennung der oxygenierten Monoterpene von den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen und bei der Trennung von 1,8-Cineol von β -Phellandren hilfreich.

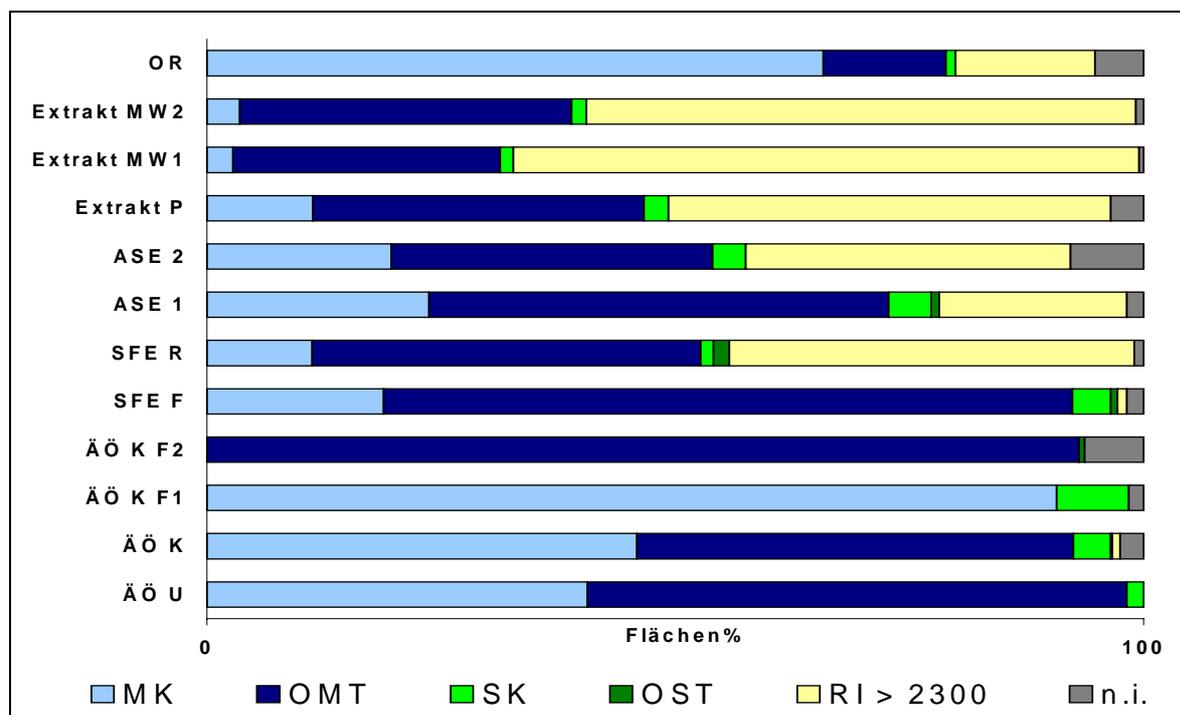


Abbildung 3.3-16 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Majoranaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, RI >2300= Verbindungen mit einem Retentionsindex >23000 auf der Supelcowax-10-Kapillare, n.i. = nicht identifiziert)

Die Extrakte enthielten bedeutende Mengen an schwerer flüchtigen Verbindungen mit Retentionsindices von > 2300 auf der Supelcowax-10-Kapillare (RI > 2300), die hauptsächlich aus freien Fettsäuren, Wachsen und höheren Terpenen bestanden, wobei der Selektivextrakt der Fa. Flavex (SFE F) eine Ausnahme bildete. Er unterschied sich vom anderen kommerziellen überkritischen Fluid-Extrakt der Fa. Raps hauptsächlich im Gehalt an schwerer flüchtigen Verbindungen.

Der Selektivextrakt (SFE F) hatte im Gegensatz dazu einen ebenso hohen Gehalt an Terpenen wie die ätherischen Öle. Die prozentualen Anteile der einzelnen Terpene unterschieden sich jedoch signifikant.

Die analytisch bestimmte Zusammensetzung kann auch zur Erklärung der verschiedenen sensorischen Eindrücke herangezogen werden. Zur Verdeutlichung des Zusammenhanges sind in Tabelle 3.3-10 die sensorischen Eigenschaften der untersuchten Aromen mit den wichtigsten Inhaltsstoffen in Zusammenhang gebracht. Die Gehalte der genuinen Inhaltsstoffen Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat wurden dem Gehalt an Terpinen-4-ol gegenübergestellt. Da die genaue Zusammensetzung des frischen Majorans nicht bekannt war, wurden beim frischen Majoran ergänzend Literaturwerte [FISCHER et al. 1988] angegeben. Es fiel beim Geruch ein Zusammenhang zwischen den Verhältnissen an Z-Sabinenhydratacetat zu Z-Sabinenhydrat bzw. Z-Sabinenhydrat zu Terpinen-4-ol und der sensorischen Wertung auf. Ein zum Z-Sabinenhydrat relativ hoher Gehalt an Terpinen-4-ol und ein relativ niedriger an Z-Sabinenhydratacetat ging mit einer schlechteren Wertung einher. Der Mikrowellenextrakt (Extrakt MW1) hatte z. B. mit dem geringsten Gehalt an Terpinen-4-ol auch den mit -7.5 geringsten negativen Qualitätswert.

Tabelle 3.3-10 Qualitätswerte und Inhaltsstoffe Majoran im Vergleich

	Qualitätswert	Qualitätswert positive Eindrücke	Qualitätswert negative Eindrücke	Qualitätswert	Qualitätswert positive Eindrücke	Qualitätswert negative Eindrücke	Verhältnis Z-Sabinenhydratacetat zu Z-Sabinenhydrat	Verhältnis Z-Sabinenhydrat zu Terpinen-4-ol
Zubereitungsform	Geschmack			Geruch			Analytik	
frischer Majoran (Gewürz WM)	11.3	20.6	-9.3	15.7	28.5	-12.8	1:1-1:2 ¹	>35:1 ¹
Extrakt Mikrowelle (Extrakt MW1)	15.1	23.1	-8.0	8.6	16.1	-7.5	1:4	18:1
Extrakt ASE (ASE 1)	13.1	19.8	-6.7	13.1	22.9	-9.8	1:5	6:1
Extrakt SFE (SFE F)	5.5	23.5	-18.0	10.5	27.0	-16.5	1:1.5	6:1
ätherisches Öl (ÄÖ K)	5.2	21.3	-16.1	8.7	23.8	-15.1	1:23	1:4
Pentanextrakt (Extrakt P)	13.1	16.5	-3.4	9.8	18.0	-8.2	1:4	1:1
Oleoresin (OR)	5.3	17.5	-12.2	12.7	29.2	-16.5	1:10	1:1

Die genuinen Majoraninhaltsstoffe Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat [FISCHER et al. 1987, 1988] sind zusammen nur in den selbst hergestellten Extrakten (ASE, Extrakt P, Extrakt M), dem SFE der Fa. Flavex (SFE F) sowie in geringer Konzentration in dem kommerziellen ätherischen Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) enthalten. Im Wasserdampfdestillat des gerebelten Majorans der Fa. Ubena (ÄÖ U), im SFE der Fa. Raps (SFE R) sowie im kommerziellen Oleoresin der Fa. Kaders (OR) konnte kein Z-Sabinenhydratacetat nachgewiesen werden.

Die Extrakte mußten vor der gaschromatographischen Analyse zur Konzentrierung von einem Teil ihres Lösungsmittels destillativ befreit werden, so daß Verluste an leicht flüchtigen Terpenen nicht ausgeschlossen werden können.

¹ Literaturwerte [Fischer et al. 1988]

Die sensorischen Prüfungen wurden mit lösungsmittelfreien Extrakten durchgeführt, d.h. das Pentan in den selbst hergestellten Extrakten wurde destillativ komplett entfernt, wodurch ein höherer Verlust an Monoterpenkohlenwasserstoffen auftrat.

Diese destillativen Verluste an leicht flüchtigen Verbindungen spielen bei der ASE des Majorangewürzes die größte Rolle, da Hexan als Extraktionsmittel verwendet wurde. Durch destillative Entfernung des bei 69°C siedenden Hexans traten deutlich größere Verluste an leicht flüchtigen Terpenen auf als beim für die Lösungsmittelextraktion sonst verwendeten Pentan mit einem Siedepunkt von 36°C. Man kann deshalb davon ausgehen, daß die für die sensorischen Prüfungen notwendigen Aufarbeitungen der Extrakte zu einer gewissen Verschiebung des Inhaltsstoffspektrums führten, und zwar verstärkt zu den schwerer flüchtigen Verbindungen. Die gaschromatographisch ermittelten Gehalte sind daher bei den selbst hergestellten Lösungsmittelextrakten entsprechend zu korrigieren.

Dagegen mußten die kommerziellen Extrakte und ätherischen Öle nicht vom Lösungsmittel befreit werden, was die Diskussion der Zusammensetzung in Verbindung mit der Sensorik erleichterte. Bei der ASE kam noch ein weiterer wichtiger Punkt hinzu. Unter hohem Druck und hoher Temperatur werden mit Hexan u.a. auch große Mengen an Fett, Wachsen und schwer löslichen polaren Substanzen extrahiert, die nach Entspannung des Lösungsmittels und Absenkung der Temperatur wieder ausfallen. Der Bodensatz mit den ungelösten Inhaltsstoffen wurden abgetrennt, so daß nur in kaltem Hexan gelöste Verbindungen der weiteren Analyse zugeführt wurden.

Der so gewonnene Hochdruckextrakt enthielt die genuinen Inhaltsstoffe Sabinen, Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat mit Gehalten von 6.2, 28.1 bzw. 5.1 Peakflächen% in vergleichsweise hohen Anteilen. Diese Extraktion erwies sich gegenüber der Wasserdampfdestillation damit als schonender. Das ASE-Aroma wies sehr hohe Qualitätswerte für den Geschmack und den Geruch auf. Bei Aufteilung in positive und negative Eindrücke stellte sich heraus, daß dieses v.a. durch niedrigere negative Wertungen begründet waren. Innerhalb der negativen Noten fielen vor allem die terpenige sowie die seifige Note im Geschmacks- und im Geruchsprofil sehr niedrig aus. Die terpenige Note wird u.a. durch leicht flüchtige Monoterpenkohlenwasserstoffe wie z. B. α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren hervorgerufen. Das kommerzielle Oleoresin hatte mit dem höchsten Gehalt an diesen Verbindungen bei einem Wert von -2.7 beim Geruch auch eine der negativsten Wertungen erhalten. Die seifige Note wird u.a. durch freie Fettsäuren verursacht. Die Gehalte an α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren waren im ASE ebenso wie in den selbst hergestellten Lösungsmittelextrakten aufgrund der Aufarbeitung gering.

Die untersuchten kommerziellen Extrakte, v.a. der durch SFE gewonnene Totalextrakt, enthielten dagegen auch in Hexan unlösliche bzw. schwer lösliche Substanzen, wie z. B. Wachse, Fettsäuren und polare schwer flüchtige Verbindungen, die negative Geschmacks- und Geruchseindrücke hervorrufen können.

Beim SFE der Fa. Raps kam noch eine weitere Besonderheit hinzu. Dieser Extrakt wies einen sehr hohen Gehalt an Terpinen-4-ol auf. Terpinen-4-ol, eine Verbindung, die v.a. bei der Umlagerung von Z-Sabinenhydrat entsteht, war genuin nur bis zu 3% in Extrakten von Gartenmajoran nachweisbar [NITZ et al. 1992]. Die Existenz eines Terpinen-4-ol-Typs, den z. B. OBERDIECK [1983] beschrieben hatte, wurde von NITZ et al. [1992] bestritten. Der dominierende Gehalt von Terpinen-4-ol mit 25.1 Peakflächen% des SFE der Fa. Raps dürfte demnach nicht auf ein besonderes Ausgangsmaterial, sondern auf die Gewinnungsmethode zurückzuführen sein. Bei der großtechnischen Gewinnung dieses Extraktes scheint es zu einer fast vollständigen Umlagerung des Z-Sabinenhydrats gekommen zu sein. Sabinen und Z-Sabinenhydratacetat konnten in diesem Extrakt nicht nachgewiesen werden. Dagegen waren die Umlagerungs- und Abbauprodukte α -Terpinen und γ -Terpinen [FISCHER et al. 1988] mit 2.5 bzw. 3.1 Peakflächen% in höheren Konzentrationen enthalten.

Im Gegensatz dazu konnte das SFE-Aroma der Fa. Flavex bessere sensorische Wertungen erzielen. Der überkritische Fluid-Extrakt (SFE F) fiel durch die höchste positive Wertung beim Geschmack auf. Dieser Vorteil wurde jedoch durch die verstärkt negative Wertung im Geschmack fast wieder ausgeglichen. Beides ist durch den höchsten Gehalt an oxygenierten Monoterpenen erklärbar. Die oxygenierten Verbindungen tragen stärker als die Kohlenwasserstoffe zum Aroma bei, so daß es leichter zu einer Überdosierung bei der Aromatisierung von Lebensmitteln kommen kann.

Der im Vergleich zu den übrigen Aromen ungewöhnlich hohe Gehalt an den Monoterpenkohlenwasserstoffen α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren im kommerziellen Oleoresin (OR) kann nicht erklärt werden, da bei den kommerziellen Aromen keine Angaben über das Ausgangsmaterial oder weitere Bearbeitungsschritte verfügbar waren.

3.4 Thymian



Abbildung 3.4-1 Thymian (*Thymus vulgaris*)

Thymus vulgaris L.; dt. Thymian, Gartenthymian, Echter Quendel; engl. Thyme, Common Thyme, Garden Thyme; frz. Thym, Thym de Jardins; ital. Timo Comune; spa. Tomillo.

FEMA-Nr. 3063¹

Familie: *Lamiaceae*, Lippenblütler

Vorkommen, Verbreitung: Thymian stammt aus dem Mittelmeergebiet, wird heute aber auch in Nord- und Mitteleuropa angebaut,

speziell in Österreich, Italien, Ungarn, Rußland, Bulgarien, Spanien, Portugal, Frankreich, England, Deutschland, auf dem Balkan, in Marokko und Nordamerika [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Beschreibung: Der bis zu 40 cm hohe Halbstrauch ist in nördlichen Regionen meist einjährig. Die Blätter sind bei einer Länge von 6 bis 12 mm und einer Breite von 2 mm linear bis elliptisch, oben meist kahl, unten dichtfilzig und kurz gestielt. Die Blüten sind lila bis rosa, mit einer ausgerandeten Oberlippe und einer dreizipfeligen Unterlippe, blattachselständig und in einem ährigen Blütenstand angeordnet. Die eiförmigen Nüßchen sind abgeflacht und hell bis dunkelbraun gefärbt. Die Blütezeit reicht von Mai bis Oktober [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Anbau: Thymian wird nur selten feldmäßig angebaut. Gut geeignet sind leichte, kalkhaltige Böden. Die Aussaat erfolgt meist im April in ein Saatbeet, so daß im Mai oder Juni ausgepflanzt werden kann. Kurz vor der Blüte erfolgt die Ernte [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; ROTH, KORMANN 1996].

Verwendung: In der Lebensmittelindustrie und der Küche wird Thymian zum Würzen von Fleisch und Fleischwaren, Fisch, Meerestieren, Pilzen, Hülsenfrüchten, Salaten, Bratkartoffeln, Kartoffelsuppen, Saucen, Gemüse, Wild, Geflügel, Essig, Pasteten, eingemachten Gurken, Leberknödeln und fetten Speisen sowie zur Aromatisierung von Likör verwendet. In der Medizin und Pharmazie wird Thymian als Expectorans und Stomachikum, bei akuter Bronchitis, Laryngitis, Anorexie, Dyspepsie und chronischer Gastritis sowie äußerlich bei Umschlägen und Bädern sowie in Mundspül- und Gurgelmitteln eingesetzt. Als Gewürz werden die frischen oder getrockneten Blätter und Blüten sowie das Kraut grob gestückelt, gerebelt oder gemahlen verwendet [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

¹ Veröffentlicht in der GRAS (generally recognized as safety)-Liste der Flavor and Extract Manufacturers' Association (FEMA) in den USA [ROTH, KORMANN 1996]

Inhaltsstoffe: Deutscher Thymian enthält im Kraut 0.4 bis 3.4% ätherisches Öl, in französischem Thymian werden Ölgehalte von 1.8 bis zu 6.5% gefunden. Weitere wichtige Inhaltsstoffe sind Gerbstoffe, Bitterstoffe, Harze und Saponine [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

3.4.1 Extraktion des Thymians

Das gerebelte Gewürz Thymian der Fa. Fuchs wurde mit Hexan unter Hochdruck (ASE) extrahiert. Die Bedingungen sind Kapitel 6.2.4 zu entnehmen. Die Methode ist beim Majoran in Kapitel 3.3.1.4 näher beschrieben. Von den kommerziellen Gewürzen der Firmen Ubena und Fuchs wurden außerdem Wasserdampfdestillate hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung weitgehend dem ätherischen Handelsölen vom Thymoltyp entsprachen, so daß auf eine spezielle Diskussion der Wasserdampfdestillate verzichtet werden konnte. Weitere Extraktionen wurden nicht durchgeführt, da ausreichend kommerzielle Aromen zur Verfügung standen.

3.4.2 Analytik des Thymians

Die ätherischen Öle und die Thymianextrakte wurden dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch analysiert. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch gaschromatographische und GC-MS-Analyse sowie durch Vergleich der Retentionsindices mit Referenzsubstanzen. Einige ätherische Öle und Extrakte wurden zusätzlich mittels ^{13}C -NMR, SFC-MS und HPLC untersucht. Nachfolgend wird die überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS) und die Gaschromatographie (GC) näher erläutert. Weitere Erläuterungen zur GC befinden sich in Kapitel 3.3.2.2 und Kapitel 3.8.2.1, zur SFC-MS in Kapitel 3.6.2.1. Die Dünnschichtchromatographie ist im Kapitel 3.3.2.1, die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie in Kapitel 3.6.2.2 und Kapitel 3.8.2.2 und die HPLC in Kapitel 3.6.2.3 näher beschrieben.

3.4.2.1 Überkritische Fluid-Chromatographie (SFC)

Die Chromatographie mit fluiden mobilen Phasen erwies sich mit der aus der Gaschromatographie übernommenen Kapillarsäulenteknologie anfänglich als schwierig. Durch die Einführung eines Gerätes mit gepackten HPLC-Säulen erhielt sie jedoch einen neuen Impuls, da jetzt erstmalig neben dem klassischen Flammenionisationsdetektor (FID) auch ein Photodiodenarray-Detektor eingesetzt werden konnte [ENGELHARDT 1993]. Bei der Extraktion und Bestimmung von Curcumin und dessen Derivaten aus getrockneten Rhizomen von *Curcuma longa* wurden mit einem gekoppeltem System aus einer überkritischen Fluid Extraktion (SFE) und einer SFC vergleichbare Ergebnisse wie bei einer klassischen Extraktion mit anschließender HPLC-Bestimmung erzielt [SANAGI et al. 1993].

3.4.2.1.1 Überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS)

Verbesserte Kapillarsäulen, neue Restriktoren und vor allem neue Interfaces haben vor ca. 17 Jahren die Kopplung der SFC mit einem Massenspektrometer ermöglicht [SMITH et al. 1982] und so in den meisten Fällen die Identifizierung der getrennten Verbindungen ermöglicht. Im Vergleich zur SFC mit einem Flammenionisationsdetektor ist die Trennleistung eines SFC-Systems gekoppelt mit einem Massenspektrometer verringert. Der Grund ist das zur Kopplung mit dem Massenspektrometer notwendige Interface [KALINOSKI et al. 1987; HUANG et al. 1988 I; HUANG et al. 1988 II; KALINOSKI, HARGISS 1989; MURUGAVERL et al. 1993] in dem u.a. Kondensatbildungen durch den Phasenübergang entstehen. Ein weiteres Problem der SFC-MS entsteht bei der Detektion gering konzentrierter Komponenten in den Proben, da der ständige Kohlendioxid-Strom zusätzlich in das Massenspektrometer gelangt und somit die Empfindlichkeit herabsetzt. In den letzten Jahren jedoch ist die Entwicklung von SFC-MS-Kopplungen weiter fortgeschritten. Neue Interfaces wurden für die Analytik von Pestiziden, Kunststoff-Additiven und Polyaromatischen Kohlenwasserstoffen [KALINOSKI et al. 1987; HUANG et al. 1988 I; HUANG et al. 1988 II; KALINOSKI, HARGISS 1989; JABLONSKA, HANSEN 1993; MERTENS et al. 1996] sowie für Biomoleküle [KALINOSKI, HARGISS 1989] entwickelt. Eine Untersuchung von Gewürzextrakten mit dieser Analysemethode wurde jedoch in der zur Verfügung stehenden Literatur nicht beschrieben.

Bei den eigenen Untersuchungen wurde ein spezielles, neu entwickeltes Interface der Fa. Mplus eingesetzt. Dieses Interface ist schematisch in Abbildung 3.4-2 wiedergegeben. Das besondere an diesem Interface ist die sehr genau temperierbare Transferline mit einer maximalen Temperaturabweichung von $\pm 1^\circ\text{C}$ auf ihrer ganzen Länge. Dieses wird durch eine spezielle Heizflüssigkeit erreicht. Durch diese stabile Temperatur bleibt das Kohlendioxid bis zum Restriktor im überkritischen Zustand. Die früher aufgetretenen Probleme, die durch Kondensation der Analyten im Interface entstanden sind, entfallen dadurch.

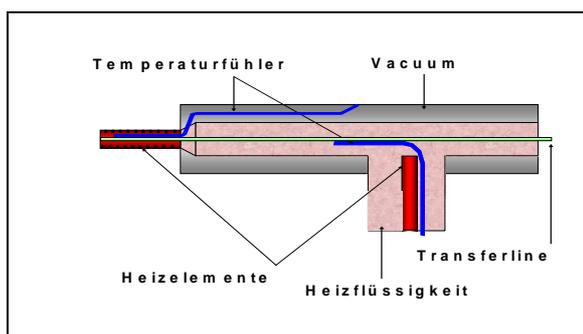


Abbildung 3.4-2 Schema des SFC-MS-Interfaces

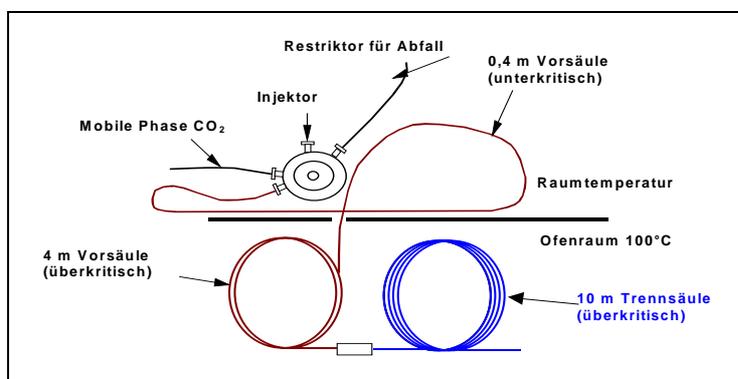


Abbildung 3.4-3 Schema der Vorsäulenkonstruktion

3.4.2.1.2 Neue Vorsäulentechnik

Die geringe Injektionsmenge, welche die Überkritische Fluid-Chromatographie (SFC) bei Verwendung von Kapillarsäulen zulässt, stellte ein Problem bei der massenspektrometrischen Identifizierung dar [BLUM, KUBECZKA 1995].

Eine Verbesserung ließ sich durch Einbau einer Vorsäule (retention gap) erreichen. Durch deren Einsatz konnte die Aufgabemenge der Probe auf die Trennsäule gesteigert werden, da das Lösungsmittel mit dieser Methode besser von den zu trennenden Komponenten abgetrennt und die massenspektrometrische Identifizierung erleichtert werden konnte. Die Bedingungen der SFC sind in Kapitel 6.3.3 zusammengefaßt. In Abbildung 3.4-3 ist die angewandte Vorsäulenkonstruktion wiedergegeben.

Lösungsmittel werden in dem sich auf Raumtemperatur befindlichen Teil der Vorsäule (unterkritisch) besser von den Analyten getrennt. Die Vorsäule wirkt als Retentionsfalle, d.h. das flüchtigere Lösungsmittel gelangt leichter durch die unbelegte Vorsäule, während die Analyten im unterkritischen Bereich der Vorsäule stärker zurückgehalten und damit vor Eintritt in die analytische Säule konzentriert werden.

Beispielhaft sind die Auswirkungen der neuen Vorsäulentechnik an einem durch SFE gewonnenen kommerziellen Selektivextrakt von Thymian (Fa. Flavex) dargestellt. Die Abtrennung des Hexans von den Bestandteilen des Extraktes wird beim Vergleich

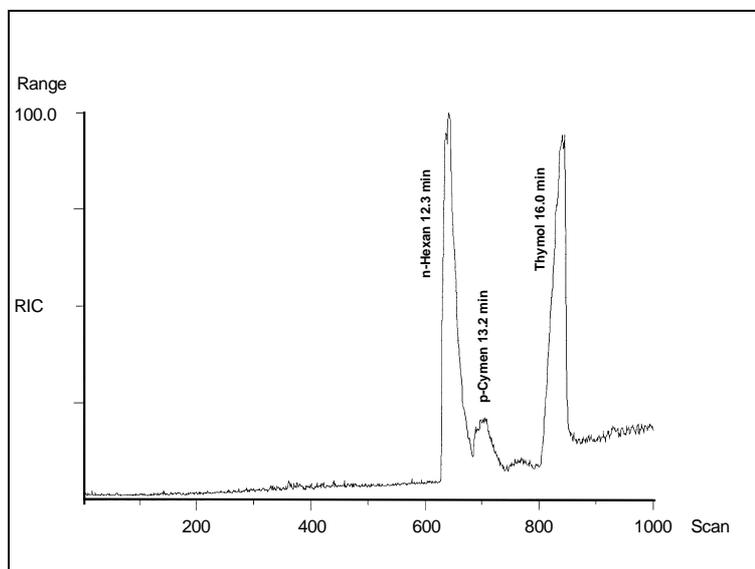


Abbildung 3.4-4 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (ohne Vorsäulentechnik)

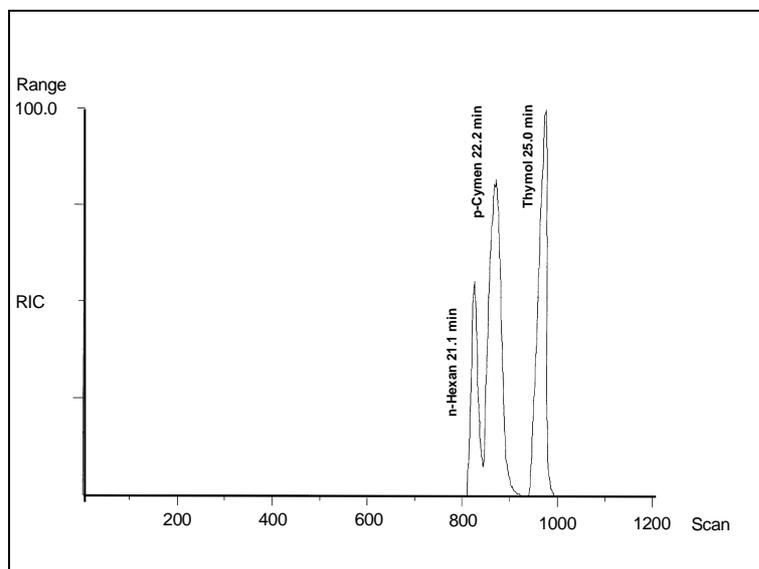


Abbildung 3.4-5 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (mit Vorsäulentechnik)

der Chromatogramme mit und ohne Vorsäulentechnik in Abbildung 3.4-4 und Abbildung 3.4-5 deutlich. Durch den verkleinerten Hexanpeak ließ sich p-Cymen bei Verwendung der Vorsäulentechnik wesentlich besser abtrennen. Dieses wird auch beim Vergleich der Massenspektren in Abbildung 3.4-6 und Abbildung 3.4-7 deutlich. Bei Verwendung der Vorsäule erhält man ein Massenspektrum, welches praktisch frei von störenden Massenfragmenten ist.

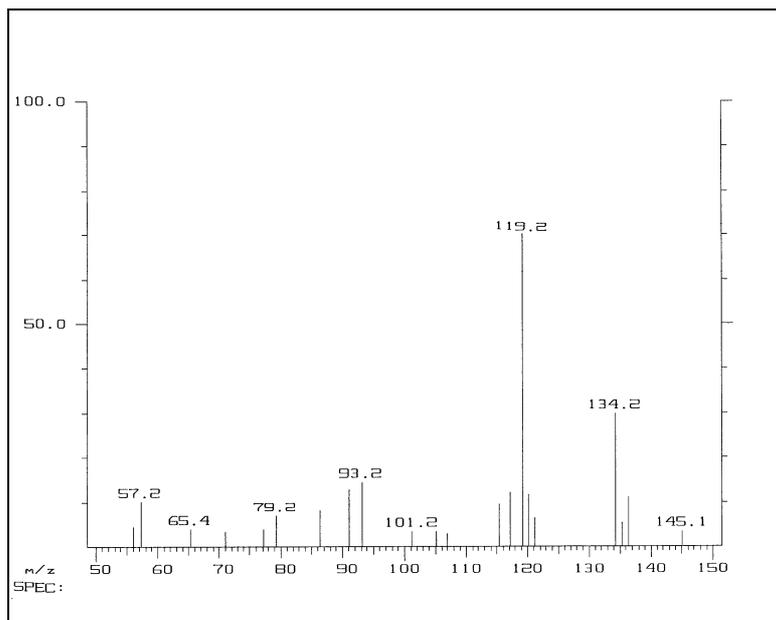


Abbildung 3.4-6 SFC-MS-Spektrum von p-Cymen (ohne Vorsäulentechnik)

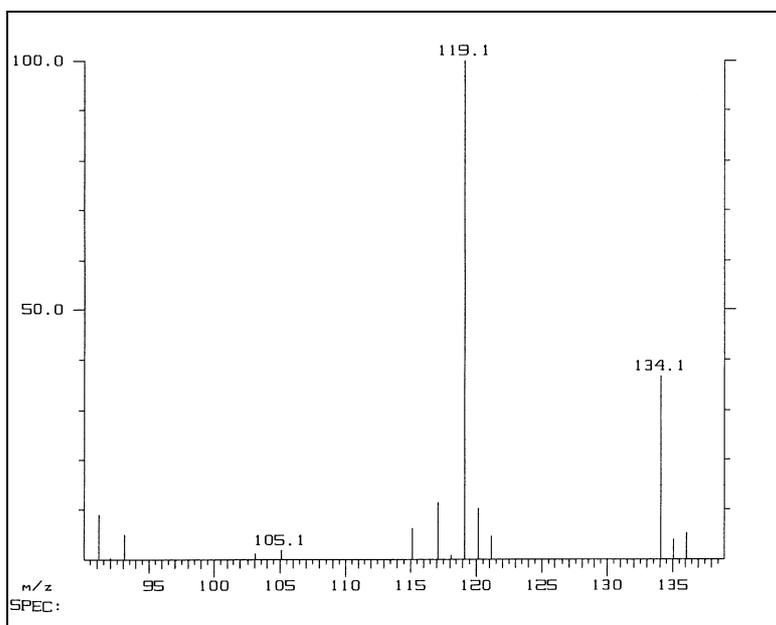


Abbildung 3.4-7 SFC-MS-Spektrum von p-Cymen (mit Vorsäulentechnik)

3.4.2.1.3 Anwendung

Die verbesserte Trennleistung des verwendeten SFC-MS-Systems geht aus den Chromatogrammen der Abbildung 3.4-8 bzw. Abbildung 3.4-9 hervor. Das Chromatogramm des kommerziellen Thymianselktivextraktes (Fa. Flavex) wurde als normales bzw. als rechnerisch bereinigtes (enhanced) Totalionenstromchromatogramm wiedergegeben. Durch die rechnerische Korrektur des Totalionenstromchromatogramms wurde deutlich, daß sich unter den breiten Peaks von p-Cymen und Thymol weitere Verbindungen befanden.

Höhermolekulare Verbindungen wie Diterpene und Wachse wurden im Extrakt ebenso wie die leichter flüchtigen Verbindungen des ätherischen Öles nachgewiesen. Die Monoterpenkohlenwasserstoffe ließen sich komplett und die oxygenierten Monoterpene weitgehend von den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen abtrennen.

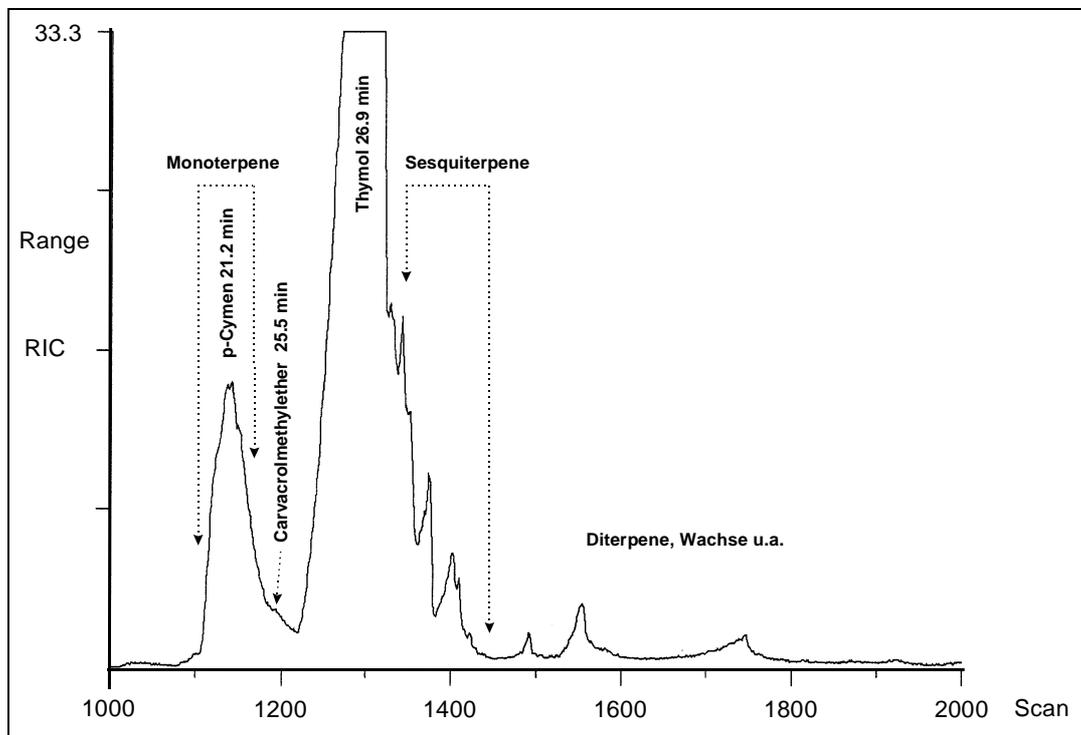


Abbildung 3.4-8 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (Fa. Flavex;)

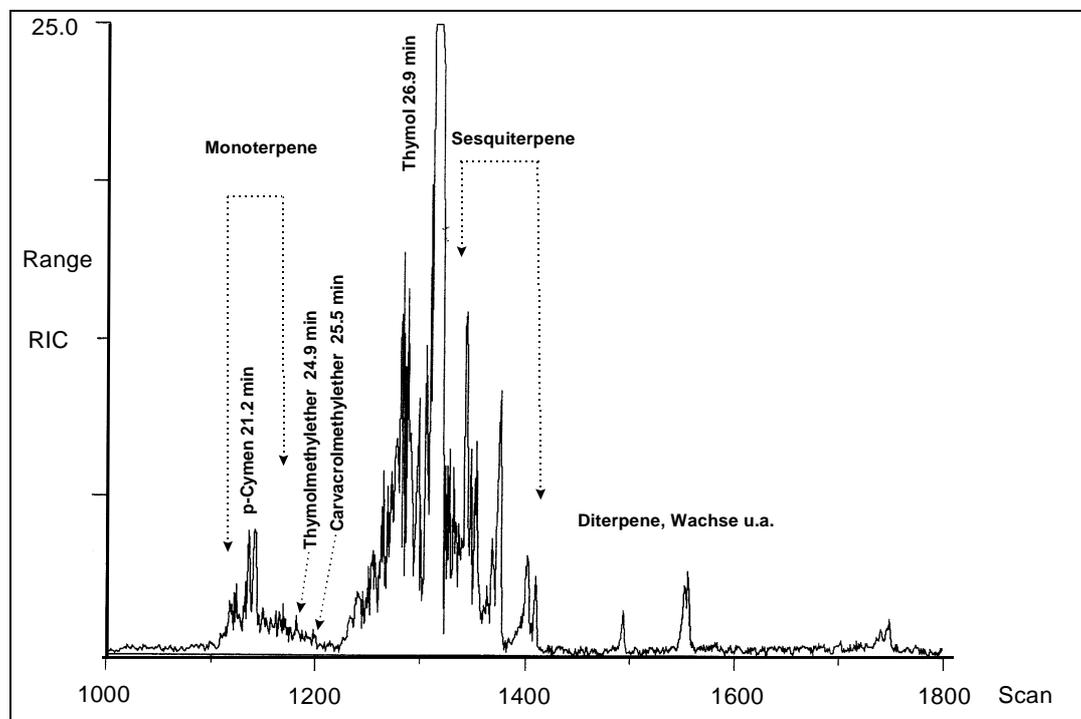


Abbildung 3.4-9 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (Fa. Flavex; enhanced)

3.4.2.2 Gaschromatographische Analyse von Thymianaroma

Bei den aromaaktiven Substanzen des Thymians handelte es sich zum überwiegenden Teil um flüchtige Verbindungen, so daß die Zusammensetzung des Aromas von Thymian auf gaschromatographischem Wege bestimmt werden konnte. Zum Einsatz kam eine polare Supelcowax-10-Kapillare sowie ergänzend eine unpolare DB-1-Kapillare. Beispielhaft ist ein Chromatogramm, welches mit der Supelcowax-10-Kapillare gewonnen wurde, in Abbildung 3.4-10 wiedergegeben. Die Zuordnungen der Peaknummern sind Tabelle 3.4-2 zu entnehmen. Die Trennparameter sind in Kapitel 6.3.1 aufgeführt.

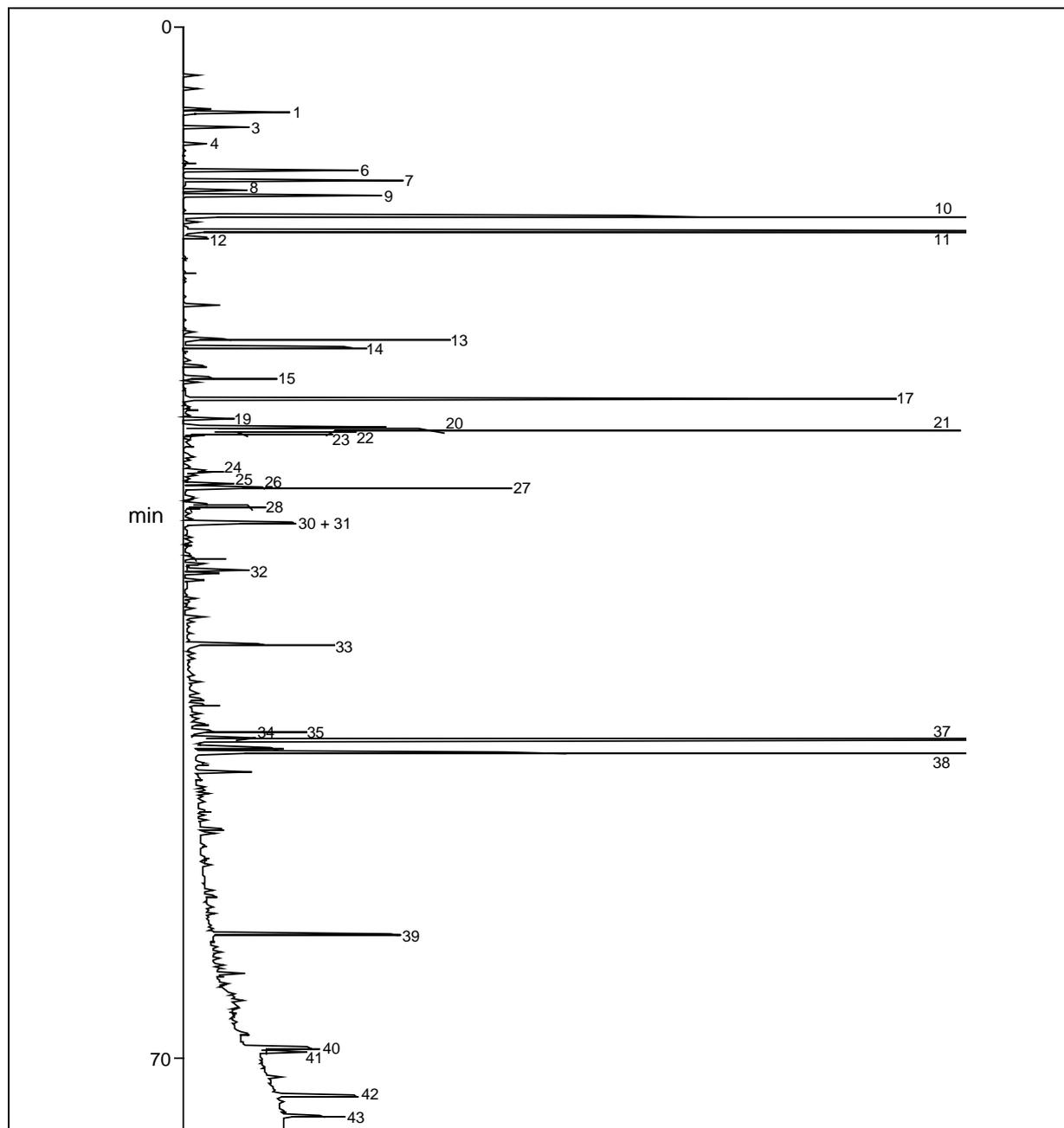


Abbildung 3.4-10 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Thymian
(Fa. Flavex; Supelcowax-10-Kapillare)

3.4.3 Beurteilung von Thymianaromen

Die kommerziell erworbenen und die selbst hergestellten Aromen von Thymian wurden hauptsächlich gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die Aromaextrakte und -öle wurden anschließend vergleichend mit kommerziellen Gewürzen sensorisch beurteilt. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 3.4.4 wiedergegeben. In Tabelle 3.4-1 sind die untersuchten Gewürze und Aromen mit deren Abkürzungen zusammengefaßt. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Bestimmung der Inhaltsstoffe sind in Tabelle 3.4-2 aufgeführt.

Tabelle 3.4-1 Die untersuchten Proben von Thymian

Gewürz WM	frischer Thymian, Wochenmarkt
Gewürz F	gerebelter Thymian, Fa. Fuchs
Gewürz U	gerebelter Thymian, Fa. Ubena
ÄÖ R	kommerzielles ätherisches Öl Thymian, Fa. Regenbogen
ÄÖ TT	kommerzielles ätherisches Öl Thymian Typ Thymol, Fa. AOC
ÄÖ TL	kommerzielles ätherisches Öl Thymian Typ Linalool, Fa. AOC
ÄÖ TG	kommerzielles ätherisches Öl Thymian Typ Geraniol, Fa. AOC
ÄÖ Z	kommerzielles ätherisches Öl Thymian <i>T. zygis</i> , Fa. Spinnrad
ÄÖ S	kommerzielles ätherisches Öl Thymian <i>T. satureioides</i> , Fa. AOC
SFE S	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Thymian, Fa. Flavex
SFE T	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt von Thymian, Fa. Flavex
ASE	ASE mit Hexan von Gewürz F ¹
OR	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) von Thymian, Fa. Kaders

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Der für Lebensmittel verwendete Gartenthymian (*Thymus vulgaris*) erhält sein Aroma hauptsächlich durch den Gehalt an dem geruchs- und geschmacksintensiven Thymol [CLARK 1995]. Zu diesem Typus gehörten die kommerziellen ätherischen Öle der Fa. Regenbogen (ÄÖ R) mit einem Thymolgehalt von 21.8 Peakflächen% und der Fa. AOC (ÄÖ TT) mit einem Gehalt von 31.7 Peakflächen% sowie die beiden überkritischen Kohlendioxidextrakte der Fa. Flavex (SFE S; SFE T) mit Gehalten von 56.4 bzw. 37.5 Peakflächen%. Der mit Hexan hergestellte Hochdruckextrakt von gerebeltem Thymian der Fa. Fuchs (ASE) war mit einem Thymolgehalt von 12.7 Peakflächen% ebenfalls diesem Typus zuzuordnen. Bei der Zusammensetzung dieser Aromen erkennt man, daß ein hoher Thymolgehalt mit einem hohen Gehalt an p-Cymen korrelierte. Carvacrol trat jeweils in Gehalten von 1.8 bis 6.2 Peakflächen% in diesen Aromen auf. Alle drei Verbindungen weisen das gleiche aromatische Grundgerüst auf.

Die ätherischen Öle der Fa. AOC mit den Typ-Bezeichnungen Linalool (ÄÖ TL) bzw. Geraniol (ÄÖ TG) wiesen entsprechend ihrer Bezeichnung hohe Gehalte an Linalool mit 83.7 Peakflächen% bzw. Geranylacetat mit 50.9 sowie Geraniol mit 29.9 Peakflächen% auf. Die Gehalte an Thymol, p-Cymen und Carvacrol waren dagegen zu vernachlässigen.

¹ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

Den beschriebenen Aromen, die aus *Thymus vulgaris* gewonnen wurden, wurden die ätherischen Öle von zwei andere Arten derselben Gattung gegenübergestellt. Das ätherische Öl von *Thymus zygis* (ÄÖ Z; Fa. Spinnrad) hatte im Vergleich zum Thymol-Typ des *Thymus vulgaris* mit 42.9 Peakflächen% p-Cymen einen ähnlich hohen Gehalt, aber mit 7.7 bzw. 0.2 Peakflächen% nur relativ geringe Gehalte an Thymol und Carvacrol. Eine Besonderheit waren vergleichsweise sehr hohen Gehalte an α -Pinen, Limonen und Myrcen mit 13.7, 12.8 und 8.1 Peakflächen%. Das ätherische Öl aus *Thymus satureioides* (ÄÖ S; Fa. AOC) hatte als Hauptkomponenten α -Terpineol mit 22.1, Borneol mit 16.3 und Camphen mit 10.7 Peakflächen% und damit eine signifikant andere Zusammensetzung als alle übrigen Aromen.

Das Oleoresin der Fa. Kaders (OR) dagegen entsprach in seiner Zusammensetzung eher einem Mischtyp mit 26.8 Peakflächen% Thymol, 14.9 Peakflächen% Linalool und 14.2 Peakflächen% Borneol. Der Borneolgehalt war damit im Vergleich mit den anderen Extrakten und ätherischen Ölen so hoch wie beim ätherischen Öl des *Thymian satureioides* der Fa. AOC, die Gehalte an Thymol und Linalool lagen dagegen um ein Vielfaches höher.

Der Gehalt an schwerer flüchtigen Verbindungen war in den Extrakten unterschiedlich hoch. Im mit Hexan gewonnenen Hochdruckextrakt (ASE) konnten 60.8 Peakflächen% im Bereich $RI_{sw} < 2300$ nachgewiesen werden. Eindeutig identifiziert wurden in diesem Bereich nur Palmitin- und Stearinsäure mit jeweils 0.4 Peakflächen%. Bei den übrige schwerer flüchtigen Verbindungen dürfte es sich aufgrund der Massenspektren weitgehend um Wachse gehandelt haben. Das Oleoresin (OR) wies mit 14.2 Peakflächen% ebenfalls einen relativ hohen Gehalt an schwerer flüchtigen Verbindungen auf.

Die überkritischen Kohlendioxidextrakte stellten eine Besonderheit dar. Das von TERNES, SCHWARZ [1995] und SCHWARZ et al. [1996] in Gartenthymian nachgewiesene oxygenierte Monoterpen p-Cymen-2,3-diol mit seinen starken antioxidativen Eigenschaften konnte mit 0.8 Peakflächen% im Selektivextrakt (SFE S) bzw. 0.6 Peakflächen% im Totalextrakt (SFE T) zusätzlich nachgewiesen und massenspektrometrisch identifiziert werden. Diese instabile Verbindung wurde bisher nur von diesen Autoren in Thymian beschrieben.

Weiterhin wurde in den in dieser Arbeit untersuchten Extrakten ein Thymolisomer, ein Diterpenkohlenwasserstoff sowie ein oxygeniertes Diterpen massenspektrometrisch nachgewiesen. Die genaue Struktur dieses Isomers, des Diterpenkohlenwasserstoffs sowie des oxygenierten Diterpens wurden nicht ermittelt.

Die Zusammensetzungen der beiden SFE-Extrakte (SFE S; SFE T) unterschieden sich v.a. im Verhältnis der Hauptkomponenten p-Cymen und Thymol zueinander. Der Selektivextrakt (SFE S) wies mit einem Thymol/p-Cymen-Verhältnis von 4:1 auch den deutlich höheren Thymolgehalt auf, während die Summe der Gehalte der Verbindungen mit einem p-Cymen-Grundgerüst beim Totalextrakt (SFE T) mit 71.5 Peakflächen% ähnlich dem Selektivextrakt mit 77.1 Peakflächen% war. Die übrigen Mono- bzw. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe spielten in beiden Extrakten nur eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 3.4-2 Zusammensetzung der Thymianaromen

Nr.	Substanz	RI _{SW} ¹	RI _{DB-1} ²	ÄÖ R	ÄÖ TT	ÄÖ TL	ÄÖ TG	ÄÖ Z	ÄÖ S	SFE S	SFE T	ASE	OR
1	α-Pinen	1021	956	2.2	1.4	0.2	0.5	13.7	5.7	0.3	0.7	2.2	n.n. ³
2	α-Thujen	1025	946	0.4	1.5	0.3	n.n.	n.n.	0.9	0.1	n.n.	n.n.	n.n.
3	Camphen	1059	967	1.8	0.8	0.3	0.8	n.n.	10.7	0.2	0.5	0.1	n.n.
4	β-Pinen	1109	1002	0.4	n.n.	n.n.	n.n.	2.2	1.3	0.1	0.1	1.0	n.n.
5	Sabinen	1125	998	n.n.	1.8	n.n.							
6	Myrcen	1164	1008	0.8	n.n.	n.n.	n.n.	8.1	n.n.	0.5	0.5	0.2	n.n.
7	α-Terpinen	1180	1034	1.2	2.0	0.6	0.4	n.n.	0.6	0.6	0.7	n.n.	n.n.
8	Limonen	1200	1045	2.4	2.1	n.n.	0.3	12.8	0.5	0.2	0.3	n.n.	1.2
9	1,8-Cineol	1209	1045	2.4	1.6	n.n.	0.2	9.9	0.3	0.6	0.9	1.2	1.3
10	γ-Terpinen	1245	1074	3.0	14.3	1.8	0.4	n.n.	1.2	3.4	1.4	0.2	n.n.
11	p-Cymen	1270	1036	40.7	32.9	1.8	0.5	42.9	5.2	14.7	30.5	3.3	4.5
12	Terpinolen	1282	1104	1.9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.1	n.n.	n.n.	n.n.
13	1-Octen-3-ol	1445	1000	n.n.	1.2	0.6	n.n.	n.n.	n.n.	0.8	1.0	1.2	n.n.
14	E-Sabinenhydrat	1462	1079	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	n.n.	n.n.	0.6	n.n.	1.8	n.n.
15	Campher	1486	1174	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	n.n.	0.8	0.3	0.5	0.3	1.7
16	α-Copaen	1492	1403	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.1	0.1	1.9	n.n.
17	Linalool	1544	1113	5.5	2.9	83.7	1.4	n.n.	4.4	2.9	2.7	1.4	14.9
18	Linalylacetat	1550	1261	n.n.	n.n.	4.3	n.n.						
19	Bornylacetat	1574	1296	n.n.	n.n.	n.n.	0.3	n.n.	2.1	0.2	n.n.	1.5	1.1
20	Thymolmethylether	1589	1244	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	1.0	1.1	n.n.
21	β-Caryophyllen	1594	1445	n.n.	4.1	3.4	4.9	n.n.	7.6	3.1	2.3	12.5	2.2
22	Terpinen-4-ol	1597	1189	n.n.	n.n.	n.n.	0.9	n.n.	4.7	0.5	1.0	4.2	2.6
23	Carvacrolmethylether	1599	1255	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.6	0.7	n.n.	n.n.
24	α-Humulen	1665	1480	n.n.	n.n.	n.n.	0.5	n.n.	0.3	0.1	n.n.	0.8	n.n.
25	γ-Muurolen	1684	1496	0.5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.2	n.n.	n.n.
26	α-Terpineol	1689	1198	3.6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	22.1	0.2	0.3	1.8	3.2
27	Borneol	1699	1173	2.3	1.5	n.n.	0.6	2.2	16.3	1.3	1.1	1.8	14.2
28	β-Bisabolen	1749	1534	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.3	0.1	0.8	n.n.
29	Geranylacetat	1755	1390	n.n.	n.n.	n.n.	50.9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
30	γ-Cadinen	1790	1547	n.n.	n.n.	n.n.	0.3	n.n.	0.4	0.3	0.3	0.5	0.1
31	δ-Cadinen	1792	1558	n.n.	n.n.	n.n.	1.0	n.n.	0.5	0.4	0.3	0.3	0.1
32	Geraniol	1879	1269	n.n.	n.n.	n.n.	29.9	n.n.	0.2	0.2	0.3	0.3	n.n.
33	Caryophyllen-5,6-epoxid	2025	1599	n.n.	n.n.	n.n.	0.5	n.n.	0.3	0.6	0.9	1.5	0.8
34	Spathulenol	2111	1592	n.n.	n.n.	n.n.	0.8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.5	n.n.
35	Thymolisomer ⁴	2216	1296	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.4	0.7	0.2	n.n.
36	δ-Cadinol	2227	1662	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.3	0.4	n.n.	n.n.
37	Thymol	2236	1303	21.8	31.7	2.8	n.n.	7.7	6.1	56.4	37.5	12.7	26.8
38	Carvacrol	2250	1310	6.0	1.8	0.1	n.n.	0.2	3.4	3.5	3.5	3.7	6.2
39	p-Cymen-2,3-diol	2666	n.b. ⁵	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.8	0.6	n.n.	n.n.
40	Palmitinsäure	2918	2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.4	1.0	0.4	0.6
41	Diterpenkohlenwasserstoff*	2925	2158	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.9	0.4	n.n.	n.n.
42	oxygeniertes Diterpen*	3062	2162	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.3	0.5	n.n.	n.n.
43	Stearinsäure	3123	2179	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.8	2.9	0.4	3.2
	Summe			97.1	99.9	99.9	96.8	99.8	96.1	97.9	95.7	61.6	84.7
	Qualitätswert Geschmack			-1.0						1.3	5.7	15.4	3.7
	Qualitätswert Geruch			11.9	12.5	2.3	4.5	11.8	7.4	5.8	6.8	10.9	10.9

¹ RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare² RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ Massenspektrum identisch mit dem Spektrum von Thymol⁵ n.b. = nicht bestimmt bzw. bestimmbar

* genaue massenspektrometrische Identifizierung war nicht möglich

3.4.4 Sensorische Beurteilung von Thymian und Thymianaromen

Die ätherischen Öle und Extrakte von Thymian wurden im Vergleich zu handelsüblichen Gewürzen sensorisch untersucht. Alle sensorischen Prüfungen wurden unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Das Testpanel hat sich zuerst auf die für Thymian entscheidenden Aromabegriffe in einer Einfach beschreibenden Prüfung (Norm DIN 10964) geeinigt. Die sensorische Beurteilung unter Heranziehung dieser Begriffe erfolgte daraufhin einheitlich für alle Thymianproben. Mit einer Profilprüfung (Norm E-DIN 10967-1) wurde der Geruch bzw. der Geschmack vom Testpanel beurteilt und anschließend gewichtet. Die Ergebnisse der Profilprüfungen sind im Anhang in Tabelle 7.3-5 und Tabelle 7.3-6 aufgelistet. Die sich aus ihnen nach der Wichtung mit dem entsprechendem Faktor (F) ergebenden Qualitätswerte für den Geschmack sind in Tabelle 3.4-3 und die für den Geruch in Tabelle 3.4-4 zusammengefaßt. Exemplarisch sind die Geruchsprofile von drei untersuchten kommerziellen ätherischen Öle der Fa. AOC (ÄÖ TT, ÄÖ TL, ÄÖ TG) in Abbildung 3.4-11 wiedergegeben. Dabei handelte es sich um drei nach ihrem Typ benannte Öle mit den jeweiligen Hauptkomponenten (Thymol, Linalool, Geraniol). Man erkennt deutliche Unterschiede zwischen den ätherischen Ölen, die nachfolgend diskutiert werden.

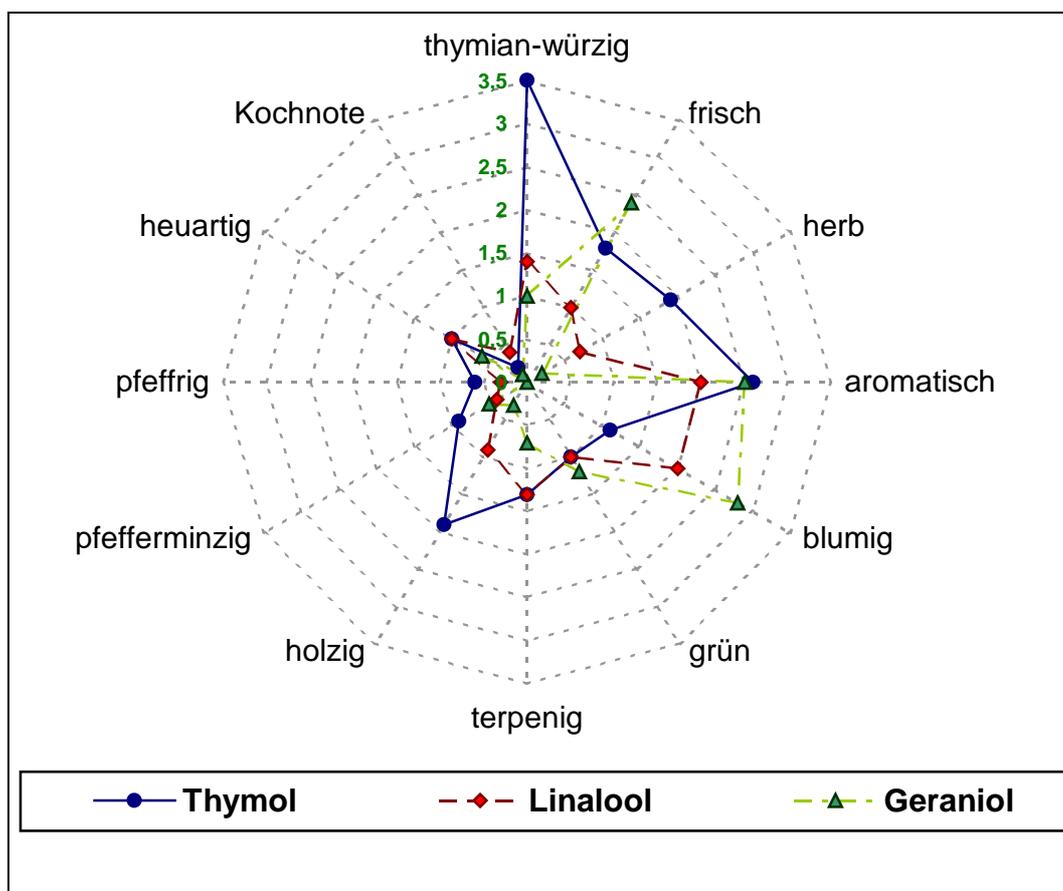


Abbildung 3.4-11 Geruchsprofile ätherischer Thymianöle

Das „typische“ Thymianaroma wird im Geschmack mit der Aromanote thymian-würzig am besten erfaßt, da es vom Testpanel mit dem Faktor 4 die höchste Wichtung erhielt. Beim Geruch wurde ihr mit dem Faktor 3 ebenfalls die höchste Wichtung zugeordnet. Das Testpanel vergab bei dieser Geschmacksnote mittlere Qualitätswertungen (um 10), Ausnahmen stellten das kommerzielle Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz U) mit dem höchsten Wert von 15.2 sowie das kommerzielle Oleoresin der Fa. Kaders (OR) mit dem mit Abstand niedrigsten Wert von 6.0 in der Geschmacksnote dar.

Wie bereits beim Majoran fällt beim Vergleich mit der Geruchsnote thymian-würzig der Unterschied in den Wertungen auf. Das Oleoresin (OR) erreichte nach frischem Thymian (Gewürz WM) mit 12.0 die zweithöchste Wertung in dieser Geruchsnote, während das kommerzielle Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz U) mit einem Wert von 9.0 einen niedrigen Wert erhielt. Das Geschmacksempfinden unterschied sich somit wie beim Majoran vom Geruch bei dieser den Gesamteindruck beschreibenden Aromanote.

Die positiven Aromanoten frisch und aromatisch wurden bei der Geschmacksbeurteilung nur mit geringen Unterschieden gewertet. Bei der Geruchsbeurteilung ergab sich ein ähnliches Bild, nur bei der Aromanote frisch gab es Abweichungen. Erwartungsgemäß erreichte der frische Thymian (Gewürz WM) mit 5.6 die höchste Wertung und übertraf damit die gerebelten Gewürze (Gewürz F; Gewürz U) mit Wertungen von 1.8 bzw. 2.6 deutlich. Bei den isolierten Aromen erreichte das ätherische Öl vom Typ Geraniol (ÄÖ TG) mit 4.8 die zweithöchste Wertung insgesamt und die mit Abstand höchste Wertung bei den Aromen.

Im Gegensatz zum Majoran wurde die Aromanote herb positiv gewertet, da sie beim Thymian zu den typischen Geschmackseindrücken gezählt wird. Die Wertungen lagen beim Geschmack und beim Geruch in ähnlichen Bereichen, wobei bei dieser Aromanote der Geruch durchgehend höhere Wertungen als der Geschmack erhielt. Die nur nach ihrem Geruch beurteilten ätherischen Öle vom Typ Linalool (ÄÖ TL) bzw. Geraniol (ÄÖ TG) zeigten ein deutlich abweichendes Verhalten. Beim ätherischen Öl vom Typ Linalool gab es mit einem Wert von 1.4 einen nur sehr gering ausgeprägten herben Geruch, während bei dem ätherischen Öl vom Typ Geraniol mit einem Wert von 0.4 diese Aromanote fast fehlte.

Die negativen Noten waren weitgehend ähnlich ausgeprägt. Die mit dem Faktor 1 jeweils gleichgewichteten Noten zeigten bei den Geschmacksnoten holzig, terpenig, pfefferminzartig, grün, heuartig, erdig und seifig nur geringe Unterschiede, während bei den Aromanoten scharf, brennend und adstringierend die kommerziellen gerebelten Gewürze (Gewürz F; Gewürz U) sowie das ASE-Aroma (ASE) die geringsten negativen Wertungen aufwiesen. Die Geschmacksnote bitter war bei dem ätherischen Öl der Fa. Regenbogen (ÄÖ R) sowie bei den SFE-Aromen (SFE S; SFE T) im Gegensatz zu den anderen untersuchten Proben verstärkt ausgeprägt.

Bei Betrachtung der negativen Geruchsnoten wiesen die Wertungen nur geringe Schwankungen auf. Die Aromanote blumig ist beim ätherischen Öl vom Typ Geraniol (ÄÖ TG) mit -2.8 am intensivsten ausgeprägt, was u.a. durch den hohen Geraniolgehalt hervorgerufen wurde, da Geraniol als geranien- bzw. rosenartig riechend zu beschrieben ist.

Tabelle 3.4-3 Qualitätswerte Geschmack von Thymian

											F				
											F				
											F				
thymian-würzig	4	11.6	15.2	9.2	10.4	12.0	13.6	6.0							
frisch	2	1.6	2.8	1.8	1.0	1.6	2.4	2.2							
aromatisch	2	4.0	4.8	4.2	4.6	3.8	3.8	3.6							
herb	2	1.6	1.8	3.6	3.2	2.8	2.0	1.8							
blumig	1	1.1	0.9	1.1	1.1	0.9	0.6	2.0							
scharf	-1	-0.1	-0.3	-2.0	-2.6	-1.4	-0.7	-0.6							
holzig	-1	-1.6	-1.0	-1.6	-1.4	-1.6	-1.3	-0.6							
terpenig (harzig)	-1	-1.6	-2.3	-3.3	-2.6	-2.6	-1.2	-2.3							
bitter	-1	-0.5	-0.4	-1.6	-1.8	-1.8	-0.3	-0.4							
grün	-1	-1.5	-1.5	-0.5	-0.6	-0.9	-0.6	-1.5							
pfefferminzig	-1	-1.1	-1.5	-1.9	-1.5	-1.5	-0.4	-1.4							
heuartig	-1	-1.4	-1.1	-1.5	-1.0	-1.5	-1.1	-1.8							
brennend	-1	-0.4	-0.1	-3.1	-3.0	-1.1	-0.2	-0.6							
adstringierend	-1	-0.1	-0.4	-3.0	-2.5	-1.6	-0.4	-0.9							
erdig	-1	-0.3	-0.1	-0.3	-0.1	-0.5	-0.4	-0.3							
seifig	-1	-1.4	-1.0	-2.1	-1.9	-0.9	-0.4	-1.5							
Summe positiv		19.9	25.5	19.9	20.3	21.1	22.4	15.6							
Summe negativ		-10.0	-9.7	-20.9	-19.0	-15.4	-7.0	-11.9							
Qualitätswert (Summe)	0	9.9	15.8	-1.0	1.3	5.7	15.4	3.7							

Tabelle 3.4-4 Qualitätswerte Geruch von Thymian

											F				
											F				
											F				
thymian-würzig	3	12.3	9.0	9.0	11.7	10.5	4.2	3.0	9.3	7.2	9.3	8.4	10.2	12.0	
frisch	2	5.6	1.8	2.6	3.6	3.6	2.0	4.8	3.0	3.4	2.2	3.4	3.2	3.4	
herb	2	3.8	3.2	3.0	4.4	3.8	1.4	0.4	4.0	2.8	3.2	4.0	3.6	4.2	
aromatisch	1	3.2	2.4	2.7	2.9	2.6	2.0	2.5	2.6	2.6	2.4	2.5	2.6	3.0	
blumig	-1	-1.9	-1.7	-1.5	-1.6	-1.1	-2.0	-2.8	-1.1	-1.0	-2.0	-1.9	-1.7	-1.5	
grün	-1	-1.7	-1.1	-1.3	-1.6	-1.0	-1.0	-1.2	-0.6	-1.0	-1.1	-1.4	-1.3	-1.8	
terpenig	-1	-2.7	-2.0	-2.6	-2.7	-1.3	-1.3	-0.7	-1.6	-1.4	-2.2	-2.1	-1.4	-1.9	
holzig	-1	-0.9	-1.4	-1.3	-2.1	-0.9	-0.9	-0.3	-1.8	-1.9	-2.2	-2.2	-2.2	-2.3	
pfefferminzig	-1	-1.4	-0.8	-0.9	-0.7	-0.9	-0.4	-0.5	-0.4	-0.9	-0.8	-0.8	-0.3	-0.9	
pfeffrig	-1	-0.8	-1.1	-1.1	-0.9	-0.6	-0.3	0.0	-0.2	-0.5	-0.8	-0.9	-0.6	-0.9	
heuartig	-1	-0.4	-1.5	-1.8	-0.8	-1.0	-1.0	-0.6	-1.1	-1.4	-1.5	-1.8	-1.1	-1.8	
Kochnote	-1	-0.1	-0.3	-0.3	-0.3	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	-0.5	-0.7	-0.4	-0.1	-0.6	
Summe positiv		24.9	16.4	17.3	22.6	20.5	9.6	10.7	18.9	16.0	17.1	18.3	19.6	22.6	
Summe negativ		-9.9	-9.9	-10.8	-10.7	-8.0	-7.3	-6.2	-7.1	-8.6	-11.3	-11.5	-8.7	-11.7	
Qualitätswert (Summe)	0	15.0	6.5	6.5	11.9	12.5	2.3	4.5	11.8	7.4	5.8	6.8	10.9	10.9	

3.4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Thymian zeichnet sich durch ein breites Spektrum an Aromastoffen aus, für das Aroma bedeutend sind jedoch nur wenige. So wird v.a. das Thymol mit seinem süßen, medizinischen, krautig-würzigen Geschmack [ARCTANDER 1969] und dem kräftigen, süß-medizinischen, anhaltenden, krautigen und warmen Geruch als der typische Aromastoff des Thymian angesehen [CLARK 1995]. Der Verbindung Carvacrol wird ein ähnlicher, etwas milderer Geruchs- und Geschmackseindruck zugeordnet [ARCTANDER 1969]. Weitere wichtige Aromaträger sind das Linalool, das als frisch, blumig und süßlich im Geruch beschrieben wird [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; NITZ et al. 1992; KOLLMANNSSBERGER et al. 1992, KOLLMANNSSBERGER, NITZ 1993, 1994] und die jeweils als blumig, rosenartig beschriebenen Verbindungen Geraniol und Geranylacetat [ARCTANDER 1969]. Kommerziell bzw. nach ihren Chemotypen teilt man die ätherischen Öle von *Thymus vulgaris* in verschiedene Typen ein, von denen in dieser Arbeit drei verschiedene Geruchstypen untersucht worden sind. Die Zusammenhänge zwischen den sensorisch bedeutenden Inhaltsstoffen Thymol, Carvacrol, Linalool, Geranylacetat und Geraniol und der jeweiligen geruchlichen Ausprägung in den Noten thymian-würzig und blumig erkennt man in Tabelle 3.4-5 deutlich. Gerade bei den Thymol-Typen von *Thymus vulgaris* mit hohen Gehalten an Thymol und Carvacrol war die Geruchsnote thymian-würzig stark ausgeprägt. Die ätherischen Öle von *Thymus zygis* und *Thymus satuireioides* zeigten bei mittleren Gehalten an Thymol bzw. Carvacrol etwas abgeschwächte Ausprägungen bei dieser Note, während die ätherischen Öle vom Typ Linalool bzw. vom Typ Geraniol nur sehr geringe Ausprägungen erreichten. Bei den beiden letzteren war dagegen die blumige Geruchsnote besonders deutlich ausgeprägt. Es war ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Verbindungen mit blumigen Aromen (Linalool, Geraniol, Geranylacetat) und der Geruchsnote blumig zu erkennen. Bei hohen Gehalten an diesen Verbindungen waren auch die Ausprägungen in dieser Note deutlich höher. Geranylacetat scheint bei der Geruchsausprägung zusammen mit Geraniol die blumige Note noch stärker hervorzuheben als das Linalool.

Tabelle 3.4-5 Anteile ausgewählter Inhaltsstoffe und Geruchsnoten von ätherischen Thymianölen

Stammpflanze	<i>Thymus vulgaris</i>				<i>T. zygis</i>	<i>T. sa- tureioides</i>
Firma	Regenbo- gen	AOC			Spinnrad	AOC
Abkürzung	ÄÖ R	ÄÖ TT	ÄÖ TL	ÄÖ TG	ÄÖ Z	ÄÖ S
Typ	Thymol	Thymol	Linalool	Geraniol	-	-
Thymol	21.8%	31.7%	2.8%	n.n.	7.7%	6.1%
Carvacrol	6.0%	1.8%	0.1%	n.n.	0.2%	3.4%
thymian-würzig	11.7	10.5	4.2	3.0	9.3	7.2
Linalool	5.5%	2.9%	83.7%	1.4%	n.n.	4.4%
Geranylacetat	n.n.	n.n.	n.n.	50.9%	n.n.	n.n.
Geraniol	n.n.	n.n.	n.n.	29.9%	n.n.	0.2%
blumig	-1.6	-1.1	-2.0	-2.8	-1.1	-1.0

Die Aromaeindrücke thymian-würzig, blumig und aromatisch dominierten den Gesamteindruck der Thymianaromen und Gewürze, die anderen Aromanoten traten dagegen in den Hintergrund. Die Geschmacks- und Geruchsnote aromatisch war im Gegensatz zu den Noten thymian-würzig und blumig schwieriger verschiedenen Verbindungen zuzuordnen. Hier kamen eine Vielzahl aromatisch-würziger Substanzen in Frage. Zu ihnen zählten z.B. Sabinen [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990] und β -Caryophyllen [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; GOPALAKRISHNAN et al. 1993], aber auch Thymol und Carvacrol.

Die Aromanote herb steht im engen Zusammenhang mit der Aromanote thymian-würzig, da auch hier der Geschmacks- und Geruchseindruck hauptsächlich von Thymol, Carvacrol und deren Derivaten, wie Thymolmethylether, hervorgerufen wird [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1995]. In dem ätherischen Öl vom Geraniol-Typ (ÄÖ TG) wurde kein Thymol bzw. Carvacrol nachgewiesen; dieses korrelierte mit der Wertung bei der Geruchsnote herb, die mit 0.4 sehr gering ausgeprägt war. Auch das ätherische Öl vom Typ Linalool (ÄÖ TL) hatte bei sehr geringen Gehalten an Thymol und Carvacrol mit einem Wert von 1.4 nur eine geringe Ausprägung in dieser Note.

Die Aromanote frisch wird wiederum von einer Vielzahl an Substanzen hervorgerufen. Zu ihnen zählen u.a. das als eukalyptusartig beschriebene 1,8-Cineol [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; NITZ et al. 1992; KOLLMANNNSBERGER et al. 1992, KOLLMANNNSBERGER, NITZ 1993] und das als citrusartig, frisch beschriebene p-Cymen [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1995]. Die negativ beurteilte Note terpenig (harzig) wird v.a. durch Monoterpenkohlenwasserstoffe, wie α -Pinen, β -Pinen und Terpinolen hervorgerufen [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990, 1995; NITZ et al. 1992; KOLLMANNNSBERGER et al. 1992, KOLLMANNNSBERGER, NITZ 1993]. Den Verbindungen Myrcen, γ -Terpinen und Campher wurde u.a. eine Ausprägung bei der Aromanote grün-krautig zugeordnet [ARCTANDER 1969; NITZ et al. 1992; KOLLMANNNSBERGER et al. 1992, KOLLMANNNSBERGER, NITZ 1993].

An Thymian konnte gezeigt werden, daß sich unterschiedliche Typenmuster auch in der chemischen Zusammensetzung wiederfinden. Dieses wurde auch bei der Betrachtung der Zusammensetzung, gegliedert nach Inhaltsstoffgruppen (Abbildung 3.4-12), deutlich. Bei den Thymianaromen dominierten die Monoterpenkohlenwasserstoffe und die oxygenierten Monoterpene. Das ASE-Aroma (ASE) zeigte ein abweichendes Bild. Hier erreichten die Monoterpenkohlenwasserstoffen und oxygenierten Monoterpenen mit zusammen 40.8% die mit Abstand geringsten Gehalte. Die anderen Aromen hatten dagegen Gehalte von 82.7% (OR) bis zu 99.7% (ÄÖ Z) an diesen Monoterpenen. Im Gegensatz zu den anderen Aromen erreichte das ASE-Aroma mit 16.8% bzw. 2.0% im Bereich der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und der oxygenierten Sesquiterpene die jeweils höchsten Gehalte.

Die auffallend hohen Gehalte an oxygenierten Monoterpenen bei den ätherischen Ölen vom Typ Linalool (90.9%) und Typ Geraniol (85.6%) sind hauptsächlich auf die den Namen gebenden Substanzen Linalool (83.7%) bzw. Geraniol und Geranylacetat (zusammen 81.8%) zurückzuführen. Das ätherische Öl der Stammpflanze *Thymus zygis* (ÄÖ Z) hatte dagegen mit 79.7% den höchsten Gehalt an Monoterpenkohlenwasserstoffen, welches auf das auch in *Thymus vulgaris* mit teilweise hohen Gehalten enthaltene p-Cymen (42.9%) sowie auf die Verbindungen α -Pinen (13.7%) und Limonen (12.8%) zurückzuführen war.

Bei Untersuchungen von SÁEZ [1995] an *Thymus zygis* ssp. *sylvestris* und *Thymus zygis* ssp. *gracilis* konnte eine hohe Variabilität an den auch in dieser Arbeit identifizierten Inhaltsstoffen gefunden werden. Es wurden teilweise hohe Gehalte an α -Pinen (bis 7.8%), Limonen (bis 19.0 %) sowie p-Cymen (bis 36.4%) bei einzelnen Pflanzen gefunden. Diese Ergebnisse decken sich mit den eigenen Ergebnissen. BESTMANN et al. [1985] konnten dagegen bei kommerziellem ätherischen Öl aus *Thymus zygis* keine erhöhten Gehalte an α -Pinen (0.3%) bzw. Limonen (3.1%) feststellen, hier dominierten p-Cymen (37.7%) und Thymol (30.9%). Auch LATTAOUI und TANTAOUI-ELARAKI [1994] konnten im ätherischen Öl von *Thymus zygis* eine große Menge an p-Cymen nachweisen (50.6%), jedoch war hier der Thymolgehalt mit 5.0% deutlich geringer. JIMENEZ et al. [1993] konnten bei spanischem ätherischen Öl von *Thymus zygis* einen noch höheren Thymolgehalt (74.0%) nachweisen, aber auch von Typen mit dominierendem Gehalt an Carvacrol (42.0%) wurde bei *Thymus zygis* ssp. *zygis* berichtet [SALGUEIRO et al. 1993]. Die Ergebnisse der Analyse des ätherischen Öls von *Thymus zygis* ergaben eine weitgehende Übereinstimmung mit den von LATTAOUI und TANTAOUI-ELARAKI [1994] gewonnenen Daten.

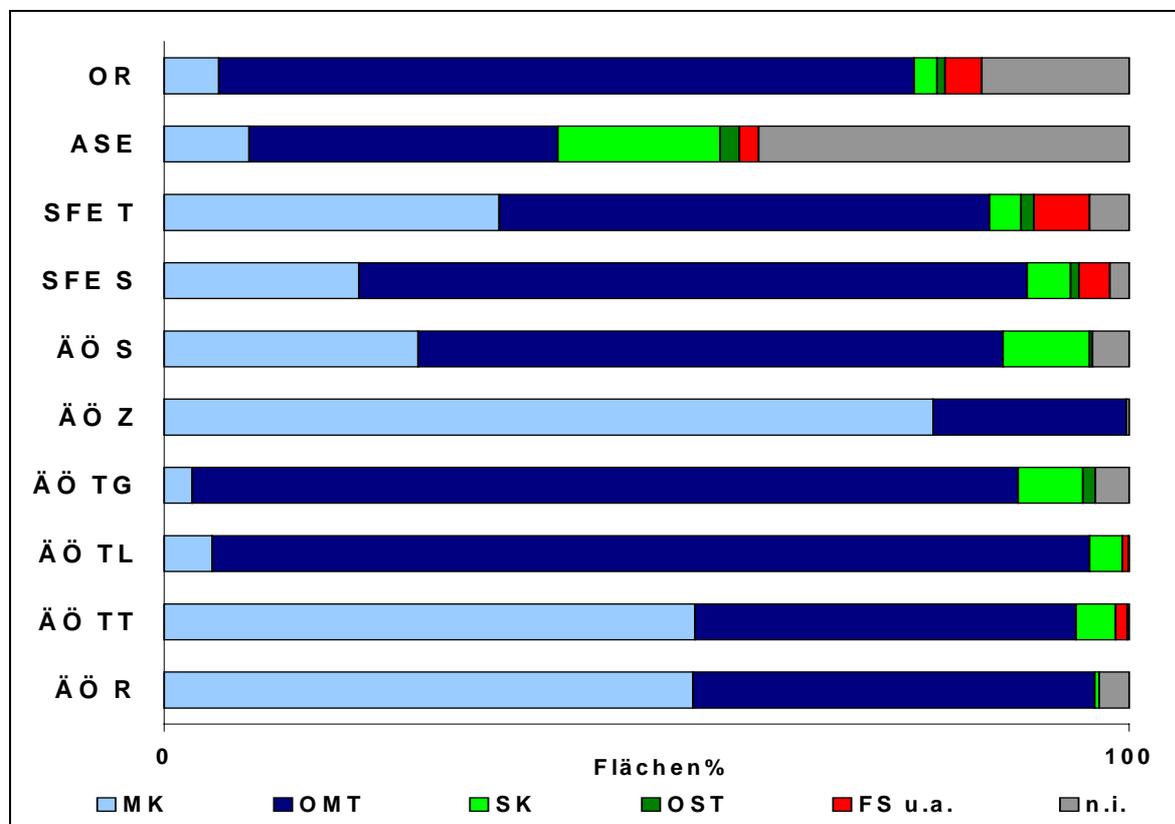


Abbildung 3.4-12 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Thymianaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, FS u.a. = Fettsäuren und andere Verbindungen, n.i. = nicht identifiziert)

3.5 Basilikum

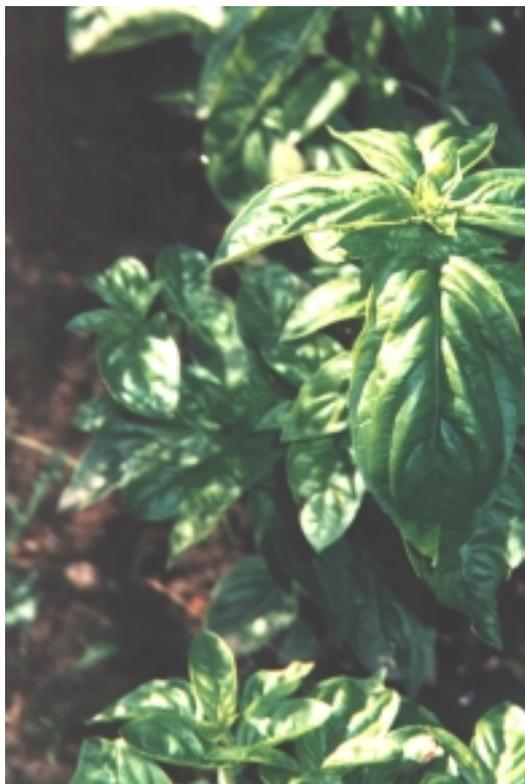


Abbildung 3.5-1 Basilikum (Pflanze)

förmig, in Scheinquirlen (bis sechsblütig). Nüsschen bis 2 cm lang, dunkelbraun. Blütezeit: Juni - September [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Anbau: Die Samen besitzen eine Keimkraft von 4-5 Jahren. Man sät sie Ende März oder Anfang April in Töpfe oder Mistbeete und verpflanzt sie in wärmeren Gegenden Mitte oder Ende Mai in gut gedüngte, humose Gartenerde. Die Ernte erfolgt frühestens zur Blütezeit. Basilikum kann evtl. nochmals im Spätherbst geschnitten werden. Schon bei leichtem Frost sterben die Blätter ab [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; ROTH, KORMANN 1996].

Verwendung: In der Lebensmittelindustrie und Küche wird Basilikumkraut als Gewürz für Rohkostspeisen, Salate, Suppen, Saucen, Erbsen, Fisch- und Nudelgerichte, Lamm-, Schweine- sowie Hackbraten, Quark, Essig, Butter, Liköre, Pilze oder zum Einlegen von Gurken gebraucht. In der Küche werden wegen des besseren Aromas und Aussehens Blätter des frisch aus Topfzucht gezogenem Basilikum dem gerebelten, getrockneten Basilikum vorgezogen. Volksmedizinisch wird Basilikum als Stomachikum, Carminativum, Galaktagogum und bei Erkältungskrankheiten eingesetzt. Die Blätter der Pflanze werden als Gewürz verwendet [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Ocimum basilicum L., dt. Basilikum, Basilienkraut, Königskraut; engl. Basil; frz. Basilic, Basilie; it. Basilico; spa. Albahaca.

FEMA-Nr. 2118¹

Familie: *Lamiaceae*, Lippenblütler

Vorkommen, Verbreitung: Die Heimat ist wahrscheinlich Vorderindien, eingebürgert wurde Basilikum in Südasien, Nordostafrika und im tropischen Amerika. Außerdem wird es in vielen Ländern der Tropen und der gemäßigten Zone kultiviert, speziell in Indien, Spanien, Südfrankreich, Italien, Ungarn, Marokko, Deutschland und der Türkei [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Beschreibung: Einjähriges, fast kahles, bis 45 cm hohes, buschiges Kraut. Blätter eiförmig, fast rhombisch, bis 5 cm lang, gestielt, ganzrandig oder gekerbt. Blüten rötlich- bis gelblich-weiß; Oberlippe vierlappig; Unterlippe länger, löffelförmig.

¹ Veröffentlicht in der GRAS (generally recognized as safety)-Liste der Flavor and Extract Manufacturers' Association (FEMA) in den USA [ROTH, KORMANN 1996]

Inhaltsstoffe: In den frischen Blättern sind 0.02 - 0.5% ätherisches Öl enthalten, während der Ölgehalt der Droge etwa 1.5% beträgt. Je nach Lichteinfluß kann der Gehalt sehr schwanken. Weitere wichtige Inhaltsstoffe sind etwa 5% Gerbstoffe, Glycoside, saure Saponine, β -Sitosterin, 0.17% Oleanolsäure und wenig Ursolsäure [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996]. Das ätherische Öl enthält je nach Chemotyp als Hauptbestandteile Linalool (bis zu 56%), Methylchavicol (bis zu 90%), Methyleugenol (bis zu 73%) und Eugenol (bis zu 41%), daneben treten 1,8-Cineol (bis zu 9%) und E-Methylcinnamat (bis zu 27%) in größeren Anteilen auf [NYKÄNEN 1986; AKGÜL 1989; NYKÄNEN 1989; TATEO et al. 1989; KOSTRZEWA, KARWOWSKA 1991; BARITAUX et al. 1992; SUCHORSKA, OSINSKA 1992; SHAAT, AZZO 1993; REVERCHON et al. 1994; ÖZEK et al. 1995; PEREZ-ALONSO et al. 1995; GRAYER et al. 1996; GUPTA 1996; VENSKUTONIS et al. 1996; KUBECZKA 1998]. NYKÄNEN [1986] differenzierte Basilikum in zwei Chemotypen, die durch ihre Hauptkomponenten im ätherischen Öl charakterisiert werden. Der europäische Linalool-Methylchavicol-Typ A hat Linalool und Methylchavicol als Hauptkomponenten, wobei sich dieser nochmals in einen linaloolreichen bzw. einen methylchavicolreichen Untertyp aufgliedert und den Linalool-Eugenol-Typ B mit Eugenol-Gehalten größer 10%. Das blumig riechende ätherische Öl mit hohem Linalool-Gehalt vom Linalool-Methylchavicol-Typ erzielt im Handel die höchsten Preise, dann folgt das würzige ätherische Öl mit hohem Methylchavicol-Gehalt. Das nelkenartig riechende ätherische Öl mit hohem Eugenol-Gehalt erzielt dagegen geringe Preise.

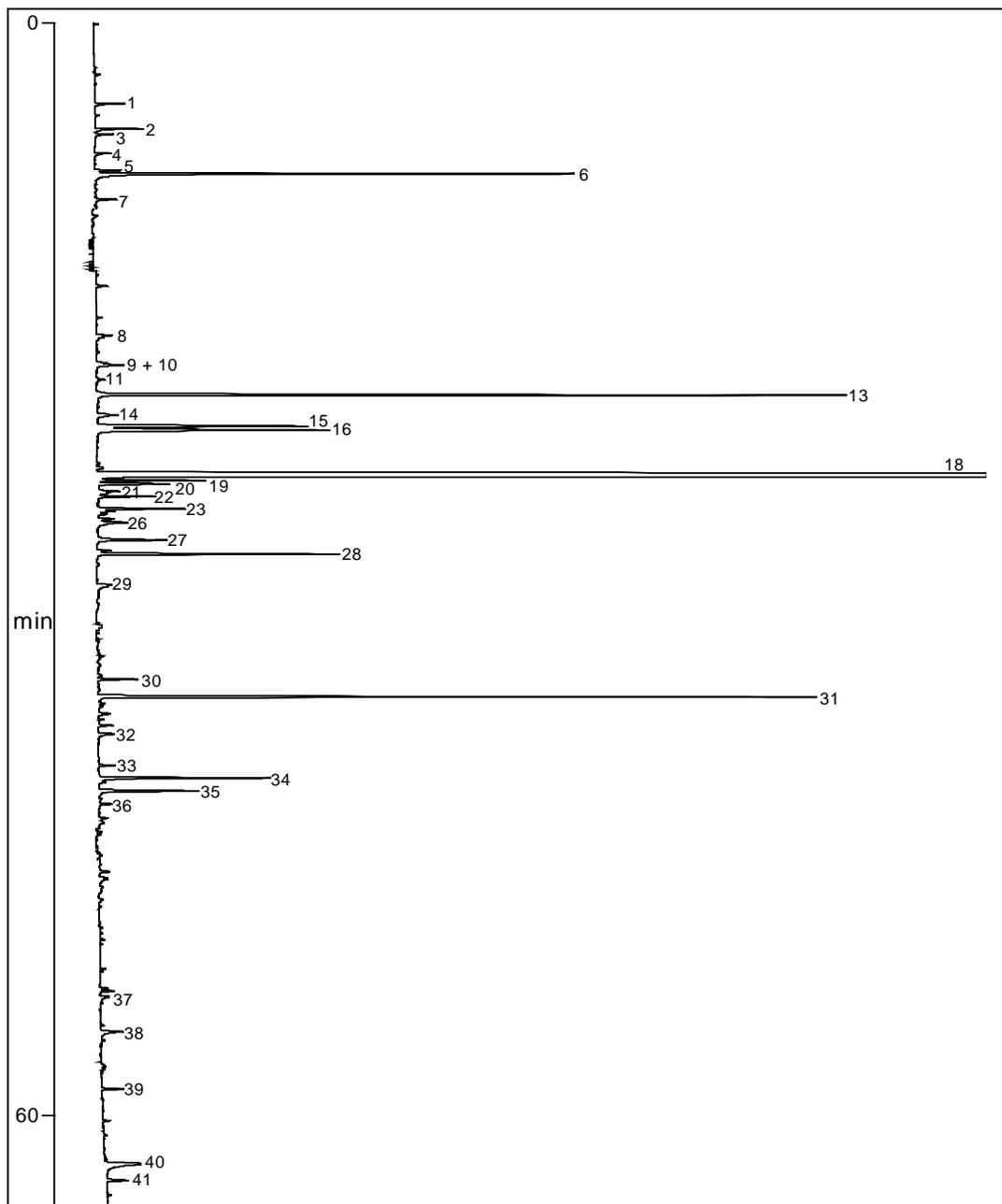
3.5.1 Extraktion des Basilikums

Das kommerziell erhältliche Gewürz Basilikum der Fa. Ubena wurde mit Hexan unter Hochdruck (ASE) extrahiert. Die Bedingungen sind Kapitel 6.2.4 zu entnehmen. Die Methode ist beim Majoran in Kapitel 3.3.1.4 näher beschrieben. Von dem kommerziellen Gewürz der Fa. Ubena wurde außerdem ein Wasserdampfdestillat hergestellt, das in seiner Zusammensetzung weitgehend einem ätherischen Handelsöl vom Linalool-Methylchavicol-Typ entsprach, so daß auf eine spezielle Diskussion des Wasserdampfdestillates verzichtet werden konnte. Deshalb wurden nur kommerziell erhältliche ätherische Öle und Extrakte näher untersucht.

3.5.2 Analytik des Basilikums

Die ätherischen Öle und die Extrakte von Basilikum wurden zunächst dünnschichtchromatographisch und anschließend gaschromatographisch analysiert. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch massenspektrometrische Analyse (GC-MS) sowie durch Vergleich der Retentionsindices mit Referenzsubstanzen. Einige ätherische Öle und Extrakte wurden zusätzlich mittels ^{13}C -NMR, SFC-MS und HPLC untersucht.

Die für das Aroma von Basilikum entscheidenden Substanzen sind überwiegend flüchtige Verbindungen, so daß die Gaschromatographie eine geeignete Analysemethode darstellte. Zur Trennung wurde eine polare Supelcowax-10-Kapillare eingesetzt. Diese Kapillare konnte fast alle Terpene und Phenylpropanderivate auftrennen. Exemplarisch ist ein Chromatogramm des SFE-Aromas der Fa. Flavex in Abbildung 3.5-2 wiedergegeben. Zur Ergänzung wurden die Aromen auch mit einer unpolaren DB-1-Kapillare analysiert. Die gaschromatographischen Bedingungen sind jeweils Kapitel 6.3.1 zu entnehmen.



**Abbildung 3.5-2 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Basilikum
(Fa. Flavex; Supelcowax-10-Kapillare)**

3.5.3 Beurteilung von Basilikumaromen

Die untersuchten Aromaextrakte und ätherischen Öle von Basilikum unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung signifikant. Um dieses analytisch zu erfassen, wurden die Inhaltsstoffe dieser Aromen gaschromatographisch bestimmt. Die sensorische Beurteilung sowie ein Vergleich der Aromen zu kommerziellen Gewürzen, ist in Kapitel 3.5.4 näher beschrieben. Eine Übersicht über die untersuchten Gewürze, ätherischen Öle und Extrakte mit ihren in den Tabellen verwendeten Abkürzungen ist in Tabelle 3.5-1 aufgeführt. In Tabelle 3.5-2 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Analysen zusammengefaßt.

Tabelle 3.5-1 Die untersuchten Proben von Basilikum

Gewürz W	frisches Basilikumkraut, Wochenmarkt, Herkunft Dänemark
Gewürz U	gerebeltes Basilikumkraut, Fa. Ubena
ÄÖ TL	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum Typ Linalool, Fa. Kaders
ÄÖ TM	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum Typ Methylchavicol, Fa. Kaders
ÄÖ TE	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum Typ Eugenol, Fa. Kaders
ÄÖ S	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum, Fa. Spinnrad
SFE	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Basilikum, Fa. Flavex
ASE	ASE mit Hexan von Gewürz U ¹

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Die kommerziellen ätherischen Öle der Fa. Kaders gliederten sich in drei Typenmuster. Der Linalool-Typ (ÄÖ TL) enthielt als Hauptbestandteil 54.5 Peakflächen% Linalool sowie 4.8 Peakflächen% Eugenol und 0.3 Peakflächen% Methyleugenol. Der Methylchavicol-Gehalt war mit 1.9 Peakflächen% gering. Der Methylchavicol-Typ (ÄÖ TM) dagegen wies nur einen Linalool-Gehalt von 1.8 Peakflächen% auf. Hauptbestandteil in diesem Öl war Methylchavicol mit einem Gehalt von 85.8 Peakflächen%. Methyleugenol und Eugenol waren mit Gehalten von 1.4 bzw. 0.4 Peakflächen% nur von untergeordneter Bedeutung. Der Eugenol-Typ (ÄÖ TE) hatte als Hauptbestandteil Eugenol mit 75.9 Peakflächen%; Methylchavicol mit einem Gehalt von 0.7, Methyleugenol mit einem Gehalt von 0.3 und Linalool mit einem Gehalt von unter 0.1 Peakflächen% waren nur unbedeutende Bestandteile. Das ätherische Öl der Fa. Spinnrad (ÄÖ S) war einem weiteren Typus zuzuordnen. Hauptbestandteile in diesem Öl waren Methyleugenol mit Gehalten von 56.3 Peakflächen% und Methylchavicol von 33.2 Peakflächen%. In diesem Öl traten die Bestandteile Linalool mit einem Gehalt von 0.4 Peakflächen% und Eugenol mit 0.3 Peakflächen% in den Hintergrund. Bezeichnen könnte man diesen Typ als Methyleugenol-Methylchavicol-Typ.

Da es sich bei den ätherischen Ölen um kommerzielle Produkte handelte, kann man über das verwendete Ausgangsmaterial keine gesicherten Aussagen treffen. Außerdem ist nicht auszuschließen, daß unterschiedliches Pflanzenmaterial vor der Destillation vermischt wurde, so daß eine Zuordnung zu den in der Literatur diskutierten Chemotypen nicht immer sicher möglich ist.

Bei dem überkritischen Fluid-Extrakt der Fa. Flavex (SFE) handelte es sich um einen Methylchavicol-Typ mit einem Gehalt an Methylchavicol von 58.1 Peakflächen%. Die Gehalte an Linalool mit 6.6 Peakflächen%, an Methyleugenol mit 6.5 Peakflächen% und an Eugenol mit 1.6 Peakflächen% waren jedoch höher als im ätherischen Öl des gleichen Typus (ÄÖ TM).

Der Hochdruckextrakt mit Hexan (ASE) aus gerebeltem Basilikumkraut der Fa. Ubena (Gewürz U) war mit Gehalten von 29.7 bzw. 23.9 Peakflächen% an Methylchavicol bzw. Linalool dem von NYKÄNEN [1986] beschriebenen, europäischen Linalool-Methylchavicol-Chemotyp A zuzuordnen. Die Gehalte an Methyleugenol bzw. Eugenol lagen mit 3.6 bzw. 2.9% in dem von NYKÄNEN [1986] beschriebenen Bereich.

¹ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

Tabelle 3.5-2 Zusammensetzung der Basilikumaromen

Nr.	Substanz	RI _{SW} ¹	RI _{DB-1} ²	ÄO TL	ÄO TM	ÄO TE	ÄO S	SFE	ASE
1	α-Pinen	1021	956	0.4	0.2	n.n. ³	n.n.	0.2	0.9
2	β-Pinen	1109	1002	0.7	0.3	n.n.	0.1	0.4	1.8
3	Sabinen	1125	998	0.3	0.2	n.n.	n.n.	0.2	2.6
4	Myrcen	1164	1008	0.7	0.2	n.n.	n.n.	0.2	1.4
5	Limonen	1200	1045	0.4	0.3	n.n.	0.1	0.3	3.5
6	1,8-Cineol	1209	1045	6.6	2.8	1.9	0.9	4.4	5.5
7	E-Ocimen	1256	1063	0.8	1.5	0.1	0.4	0.2	n.n.
8	E-Sabinenhydrat	1462	1079	0.4	n.n.	1.3	n.n.	0.2	0.6
9	Campher	1486	1174	0.8	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3
10	α-Copaen	1492	1403	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	0.1	n.n.
11	β-Bourbonen	1520	n.b. ⁴	0.3	n.n.	n.n.	0.2	0.1	n.n.
12	Z-Sabinenhydrat	1544	1111	0.2	n.n.	0.3	n.n.	n.n.	n.n.
13	Linalool	1544	1113	54.5	1.8	n.n.	0.4	6.6	23.9
14	Bornylacetat	1574	1296	0.2	0.3	n.n.	0.1	0.3	0.4
15	E-α-Bergamoten	1580	1462	1.4	1.4	0.4	0.6	2.1	9.0
16	β-Caryophyllen	1594	1445	4.0	0.4	n.n.	n.n.	2.4	2.1
17	Terpinen-4-ol	1597	1189	4.7	0.2	3.4	0.3	n.n.	1.5
18	Methylchavicol	1660	1214	1.9	85.8	0.7	33.2	58.1	29.7
19	α-Humulen	1665	1480	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.8	n.n.
20	E-β-Bergamoten	1670	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.6	n.n.
21	α-Terpineol	1689	1198	0.2	n.n.	0.2	n.n.	0.5	n.n.
22	Borneol	1699	1173	0.7	0.6	1.4	n.n.	0.1	n.n.
23	Germacren D	1704	1508	3.1	n.n.	4.1	n.n.	0.9	n.n.
24	Bicyclogermacren	1728	1524	1.6	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
25	β-Bisabolen	1749	1534	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
26	Carvon	1754	1242	0.6	n.n.	n.n.	n.n.	0.5	n.n.
27	γ-Cadinen	1790	1547	2.5	0.3	1.5	n.n.	0.6	n.n.
28	E-α-Bisabolen	1811	1570	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	2.0	n.n.
29	E-Anethol	1856	1287	0.2	0.1	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
30	Caryophyllenepoxid	2025	1599	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.4	n.n.
31	Methyleugenol	2055	1399	0.3	1.4	0.3	56.3	6.5	3.6
32	E-Methylcinnamat	2105	1389	0.5	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
33	Spathulenol	2111	1592	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.2	n.n.
34	Eugenol	2147	1356	4.8	0.4	75.9	0.3	1.6	2.9
35	τ-Cadinol	2167	1664	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.9	2.3
36	α-Bisabolol	2212	1709	2.7	n.n.	0.3	n.n.	0.1	n.n.
37	Phtylacetat	2489	2156	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
38	p-Methoxyzimtaldehyd	2572	n.b.	n.n.	0.2	0.2	n.n.	0.3	n.n.
39	E-Phytol	2683	2181	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
40	Heptacosan	2700	2700	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.9	n.n.
41	p-Methoxyzimtalkohol	2730	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
42	Palmitinsäure	2918	2002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2.1	3.6
43	Stearinsäure	3123	2179	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1.1	n.n.
	Summe			96.0	98.7	92.8	93.3	97.3	95.5
	Qualitätswert Geschmack						15.9	9.4	18.8
	Qualitätswert Geruch			12.2	12	-4.2	11.9	11.2	6.5

¹ RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare² RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ n.b. = nicht bestimmt bzw. bestimmbar

3.5.4 Sensorische Beurteilung von Basilikum und Basilikumaromen

Die ätherischen Öle und Extrakte von Basilikum wurden im Vergleich zu einem gerebeltem und einem frischen Gewürz sensorisch untersucht. Alle sensorischen Prüfungen wurden unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Das Testpanel hat sich zuerst auf die für Basilikum entscheidenden Aromabegriffe in einer Einfach beschreibenden Prüfung (Norm DIN 10964) geeinigt. Die sensorische Beurteilung unter Heranziehung dieser Begriffe erfolgte daraufhin einheitlich für alle Basilikumproben. Mit einer Profilprüfung (Norm E DIN 10967-1) wurde der Geruch bzw. der Geschmack vom Testpanel beurteilt und anschließend gewichtet. Die Ergebnisse der Profilprüfungen ohne Wichtung sind im Anhang in Tabelle 7.3-7 und Tabelle 7.3-8 aufgelistet. Die sich aus ihnen nach der Wichtung mit dem entsprechenden Faktor (F) ergebenden Qualitätswerte sind in Tabelle 3.5-3 und Tabelle 3.5-4 zusammengefasst. Die Geruchsprofile der vier untersuchten kommerziellen ätherischen Öle sind in Abbildung 3.5-3 wiedergegeben. Dabei handelte es sich um die drei nach ihrem Typ benannten (Linalool, Methylchavicol, Eugenol) ätherischen Öle der Fa. Kaders (ÄÖ TL, ÄÖ TM, ÄÖ TE) und um das ätherische Öl der Fa. Spinnrad (ÄÖ S) mit der Hauptkomponente Methylleugenol. Man erkennt deutliche Unterschiede zwischen den ätherischen Ölen, die nachfolgend genauer erläutert werden.

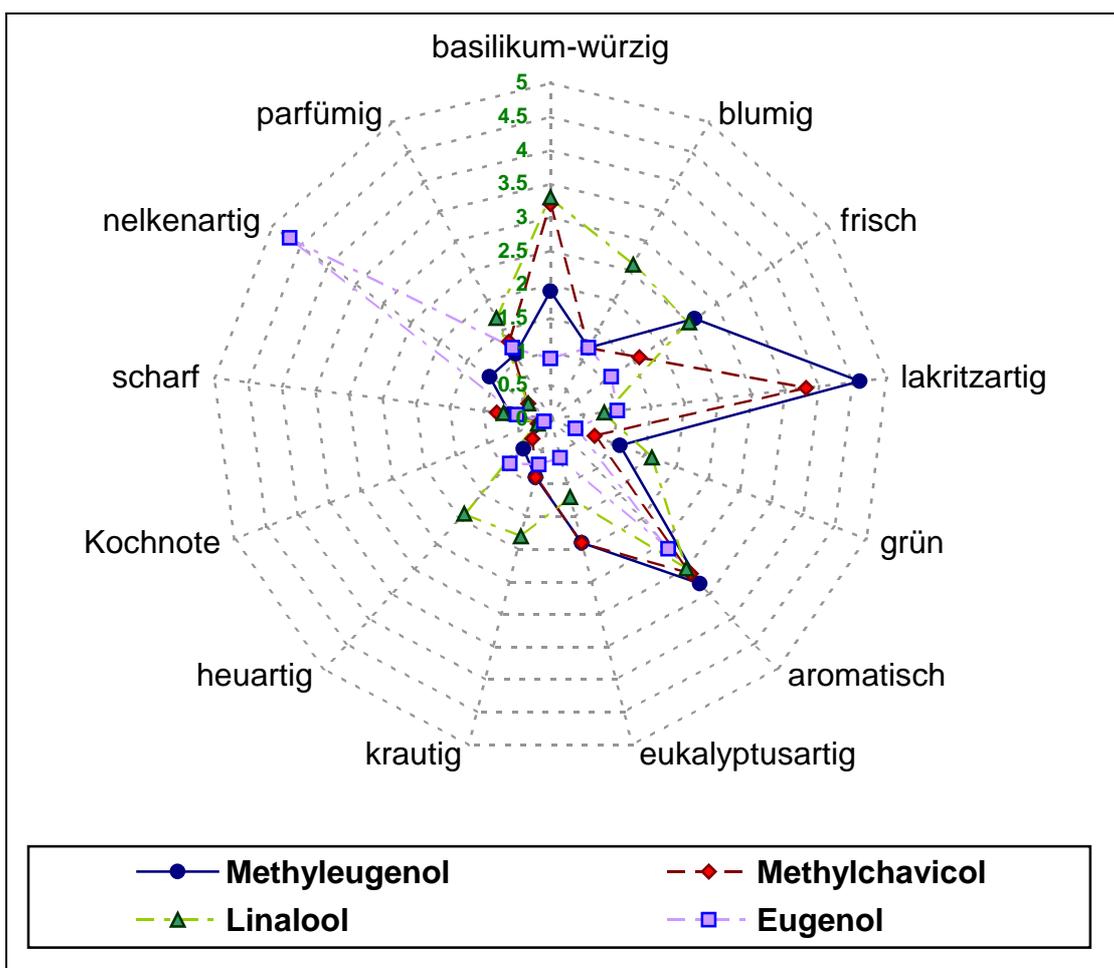


Abbildung 3.5-3 Geruchsprofile ätherischer Basilikumöle

Bei der Geschmacksbeurteilung von Basilikum erhielt die positive Aromanote basilikumwürzig mit dem Faktor 4 vom Testpanel die höchste Wichtung. Die Wertungen bei dieser Geschmacksnote vielen sehr unterschiedlich aus. Während die frischen Basilikumblätter der Topfpflanze vom Wochenmarkt (Gewürz W) und das kommerzielle Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz U) mit 11.2 bzw. 11.6 hohe Wertungen erhielten, war das kommerzielle ätherische Öl der Fa. Spinnrad (ÄÖ S) mit einem Wert von 6.4 am niedrigsten gewertet worden. Das mit Hexan gewonnene ASE-Aroma aus dem gerebelten Gewürz der Fa. Ubena (ASE) hatte mit einem Wert von 13.6 ein um 2.0 Punkte höheres Ergebnis als das Ausgangsgewürz. Das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE) erreichte mit 9.2 einen mittleren Wert.

Bei der positiven Geschmacksnote frisch, die mit dem Faktor 2 gewichtet wurde, ergab sich ein überraschendes Bild. Das frische Basilikumkraut (Gewürz W) erreichte mit 2.8 nur die zweithöchste Wertung, denn das ASE-Aroma (ASE) übertraf diesen Wert mit einer Note von 4.2 deutlich. Im Gegensatz dazu erreichten das ASE-Aroma (ASE) und das frische Basilikumkraut (Gewürz W) bei der ebenfalls mit dem Faktor 2 gewichteten Geschmacksnote aromatisch mit 4.2 bzw. 3.6 die niedrigsten Wertungen. Die positiven Aromanoten lakritzartig und süß waren jeweils mit einem Wichtungsfaktor von 1 weniger bedeutend für den Geschmack eingestuft worden. Hier erreicht das SFE-Aroma der Fa. Spinnrad (SFE) mit 4.3 bzw. 3.5 die mit Abstand höchsten Wertungen.

Die negativen Geschmacksnoten scharf, grün, blumig, Kochnote, bitter, krautig, eukalyptusartig, nelkenartig, muffig und parfümig wurden mit einem Faktor von -1 jeweils gleich stark gewichtet. Bis auf die Geschmacksnote krautig lagen alle Wertungen im Bereich von 0.0 bis -1.6 und waren damit nicht bis gering ausgeprägt. Bei der Note krautig waren die beiden Gewürze (Gewürz U, Gewürz W) mit -2.0 bzw. -1.8 am deutlichsten ausgeprägt. Weiterhin auffallend war bei den negativen Noten das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE), daß bei den Geschmacksnoten scharf, grün, blumig, bitter, eukalyptusartig und parfümig die jeweils höchsten Ausprägungen aufwies.

Die Gesamtbewertung des Geschmackes ergab ein differenziertes Bild. Alle untersuchten Proben wiesen ähnlich hohe Bewertungen (19.0 bis 24.2) in den positiven Aromanoten auf. Die unterschiedliche Benotung innerhalb der negativen Geschmacksnoten führte dann aber zu einer stärkeren Differenzierung beim Qualitätswert. Der Hochdruckextrakt (ASE) des gerebelten Basilikums hatte mit einem Qualitätswert von 18.8, gefolgt von dem ätherischen Öl der Fa. Spinnrad (ÄÖ S) mit 15.9, den höchsten Wert, während der Hochdruckextrakt (SFE) mit seinen intensiven negativen Noten parfümig, scharf und eukalyptusartig in der Summe nur zu einem Qualitätswert von 9.4 kam.

Die Beurteilung der Geruchseindrücke wies in einigen Punkten Unterschiede zu der Geschmacksbeurteilung auf. Die Aromanote basilikumwürzig hatte nun mit einem Wichtungsfaktor von 2 die gleiche Bedeutung, wie die Geruchsnoten frisch und blumig. Letztere wurde im Geschmack noch als negative Aromanote bewertet. Die Geruchsnote aromatisch hatte im Vergleich die abgeschwächtere Wichtung 1, die auch für die Noten lakritzartig und grün galt. Die positive Geruchsnote grün war im Geschmack negativ gewertet worden. Die Geschmacksnoten süß und muffig fielen in der Wertung beim Geruch weg, während die negative Note heuartig neu hinzu kam.

Das frische Basilikumkraut (Gewürz W) erreichte mit 7.2 die höchste Wertung bei der positiven Geruchsnote basilikum-würzig, während das ätherische Öl, Typ Eugenol, der Fa. Kaders (ÄÖ TE) mit 1.8 deutlich abfiel. Das ASE-Aroma aus dem Gewürz der Fa. Ubena (ASE) erreichte im Gegensatz zur Geschmacksbeurteilung mit 5.6 nicht mehr die höchste Wertung beim Geruch. Die im Geruch positiv gewertete Aromanote blumig lag in den Wertungen zwischen 2.0 bis ca. 3, Ausnahmen bildeten das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE) mit einem Wert von 4.0 und noch deutlicher mit 5.2 das ätherische Öl der Fa. Kaders vom Linalool-Typ (ÄÖ TL).

Bei der dritten, mit einem Faktor von 2 gewichteten, positiven Aromanote frisch erreichte das frische Basilikumkraut (Gewürz W) mit 5.8 den höchsten Wert; ähnliche hohe Werte mit 5.2 bzw. 5.0 erreichten die kommerziellen ätherischen Öle der Fa. Spinnrad (ÄÖ S) und der Fa. Kaders, Typ Linalool (ÄÖ TL). Die Geruchsnoten lakritzartig und grün erhielten stark differierende Wertungen. Während das ätherische Öl vom Typ Eugenol der Fa. Kaders (ÄÖ TE) mit 1.0 bzw. 0.4 die jeweils niedrigsten Wertungen erhielt, zeigten das ätherische Öl der Fa. Spinnrad (ÄÖ S) mit 4.6 und das ätherische Öl vom Typ Methylchavicol der Fa. Kaders (ÄÖ TM) mit einem Wert von 3.8 bei der Geruchsnote lakritzartig die höchsten Wertungen; bei der Note grün war es das frische Basilikumkraut (Gewürz W) mit einem Wert von 2.6. Die Geruchsnote aromatisch zeigte dagegen nur geringe Schwankungen, hier lagen die Wertungen zwischen 2.2 und 3.0.

Die Geruchsbeurteilung ergab bei den negativen Noten unterschiedliche Wichtungen. Während die Geruchsnoten eukalyptusartig, krautig, heuartig, Kochnote und scharf mit einem Faktor von jeweils -1 gewichtet wurden, erreichten die Geruchsnoten nelkenartig und parfümig mit einem jeweiligen Faktor von -2 eine stärkere Wichtung.

Bei den Aromen und Gewürzen wurde die Aromanote nelkenartig sehr unterschiedlich benotet, so hatten die ätherischen Öle der Fa. Kaders vom Typ Methylchavicol und vom Typ Linalool (ÄÖ TM, ÄÖ TL) mit jeweils -0.8 nur eine geringe Ausprägung, dagegen war bei dem ätherischen Öl der gleichen Fa. vom Typ Eugenol (ÄÖ TE) die Note nelkenartig mit -9.4 sehr stark ausgeprägt. Mit einem Wert von 4.7 bei der ungewichteten Aromanote nelkenartig (Tabelle 7.3-8 im Anhang) wurde fast der Höchstwert von 5.0 (sehr deutlich hervortretend) erreicht. Dieser hohe Wert führte bei diesem ätherischen Öl zu der insgesamt stärksten negativen Wertung von -14.6 in der Summe und damit auch zu dem einzigen, negativen Qualitätswert von -4.2.

Die zweite wichtige negative Aromanote parfümig zeigte eine geringere Schwankungsbreite. Hier lagen die Wertungen zwischen -1.6 beim frischen Basilikumkraut (Gewürz W) und -3.6 beim SFE-Aroma aus dem Gewürz der Fa. Ubena (SFE), dicht gefolgt vom ätherischen Öl der Fa. Kaders vom Typ Linalool (ÄÖ TL) mit einer Ausprägung von -3.4.

Die mit einem Faktor von -1 weniger stark gewichteten anderen Geruchsnoten erreichten Ausprägungen bis zu -2.0. Die Werte schwankten bei den Noten eukalyptusartig, krautig, heuartig und scharf um einen Wert von -1.0, während die Kochnote mit Werten bis zu -0.4 kaum ins Gewicht fiel.

Tabelle 3.5-3 Qualitätswerte
Geschmack von Basilikum

	F	Gewürz W	Gewürz U	ÄÖ S	SFE	ASE
basilikum-würzig	4	11.2	11.6	6.4	9.2	13.6
frisch	2	2.8	2.2	2.2	2.8	4.2
aromatisch	2	3.6	4.8	5.2	5.2	4.2
lakritzartig	1	0.9	1.8	4.3	2.1	2.1
süß	1	0.5	0.5	3.5	1.1	0.1
scharf	-1	0.0	-0.3	-1.1	-1.6	-0.1
grün	-1	-1.1	-0.6	-0.3	-1.0	-0.8
blumig	-1	-1.5	-1.3	-0.9	-1.5	-1.0
Kochnote	-1	-0.4	-0.5	-0.4	-0.3	-0.1
bitter	-1	-0.3	-0.5	-0.1	-0.9	-0.4
krautig	-1	-1.8	-2.0	-0.3	-1.5	-0.7
eukalyptusartig	-1	-0.6	-1.1	-1.4	-1.6	-0.2
nelkenartig	-1	-0.5	-0.9	-0.4	-0.9	-1.2
muffig	-1	0.0	-0.5	0.0	-0.1	-0.6
parfümig	-1	-0.6	-0.4	-0.8	-1.6	-0.3
Summe positiv		19.0	20.9	21.6	20.4	24.2
Summe negativ		-6.8	-8.1	-5.7	-11.0	-5.4
Qualitätswert (Summe)	0	12.2	12.8	15.9	9.4	18.8

Tabelle 3.5-4 Qualitätswerte Geruch
von Basilikum

	F	Gewürz W	Gewürz U	ÄÖ TL	ÄÖ TM	ÄÖ TE	ÄÖ S	SFE	ASE
basilikum-würzig	2	7.2	6.0	6.6	6.4	1.8	3.8	5.6	5.6
blumig	2	3.2	2.2	5.2	2.4	2.4	2.4	4.0	3.0
frisch	2	5.8	2.2	5.0	3.2	2.2	5.2	4.4	3.4
lakritzartig	1	1.3	2.6	0.8	3.8	1.0	4.6	2.8	0.9
grün	1	2.6	1.0	1.6	0.7	0.4	1.1	1.2	1.0
aromatisch	1	3.0	2.7	3.0	3.1	2.6	3.3	2.8	2.2
eukalyptusartig	-1	-1.0	-1.4	-1.2	-1.9	-0.6	-1.9	-2.0	-1.0
krautig	-1	-1.2	-1.6	-1.8	-0.9	-0.7	-0.9	-0.9	-1.2
heuartig	-1	-0.4	-1.1	-1.9	-0.4	-0.9	-0.6	-0.4	-1.0
Kochnote	-1	0.0	-0.4	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	0.0	-0.3
scharf	-1	-0.5	-1.7	-0.7	-0.8	-0.5	-0.6	-0.9	-1.1
nelkenartig	-2	-3.2	-2.2	-0.8	-0.8	-9.4	-2.2	-1.8	-3.0
parfümig	-2	-1.6	-2.4	-3.4	-2.6	-2.4	-2.2	-3.6	-2.0
Summe positiv		23.1	16.7	22.2	19.6	10.4	20.4	20.8	16.1
Summe negativ		-7.9	-10.8	-10.0	-7.6	-14.6	-8.5	-9.6	-9.6
Qualitätswert (Summe)	0	15.2	5.9	12.2	12.0	-4.2	11.9	11.2	6.5

3.5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Basilikum zeichnet sich durch ein breites Spektrum an Aromastoffen aus, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Gehalte zu sehr unterschiedlichen Geruchs- und Geschmackseindrücken führen. Man teilt die ätherischen Öle kommerziell in verschiedene Geruchstypen ein, von denen in dieser Arbeit vier verschiedene Typen untersucht worden sind.

Das ätherische Öl vom Linalool-Typ mit seinem Hauptbestandteil Linalool von 54.5% erzielte nicht nur bei dem Testpanel den höchsten Qualitätswert von 12.2, sondern hat nach Angaben der Fa. Kaders auch den höchsten Preis, während der Eugenol-Typ mit einem Eugenolgehalt von 75.9% bedeutend preisgünstiger ist. Eugenol ist als Hauptaromakomponente in Gewürznelken für sein nelkenartiges, würziges Aroma bekannt [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; KOLLMANNSSBERGER, NITZ 1993, 1994]. Dieser nelkenartige Geruch führte beim Testpanel zu einer starken Abwertung des ätherischen Öls. Das ätherische Öl vom Methylchavicol-Typ, zu dem vom Typ her auch das SFE-Aroma der Fa. Flavex zählte, erzielte mit einem Gehalt an Methylchavicol von 85.8 bzw. 58.1% einen ähnlichen hohen Qualitätswert wie der Linalool-Typ. Methylchavicol wird als süß, krautig, anisartig und fenchelartig im Geruch und anisartig im Geschmack beschrieben [ARCTANDER 1969], vom Testpanel wurde diese Note mit dem Begriff lakritzartig beschrieben.

Das ätherische Öl der Fa. Spinnrad war mit einem Gehalt an Methyleugenol von 56.3% und einem Gehalt an Methylchavicol von 33.2% einem gesondertem Typ zuzuordnen. Den negativen nelkenartigen Geruchseindruck des Eugenols weist Methyleugenol nicht auf. Es wurde von ARCTANDER [1969] mit warm, krautig, würzig, ingwerartig und teeartig im Geruch und teeartig, warm, leicht und würzig im Geschmack beschrieben. Auch KOLLMANNSSBERGER und NITZ [1993] konnten bei ihren Untersuchungen an Piment mittels Sniffing-GC nur einen würzigen und keinen nelkenartigen Eindruck feststellen. Auffallend waren bei diesem Aroma die höchsten Wertungen bei den positiven Eindrücken aromatisch und lakritzartig, die u.a. mit 11.9 zu einem ähnlich hohen Qualitätswert für den Geruch wie bei den Typen Linalool und Methylchavicol führten. Bei der Geschmacksbeurteilung wies dieses ätherische Öl zusätzlich zu den Noten aromatisch und lakritzartig auch bei der Aromanote süß den höchsten Wert auf. Es zeigten sich gerade im Geschmack die größten Abweichungen zu den anderen Gewürzen und Aromen. Obwohl die Note basilikum-würzig mit einem Wert von 6.4 am geringsten bewertet wurde, konnte dieses durch relativ hohe Wertungen in den nicht unbedingt typischen positiven Aromanoten wieder ausgleichen werden. Auf eine Aromatisierung von Lebensmitteln mit diesem ätherischen Öl sollte trotz hohem Qualitätswert verzichtet werden, wenn eine Aromatisierung mit der Geschmacks- und Geruchsrichtung "Basilikum" erwünscht wird.

Das gerebelte Basilikumkraut der Fa. Ubena (Gewürz U) ist als Typus zwischen Linalool- und Methylchavicol-Typ einzuordnen. Der aus diesem Gewürz gewonnene Hochdruckextrakt (ASE) zeigte mit 23.9 bzw. 29.7% jeweils hohe Gehalte an diesen Verbindungen. Geruchlich wurden das Gewürz und der daraus gewonnene Extrakt ähnlich beurteilt. Sie lagen mit Werten von 5.9 bzw. 6.5 noch unter dem Wert für frisches Basilikumkraut mit 15.2, was wahrscheinlich auf verarbeitungsbedingte Einflüsse, wie z.B. die erfolgte Trocknung, zurückzuführen war. Die Bewertung des Geschmackes ergab ein anderes Bild. Hier erreichte das ASE-Aroma einen deutlich höheren Qualitätswert als das Gewürz und das frische Basilikumkraut.

Die Aromanote blumig wurde u.a. durch das Linalool hervorgerufen [ARCTANDER 1969; KOLLMANNSSBERGER et al. 1992], dem PINO et al. [1990] sowie KOLLMANNSSBERGER und NITZ [1992] auch den Eindruck citrusartig zuordneten. Hohe Anteile an dieser aromaaktiven Verbindung korrelierten mit hohen Wertungen bei der Geruchsnote blumig, am auffallendsten bei dem ätherischen Öl der Fa. Kaders, welches als Linalool-Typ bezeichnet wurde. Es wies mit dem höchsten Gehalt an Linalool von 54.5 Peakflächen% auch die mit Abstand höchste Geschmackswertung mit einem Wert von 5.2 bei der Note blumig auf.

Wie gezeigt wurde, können die Aromen von Basilikum sehr unterschiedlich sein. Dieses wurde auch bei der Betrachtung der Zusammensetzung, gegliedert nach Verbindungsklassen (Abbildung 3.5-4), ersichtlich. Bei den Basilikumaromen spielen die Monoterpenkohlenwasserstoffe nur eine untergeordnete Rolle. Beim ASE-Aroma (ASE) wurde der mit 10.2% höchste Gehalt festgestellt, der größtenteils auf das Limonen (3.5%) und das Sabinen (2.6%) zurückzuführen ist. Höhere Gehalte an oxygenierten Monoterpenen treten nur beim ätherischen Öl vom Linalool-Typ und beim ASE-Aroma auf, die hauptsächlich auf das Linalool zurückzuführen sind. In den anderen Aromen traten die Phenylpropanderivate in den Vordergrund. Hier dominieren je nach Typ das Methylchavicol (ÄÖ TM, SFE), das Eugenol (ÄÖ TE) bzw. das Methyleugenol (ÄÖ S). Diese Inhaltsstoffgruppe erreicht einen Anteil bei diesen Aromen von bis zu 90% (ÄÖ S). Die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und die oxygenierten Sesquiterpene waren nur bei den Extrakten (SFE, ASE) und bei dem ätherischen Öl Typ Linalool mit zusammen bis zu 16.2% (ÄÖ TL) von Bedeutung. Fettsäuren wurden zusätzlich in den Extrakten bis zu 3.6% nachgewiesen. Im Vergleich zu den Extrakten der anderen Gewürze war damit der Anteil an schwerer flüchtigen Verbindungen gering.

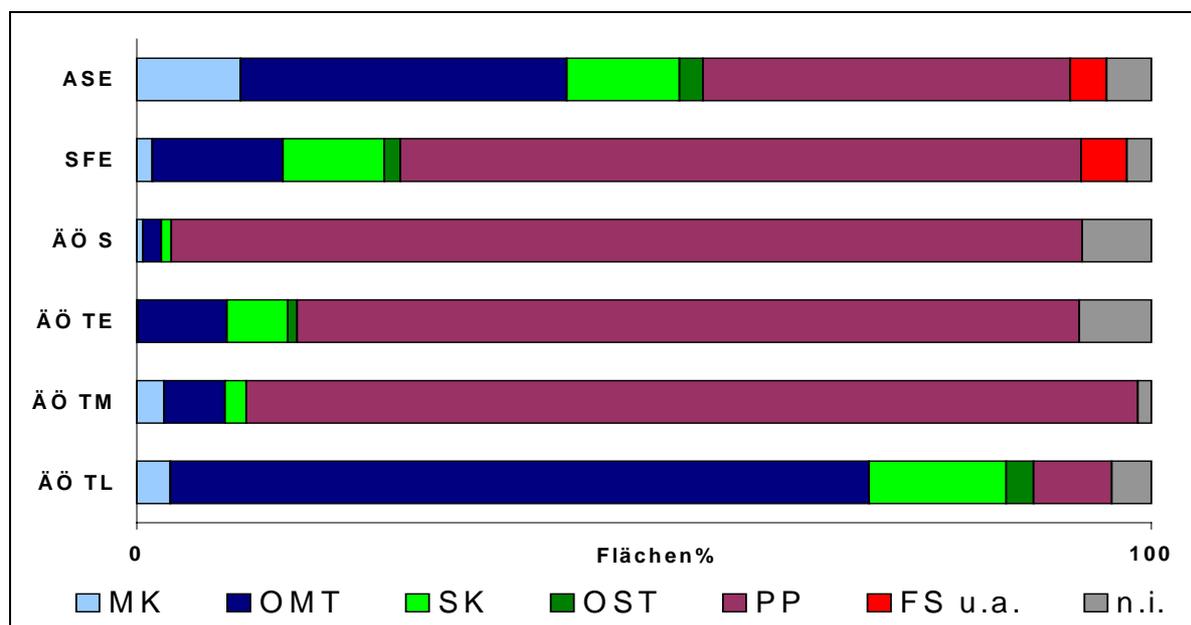


Abbildung 3.5-4 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Basilikumaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, PP = Phenylpropanderivate, FS u.a. = Fettsäuren und andere Verbindungen, n.i. = nicht identifiziert)

3.6 Pfeffer



Abbildung 3.6-1 Pfeffer (Pflanze)

Karibik-Inseln [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Beschreibung: Der immergrüne Pfefferstrauch ist ein ausdauernder bis zu 10 m hoher Schlingstrauch mit Luftwurzeln. Die Blätter sind dunkelgrün, lederartig, rundlich-eiförmig und weisen längslaufende Blattnerven auf. Die meist zweihäusigen Blüten sind in lockeren, hängenden, ca. 10 cm langen Ähren angeordnet. Die 20 bis 30 beerenartigen Steinfrüchte bilden eine der Johannisbeere ähnliche Rispe. Sie sind im reifen Zustand rot gefärbt, in ihrem Inneren liegt der Samen, das Pfefferkorn [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Anbau: Pfeffer wird bevorzugt in Pfeffergärten auf humosen Böden in Küstennähe angebaut. Nach drei Jahren kann die erste Ernte erfolgen. Darauf wird meist 2 mal pro Jahr über einen Zeitraum von 30 Jahren geerntet. Schwarzer Pfeffer wird erhalten, wenn die Früchte unreif geerntet werden. Die untersten Früchte der Rispe müssen sich zu röten beginnen. Die vorgetrockneten Beeren werden von der Rispe abgestreift und evtl. nach einer Kochbehandlung in der Sonne getrocknet. Die Beeren fermentieren und verfärben sich. Es entstehen schwarze, runzelige Früchte mit einem Durchmesser von 3 - 6 mm.

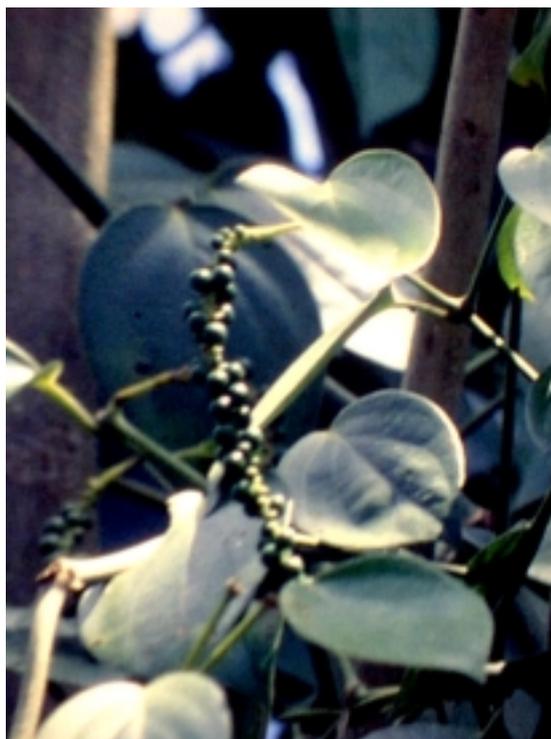


Abbildung 3.6-2 Pfeffer (Rispe)

Piper nigrum L., dt. Pfeffer; engl. Pepper; frz. Poivre; ital. Pepe; spa. Pimenta.

FEMA-Nr. 2844 (schwarz); 2850 (weiß)¹

Familie: *Piperaceae*, Pfeffergewächse

Vorkommen, Verbreitung: Pfeffer ist an der Malabarküste (Indien) beheimatet. Kultiviert wird er in den Tropen, speziell in Indien, Indonesien (Borneo, Java, Sumatra, Penang), Sri Lanka, Vietnam, Thailand, China, Malaysia, Brasilien, Westafrika, Madagaskar und auf den

¹ Veröffentlicht in der GRAS (generally recognized as safety)-Liste der Flavor and Extract Manufacturers' Association (FEMA) in den USA [ROTH, KORMANN 1996]

Grüner Pfeffer wird ebenfalls unreif geerntet, dann jedoch in Lake eingelegt oder schnell getrocknet, z. B. durch Gefriertrocknung. Ein solches Verfahren verhindert das Schwarzwerden der grünen Pfefferkörner. Erreicht wird dieses durch die Inhibierung des Enzyms o-Phenyloxidase. Die grünen Pfefferkörner erreichen eine Größe von 3 - 7 mm.

Bei der Gewinnung von weißem Pfeffer wird die Vollreife der Früchte abgewartet. Sie werden 7-10 Tage in Wasser eingeweicht. Nach Entfernen der äußeren, weichen Schichten der Fruchtwand wird die graue verbleibende Frucht in der Sonne bis zur gelblich-weißlichen Färbung gebleicht und getrocknet. Diese Körner erreichen einen Durchmesser von 2-4 mm [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; ROTH, KORMANN 1996].

Verwendung: Als Gewürz finden die beerenartigen Steinfrüchte ganz oder gemahlen Verwendung. In der Lebensmittelindustrie und der Küche wird Pfeffer universell verwendet. Schwarzer Pfeffer eignet sich vor allem für dunkles Fleisch, Muscheln und Hülsenfrüchte, grüner Pfeffer hingegen besonders für Saucen, Steaks, Geflügel, Käse, Salate und Tomatensuppe. In der Pharmazie und Medizin wird Pfeffer als Stomachikum und Hautreizmittel, in der Volksmedizin auch bei Krätze und Neuralgien eingesetzt [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Inhaltsstoffe: Bei Pfeffer steht der scharfe Geschmack im Vordergrund. Dieser wird durch Säureamide hervorgerufen. Dazu zählen Piperin mit 5 - 8%, Piperettin mit 0.4 - 0.8%, Piperilin mit 0.2 - 0.3% und noch weitere Säureamide. Das ätherische Öl erreicht in weißem Pfeffer einen Anteil von bis zu 2.5%, während der Ölgehalt des schwarzen und grünen Pfeffers bis zu 4.8% betragen kann [HÖRHAMMER 1977; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996]. Weitere wichtige Bestandteile in schwarzem Pfeffer sind etwa 50% Stärke, 6 - 8% fettes Öl sowie die Flavonoglykoside des Kämpferols, des Rhamnetins und des Quercitins [VÖSGEN, HERRMANN 1980].

3.6.1 Extraktion des Pfeffers

Aus den kommerziell erhältlichen Gewürzen schwarzer, weißer und grüner Pfeffer wurden die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Die Bedingungen sind Kapitel 6.2.1 zu entnehmen. Der grüne Pfeffer wurde zusätzlich einer überkritischen Extraktion mit Kohlendioxid unterzogen. Die Bedingungen sind Kapitel 6.2.5 zu entnehmen. Nähere Erläuterungen zu dieser Methode finden sich bei Majoran in Kapitel 3.3.1.5. Des Weiteren wurden die Gewürze schwarzer, weißer und grüner Pfeffer mit Hexan bzw. Ethanol unter Hochdruck (ASE) extrahiert. Die Bedingungen sind Kapitel 6.2.4 zu entnehmen. Die Methode ist beim Majoran in Kapitel 3.3.1.4 näher beschrieben. Schließlich wurden kommerziell erhältliche ätherische Öle und Extrakte in die Untersuchungen mit einbezogen.

3.6.2 Analytik des Pfeffers

Die ätherischen Öle und die Extrakte von Pfeffer wurden dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch massenspektrometrische Analyse (GC-MS) sowie durch Vergleich von Retentionsdaten mit denen von Referenzsubstanzen. Einige ätherische Öle und Extrakte wurden zusätzlich mittels ^{13}C -NMR, SFC-MS und HPLC untersucht.

Nachfolgend werden Anwendungen der Kopplung der überkritischen Fluid-Chromatographie mit der Massenspektrometrie (SFC-MS), der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR), der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und der Gaschromatographie (GC) an Pfefferextrakten und -ölen näher erläutert. Weitere Erläuterungen zur GC finden sich in den Kapiteln 3.3.2.2 und 3.8.2.1, zur SFC-MS in Kapitel 3.4.2.1 und zur ^{13}C -NMR in Kapitel 3.8.2.2. Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie wurde bereits im Kapitel 3.3.2.1 erläutert.

3.6.2.1 Massenspektrometrische Untersuchungen von Pfefferaromen

Die Aromen wurden mit einem SFC-MS- und zwei verschiedenen GC-MS-Systemen untersucht. Nachfolgend werden am Beispiel von Pfefferaromen die Methoden diskutiert.

3.6.2.1.1 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die Kopplung Gaschromatographen mit Massenspektrometern (GC-MS) liefert wichtige strukturspezifische Aussagen, damit stellt die Massenspektrometrie die ideale Detektionsmethode für die Gaschromatographie dar. Aufgrund der massenspektrometrischen Fragmentierungsmuster lassen sich strukturelle Aussagen treffen. Bekannte Substanzen lassen sich anhand von Referenzspektren in Kombination mit Retentionszeiten relativ sicher identifizieren. Bei unbekanntem Substanzen lassen sich in vielen Fällen Aussagen über das Molekulargewicht und die Verbindungsklasse treffen. Beispielsweise können bei der Identifizierung von Säureamiden in Pfeffer nach KOLLMANNBERGER und NITZ [1992] die Piperidine an den charakteristischen Fragmenten m/e 84 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$) sowie m/e 112 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N-CO}^+$) und die Pyrrolidide an den Fragmenten m/e 70 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$) sowie m/e 98 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N-CO}^+$) erkannt werden.

Für die Gaschromatographie von Pfefferextrakten kommen aufgrund der zur Trennung benötigten hohen Temperaturen nur temperaturstabile unpolare Trennkapillaren in Betracht. Es wurde deshalb eine unpolare CP-Sil-5-Kapillare verwendet (Bedingungen siehe Kapitel 6.3.2). In Abbildung 3.6-3 ist das Totalionenstromchromatogramm (TIC) eines kommerziellen SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (Fa. Raps) wiedergegeben. In diesem Extrakt sind laut Herstellerangaben neben 3% ätherischem Öl (hier fast ausschließlich Terpenkohlenwasserstoffe) rund 40% Säureamide enthalten.

Die Trennung der einzelnen Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe ist verhältnismäßig gut, während die Säureamide im Bereich von 1200 bis 2400 Scans nicht vollständig getrennt wurden und z.T. stark verbreiterte Peaks aufwiesen, so wie z.B. die Hauptkomponente E,E-Piperin kein erkennbares Peakmaximum auf. Eine Identifizierung von Komponenten im Detektionsbereich von 1800 bis 2200 Scans gestaltet sich generell schwierig.

Bei Trenntemperaturen bis ca. 280°C kommt es zu verstärktem Säulenbluten, welches die Auswertung der Spektren erschwert. Die Massenspektren einiger identifizierter Pfefferkomponenten sind im Anhang ab Seite 7-197 abgebildet.

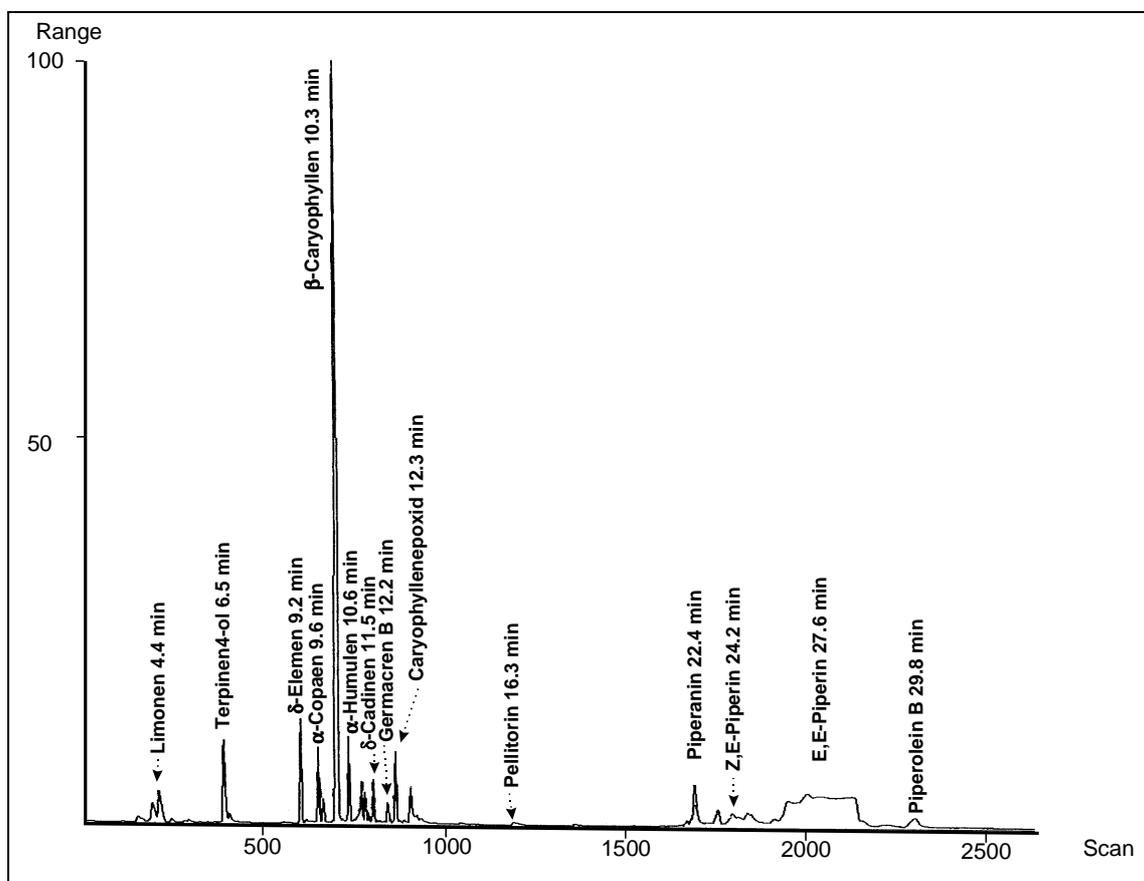


Abbildung 3.6-3 GC-MS-TIC eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer

Zusammenfassend betrachtet läßt sich die Trennung und Identifizierbarkeit der Terpene als gut bezeichnen, während eine Identifizierung der einzelnen Säureamide nicht immer möglich war. Die Mengenverhältnisse von Terpenkohlenwasserstoffen und Säureamiden wurden im Totalionenstromchromatogramm des Extraktes nicht korrekt erfaßt, da nicht der gesamte Anteil an schwer flüchtigen Komponenten bei einer Injektionstemperatur von 200°C verdampfte und auf die Kapillare gelangte.

3.6.2.1.2 Überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS)

Während Gaschromatographen schon lange erfolgreich mit Massenspektrometern gekoppelt wurden, erwies sich eine Kopplung der überkritischen Fluid-Chromatographie (SFC) mit der Massenspektrometrie (MS) lange Zeit als problematisch. Der Übergang von der überkritischen Phase in der Trennsäule in die unterkritische Phase im Massenspektrometer, der zu Kondensationen des Analyten im Interface geführt hat, konnte mit dem in Kapitel 3.4.2.1.1 beschriebenen Interface verbessert werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse der beiden Methoden verglichen.

Beispielhaft wurden die Extrakte von schwarzem Pfeffer chromatographiert. Pfefferextrakte stellen aufgrund ihres Anteils an schwer flüchtigen Säureamiden besondere Anforderungen an das chromatographische System.

Bei der SFC-MS wurde eine unpolare SB-Biphenyl-30-Kapillare verwendet (Bedingungen siehe Kapitel 6.3.3). In Abbildung 3.6-4 ist das Totalionenstromchromatogramm (TIC) eines Extraktes von schwarzem Pfeffer wiedergegeben. Der Extrakt wurde unter den in Kapitel 6.2.4 beschriebenen Bedingungen mittels ASE gewonnen. Die Trennung der Monoterpenkohlenwasserstoffe vom Lösungsmittel war unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig möglich, während die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe ausreichend getrennt wurden. Im Bereich der Säureamide (von Scan 1600 bis 3000) kam es zu einer guten Auftrennung. Die Hauptkomponente E,E-Piperin zeigte jedoch ein starkes Heading. Die Identifizierung von weiteren Komponenten im Bereich von 2400 bis 2600 Scans wurde dadurch erschwert. Die Massenspektren einiger identifizierter Peaks sind im Anhang ab Seite 7-197 wiedergegeben. Sie sind von guter Qualität und lassen sich ohne weiteres mit Massenspektren von GC-MS-Systemen vergleichen.

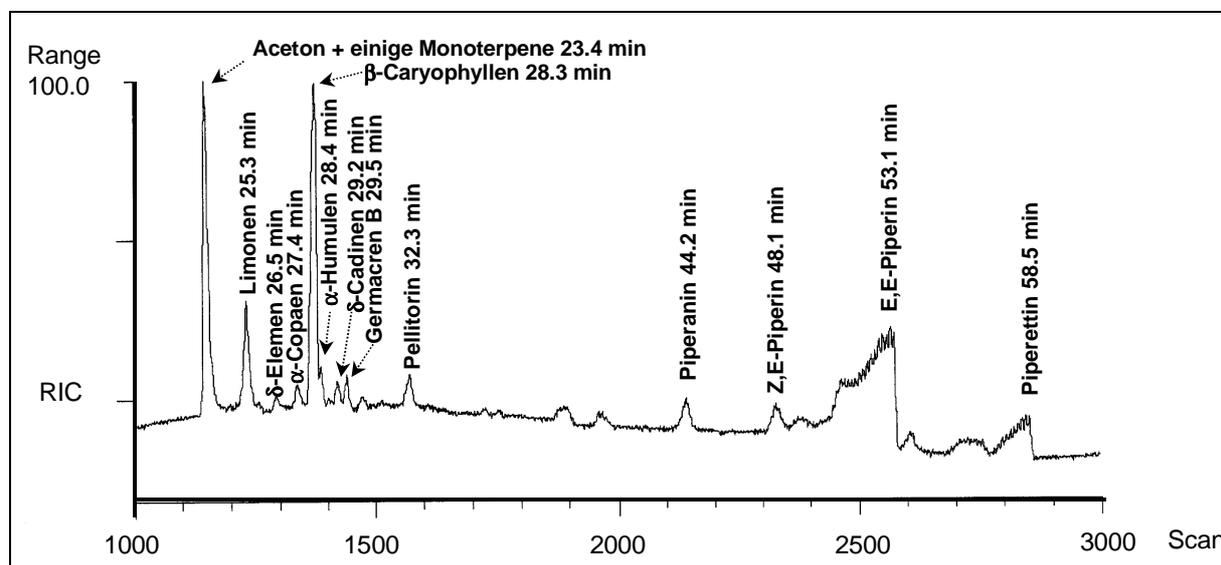


Abbildung 3.6-4 SFC-MS-TIC eines ASE-Aromas von schwarzem Pfeffer

3.6.2.1.3 SFC-MS und GC-MS im Vergleich

Beim Vergleich der beiden Methoden stellte sich heraus, daß die GC-MS im Bereich der leichter flüchtigen Komponenten der SFC-MS deutlich überlegen war, während die SFC-MS im Bereich schwerer flüchtiger Verbindungen ihre Vorteile hatte. Der wichtigste Vorteil der SFC-MS lag im Injektionssystem. Während bei der GC-MS die schwer flüchtigen Substanzen im Injektor nur unvollständig verdampften und damit nicht komplett auf die Kapillare gelangten, kam es bei Verwendung einer Probenschleife in der SFC-MS zu keinen Verlusten, da die gesamte Untersuchungsprobe in die Trennkapillare gelangte. Ein weiterer Vorteil lag in der niedrigen Trenntemperaturen von 70°C, wodurch ein Säulenbluten praktisch nicht auftrat.

3.6.2.2 Kernresonanzspektroskopie eines Pfefferextraktes und des E,E-Piperins (^{13}C -NMR)

Die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie liefert Informationen über das Kohlenstoffgerüst des gemessenen Moleküls. Die beobachteten Frequenzen der ^{13}C -NMR-Spektren liegen bei einem Magnetfeld von 4.7 Tesla bei 50.29 MHz. Im Vergleich zur ^1H -NMR-Spektroskopie treten praktisch keine Kopplungen zwischen den ^{13}C -Kernen auf. Die ^1H - ^{13}C -Kopplungen werden durch eine geeignete Einstrahlung, hier Breitbandentkopplung (BB), gesättigt und damit unterdrückt. Damit kommen im entsprechenden Spektrum (BB) nur Singulettts vor. Eine Ausnahme bilden die deuterierten Lösungsmittel, da die bei der Breitbandentkopplung nicht gesättigten ^{13}C -D-Kopplungen zu einer Aufspaltung der Signale führen, bei deuteriertem Chloroform (CDCl_3) und deuteriertem Benzol (C_6D_6) jeweils zu einem Triplett.

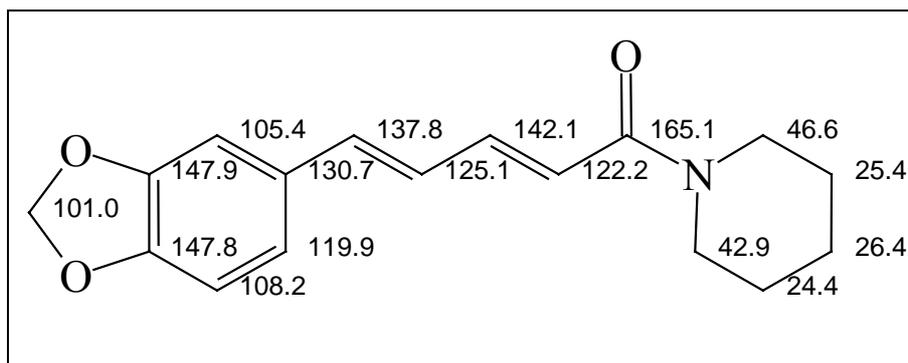
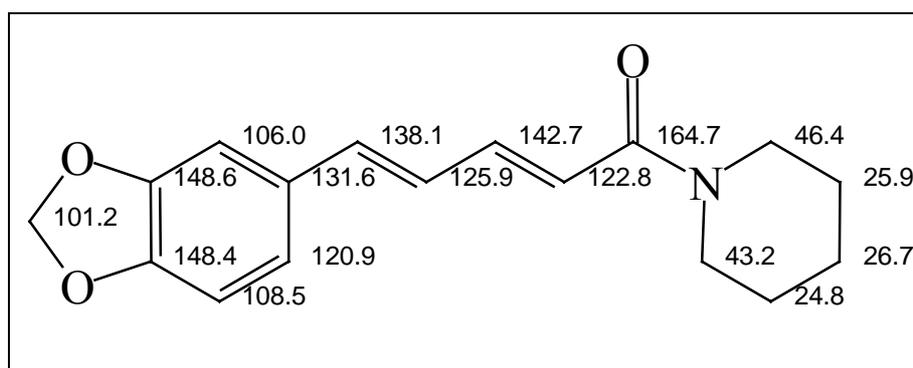
Durch die Breitbandentkopplung werden auch die ^{13}C - ^1H -Resonanzen gesättigt. Aufgrund dieser Sättigung verändert sich aber die Besetzung der Energieniveaus von ^{13}C -Kernen. Der energieärmere Zustand erfährt eine stärkere Besetzung, so daß die beeinflussten Kerne mehr Energie aufnehmen bzw. abgeben können. Die daraus resultierende Intensitätssteigerung im ^{13}C -NMR-Spektrum nennt man Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE). Aus dem NOE-Effekt ergibt sich folgende Reihenfolge der Intensität: $\text{NOE}(-\text{CH}_2-) \sim \text{NOE}(-\text{CH}_3) > \text{NOE}(=\text{CH}-)$. Es ist daher nur eine vorsichtige Abschätzung der Intensitäten von ^{13}C -Kernen in ähnlicher chemischer Umgebung möglich. Da das Signal von TMS in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie im Gegensatz zur ^1H -NMR-Spektroskopie zu gering ist, zieht man häufig das Lösungsmittel als Referenz heran.

Gute Beispiele für die Anwendungsmöglichkeiten der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Stoffgemischen lieferten FORMACEK und KUBECZKA [1982], die eine Reihe ätherischer Öle untersuchten und die Ergebnisse mit GC-Analysen verglichen. Die Autoren zeigten, daß mit dieser Methode eine sichere Identifizierung der einzelnen Ölbestandteile ohne vorhergehende Isolierung bzw. Fraktionierung möglich ist.

Die ätherischen Öle und die flüssigen SFE-Extrakte konnten in CDCl_3 und C_6D_6 sehr gut gelöst werden, während die zähflüssigen Pfefferextrakte in CDCl_3 besser löslich waren. Der überkritisch gewonnene Majorantotalextrakt (Fa. Raps) ließ sich im Gegensatz zu Muskatnuß- und Thymiantotalextrakten auch in anderen deuterierten Lösungsmitteln nicht komplett lösen.

3.6.2.2.1 Lösungsmiteleinflüsse auf die ^{13}C -NMR-Signale von E,E-Piperin

Das Lösungsmittel hat einen Einfluß auf die chemische Verschiebung und die Intensität der Signale. Dieses wird beim Vergleich der Spektren von E,E-Piperin in CDCl_3 und C_6D_6 deutlich. Die Versuchsbedingungen der ^{13}C -NMR sind in Kapitel 6.3.4 aufgeführt. Die Zuordnungen der Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen des E,E-Piperin lassen sich der Abbildung 3.6-5 bzw. Abbildung 3.6-6, die Intensitäten der Signale der Tabelle 3.6-1 entnehmen.

Abbildung 3.6-5 Formel des E,E-Piperin mit NMR-Spektraldaten in CDCl_3 Abbildung 3.6-6 Formel des E,E-Piperin mit NMR-Spektraldaten in C_6D_6 Tabelle 3.6-1 NMR-Spektraldaten von E,E-Piperin in CDCl_3 und C_6D_6

	<i>M.</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
CDCl_3	PPM	165.1	147.9	147.8	142.1	137.8	130.7	125.1	122.2	119.9
	%Int.	47	46	33	88	88	45	76	88	81
C_6D_6	PPM	164.7	148.6	148.4	142.7	138.1	131.6	125.9	122.8	120.9
	%Int.	40	39	32	83	93	44	99	100	82
	<i>M.</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
CDCl_3	PPM	108.2	105.4	101.0	46.6	42.9	26.4	25.4	24.4	
	%Int.	87	74	78	9	9	9	9	100	
C_6D_6	PPM	108.5	106.0	101.2	46.4	43.2	26.7	25.9	24.8	
	%Int.	92	100	92	4	5	6	6	96	

Die chemischen Verschiebungen von E,E-Piperin in C_6D_6 sind bis auf zwei Ausnahmen um bis zu 1 ppm größer als in CDCl_3 . Kein Kohlenstoffatom wies in beiden Lösungsmitteln die gleiche Verschiebung auf. Der Einfluß des Lösungsmittels ist bei einem Vergleich von Meßdaten somit zu berücksichtigen. Die Intensitäten der Signale zeigen drei wichtige Unterschiede. In C_6D_6 sind vier der Signale des Piperidinringes mit relativen Intensitäten von 4 bis 6% fast nicht erkennbar. Die Kohlenstoffatome mit einer Bindung zum Sauerstoff zeigen in CDCl_3 meist deutlich erhöhte relative Intensitäten, während die konjugierten Methylengruppen in C_6D_6 erhöhte relative Intensitäten aufweisen.

3.6.2.2.2 Lösungsmiteleinflüsse auf die ^{13}C -NMR-Signale eines Pfefferextraktes

Zur Überprüfung der Meßergebnisse in natürlichen piperinhaltigen Extrakten wurde exemplarisch ein kommerzieller überkritischer Totalextrakt von schwarzem Pfeffer sowohl in CDCl_3 als auch in C_6D_6 vermessen. Wie in Abbildung 3.6-7 und Abbildung 3.6-8 zu sehen ist, ließ sich in beiden Lösungsmittel das E,E-Piperin in den Spektren des Extraktes gut erkennen.

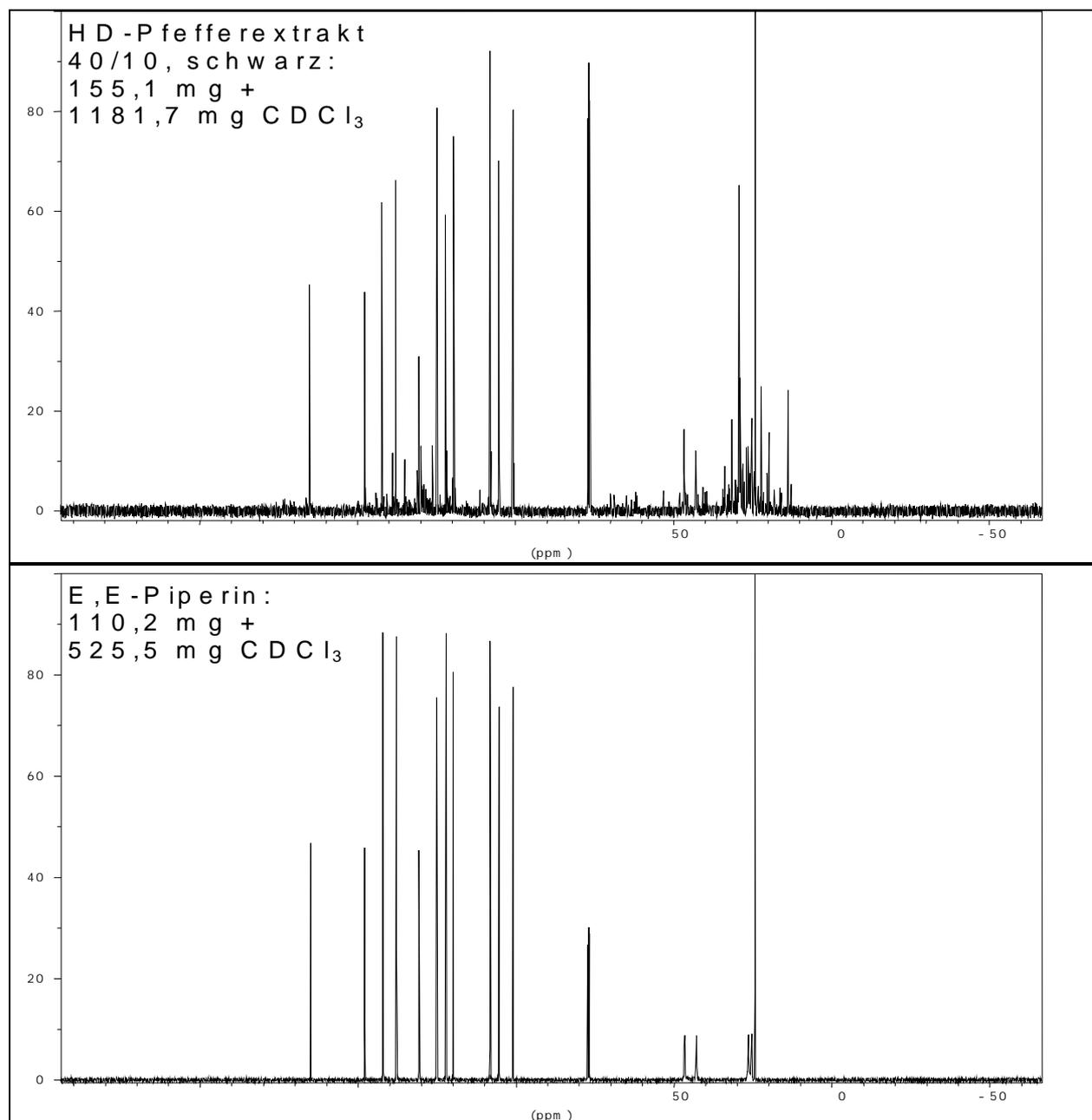


Abbildung 3.6-7 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (total; Fa. Raps) mit denen des E,E-Piperins in CDCl_3

Bei dem in C_6D_6 gelösten Extrakt konnten vier der fünf Kohlenstoffatome des Piperidinringes noch schlechter als bei der Vermessung des reinen E,E-Piperin erkannt werden. Erschwert wurde die Auswertung der Signale der Extraktkomponenten durch die Signale des C_6D_6 selbst.

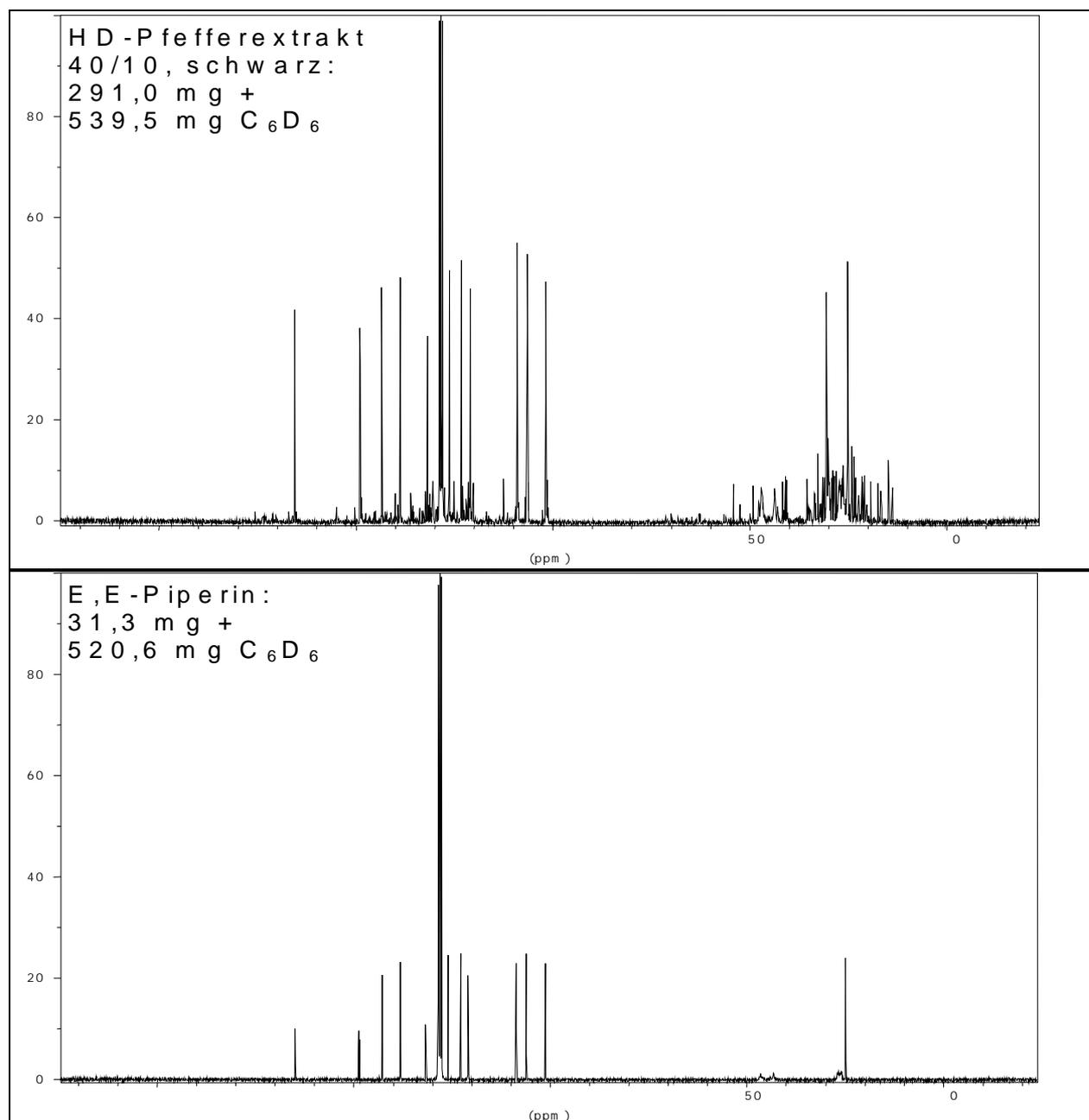


Abbildung 3.6-8 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (total; Fa. Raps) mit denen des E,E-Piperins in C_6D_6

Allgemein läßt sich feststellen, daß $CDCl_3$ mit seinen drei Signalen bei 77 ppm weniger stark die Auswertung von Pfefferaromen stört als C_6D_6 mit seinen Signalen bei 128 ppm, da weniger Signale von Bestandteilen ätherischer Öle und Extrakte durch das deuterierte Lösungsmittel überlagert wurden.

3.6.2.3 Hochleistungsflüssigchromatographische Untersuchung eines Pfefferextraktes (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion hat sich zur Analyse von Phenylpropanen, z. B. Myristicin [ARCHER 1988], und Säureamiden, z. B. Piperin [ARCHER 1986; SEMLER, GROSS 1988; VERZELE et al. 1989], als geeignet erwiesen. Sie ist auch zur Untersuchung von anderen im UV-Bereich absorbierenden Gewürzinhaltsstoffen wie Flavonoiden und Phenolen eingesetzt worden [VÖSGEN, HERRMANN 1980; VARIYAR, BANDYOPADHYAY 1994]. Dagegen ist sie zur Analyse ätherischer Öle wegen der Komplexität ihrer Zusammensetzung und der niedrigen UV-Absorption der meisten Terpene nur bedingt geeignet. Für eine HPLC-Analyse eines ätherischen Öles oder Extraktes empfiehlt sich daher eine Vorfraktionierung, wie sie z. B. von SCHWANBECK [1981] an ausgewählten ätherischen Ölen durchgeführt worden ist.

SCHWARZ et al. [1996] konnten in Thymian mit Hilfe eines Elektrochemischen Detektors erstmals das gegenüber Thymol stärker antioxidativ wirksame oxygenierte Monoterpen p-Cymen-2,3-diol nachweisen und quantifizieren. Dieses ließ sich bisher auf gaschromatographischem Wege aufgrund seiner Thermolabilität nicht bestimmen.

3.6.2.3.1 Kopplung der HPLC mit einem Photodiodenarray-Detektor (HPLC-PDAD)

Eine Kopplung der HPLC mit einem Photodiodenarray-Detektor ermöglicht durch die Aufnahme der kompletten UV/Vis-Spektren eine sicherere Identifizierung zahlreicher getrennter Verbindungen. Die meisten Bestandteile ätherischer Öle, speziell die Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe ohne benzoides System, absorbieren häufig nur im Bereich unterhalb ca. 215 nm, so daß die Vorteile des Photodiodenarray-Detektors nur bedingt zum Tragen kommen.

3.6.2.3.2 Fraktionierung mit der HPLC

Die HPLC ist als schnelle Methode zur Fraktionierung von ätherischen Ölen und Extrakten geeignet. Die erfolgreiche Einsatz der HPLC bei der fraktionierten Analyse ätherischer Öle konnte SCHWANBECK [1981] deutlich zeigen. In Anlehnung an diese Arbeit wurden verschiedene semipräparative Fraktionierungen durchgeführt. Die in Kapitel 6.3.7 aufgeführten Bedingungen, mit einer RP18-Säule und einem Methanol/Wasser-Gemisch 92/8 als mobiler Phase, erwiesen sich als am geeignetsten zur Auftrennung von ätherischen Ölen und Gewürzextrakten.

Die gewonnenen Fraktionen wurden sensorisch beurteilt und dann nach den in Kapitel 6.3.7 genannten Bedingungen für die GC aufgearbeitet und konzentriert. Die Zusammensetzung wurde daraufhin gaschromatographisch auf einer DB-Wax-Kapillare bestimmt. In Abbildung 3.6-9 sind beispielhaft die Gaschromatogramme der HPLC-Fraktionen eines kommerziellen überkritischen Fluid-Extraktes von weißem Pfeffer (Fa. Raps) zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigten, daß eine komplette Trennung der Monoterpenkohlenwasserstoffe von den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen möglich ist. Eine Auftrennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe gelang in der Gruppe der Sesquiterpene besser. Die Hauptkomponente im Extrakt von weißem Pfeffer, β -Caryophyllen, war der dominierende Sesquiterpenkohlenwasserstoff in den Fraktionen 11 bis 16. Die Abtrennung der oxygenierten Terpene von den Monoterpenkohlenwasserstoffen gelang nur partiell. Diese Probleme lassen sich aber durch eine Vorfraktionierung mit Hilfe der Trockensäulen-Chromatographie umgehen, da mit dieser Methode die polaren oxygenierten Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen leicht abgetrennt werden können.

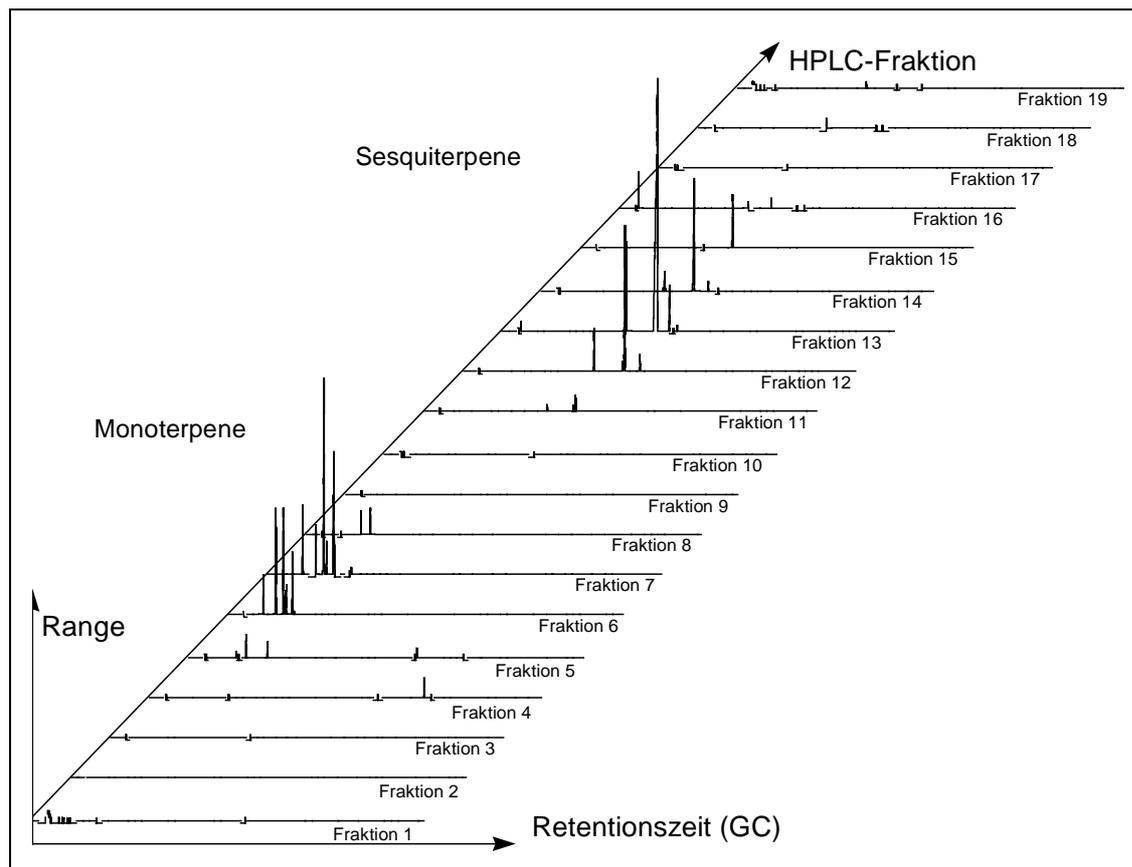


Abbildung 3.6-9 Gaschromatogramme der HPLC-Fractionen eines SFE-Aromas von weißem Pfeffer (selektiv; Fa. Raps)

3.6.2.3.3 Sensorische Beurteilung der Fraktionen

Die HPLC-Fraktionierung ermöglichte eine Aufteilung in sensorisch unterschiedliche Substanzgemische. Da die Fraktionierung nicht zu Einzelsubstanzen führte, ließ sich der sensorische Eindruck nur den verschiedenen Verbindungsklassen zuordnen. Eine Zusammenstellung der sensorischen Beurteilungen in Bezug auf die Farbe und den Geruch der Fraktionen und der ihnen zugeordneten Verbindungen sind in Tabelle 3.6-2 aufgeführt.

Tabelle 3.6-2 Sensorische Beurteilung der HPLC-Fractionen eines SFE-Aromas von weißem Pfeffer (selektiv; Fa. Raps)

Fraktion	Farbe	Geruchseindruck	Zusammensetzung	Fraktion	Farbe	Geruchseindruck	Zusammensetzung
1	farblos	-	-	11	farblos	schwach grün, Suppengewürz	SK
2	farblos	Kuhstallnote, leicht pfeffrig	OMT	12	farblos	schwach grün, süßlich, Suppengewürz	SK
3	gelb	fruchtig, pfeffrig	OMT	13	farblos	streng grün, Suppengewürz	SK
4	leicht gelb	fruchtig, leicht pfeffrig, etwas grün	OST	14	farblos	grün, chloroformartig	SK
5	leicht gelb	grün, unreife Möhren	MK, OST	15	farblos	schwach grün, chloroformartig	SK
6	schwach gelb	terpenig, limonig	MK	16	farblos	chloroformartig	SK
7	farblos	terpenig, limonig-grün	MK	17	farblos	chloroformartig, dumpf	wenig SK
8	farblos	leicht terpenig	MK	18	farblos	schwach chloroformartig	wenig SK
9	farblos	-	-	19	farblos	chloroformartig	wenig SK
10	farblos	-	sehr wenig SK				

OMT bzw. OST: oxygenierte Mono- bzw. Sesquiterpene
MK bzw. SK: Mono- bzw. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe

Die gelbe Farbe des SFE-Aromas fand sich in den Fraktionen 3 bis 6 wieder, während die anderen Fraktionen farblos blieben. Die Geruchseindrücke ließen sich grob den einzelnen Verbindungsklassen zuordnen. Während die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe einen eher unbestimmten schwachen Geruchseindruck hervorriefen, konnte im Bereich der oxygenierten Mono- und Sesquiterpene ein starker Geruchseindruck wahrgenommen werden. Die Fraktionen 2 bis 4 hatten dabei eine pfeffrige Note. In Fraktion 2 fand sich der Aromaeindruck Kuhstallnote, eine für weißen Pfeffer typische Note, wie in Kapitel 3.6.6 noch näher erläutert wird. Die Fraktionen 6 bis 8, in denen die Monoterpenkohlenwasserstoffe dominierten, trat die Aromanote terpenig in den Vordergrund.

3.6.2.4 Gaschromatographische Analyse von Pfefferaromen

Pfeffer weist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Gewürzen auch einen hohen Anteil an schwerer flüchtigen, hoch siedenden aromaaktiven Substanzen auf. Für die gaschromatographische Analyse des Aromas wurde deshalb eine unpolare DB-1-Kapillare mit einer höheren Maximaltemperatur als die polaren Kapillaren eingesetzt. Die polare Supelcowax-10-Kapillare diente als Referenz für die leichter flüchtigen Terpene. Entsprechende Beispielchromatogramme sind in den nachfolgenden Kapiteln wiedergegeben.

3.6.3 Beurteilung von schwarzen Pfefferaromen

Das Aroma von schwarzen Pfeffer wurde sensorisch und analytisch beurteilt. Bei der sensorischen Untersuchung wurde ergänzend mit den jeweiligen kommerziell im Handel erhältlichen Gewürzen verglichen. Dieser sensorische Vergleich ist in Kapitel 3.6.6 ausführlich behandelt. Zur analytischen Bestimmung der Zusammensetzung der Aromen des schwarzen Pfeffers wurde hauptsächlich die Gaschromatographie herangezogen. Die anderen Analysemethoden wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Die untersuchten Aromen und Gewürze des schwarzen Pfeffers sind in Tabelle 3.6-3 mit ihren entsprechenden Abkürzungen aufgelistet. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Bestimmung der Inhaltsstoffe sind in Tabelle 3.6-4 aufgeführt.

Tabelle 3.6-3 Die untersuchten Proben von schwarzem Pfeffer

Gewürz G	ganze schwarze Pfefferkörner, Fa. Fuchs
Gewürz M	gemahlene Gewürz G
Gewürz WG	ganze schwarze Pfefferkörner, Wochenmarkt
Gewürz WM	gemahlene Gewürz WG
ÄÖ W	Wasserdampfdestillat von Gewürz WM ¹
ÄÖ K	kommerzielles ätherisches Öl Pfeffer, Fa. Frey + Lau
SFE S	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von schwarzem Pfeffer, Fa. Raps
SFE T	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt von schwarzem Pfeffer, Fa. Raps
SFE K	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von schwarzem Pfeffer, Fa. Kaders
ASE H	ASE mit Hexan von Gewürz M ²
ASE E	ASE mit Ethanol von Gewürz M ²
OR	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) von schwarzem Pfeffer, Fa. Kaders

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Die Hauptkomponenten im ätherischen Öl von schwarzem Pfeffer waren die Monoterpenkohlenwasserstoffe Δ^3 -Caren, Limonen sowie α - und β -Pinen und der Sesquiterpenkohlenwasserstoff β -Caryophyllen mit Gehalten von 5 bis 40 Peakflächen%. Die Extrakte wiesen im Gegensatz zu den ätherischen Ölen zusätzlich teilweise hohe Gehalte an scharf schmeckenden schwer flüchtigen Säureamiden auf. Bestimmend war hier das E,E-Piperin bis zu 50 Peakflächen% (SFE T). Von den Säureamiden konnten allerdings nicht alle Verbindungen eindeutig identifiziert werden, da nur von einzelnen dieser Verbindungen Referenzdaten zugänglich waren.

Das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) enthielt hohe Gehalte der Monoterpenkohlenwasserstoffe α -Pinen und Sabinen mit 18.0 bzw. 20.4 Peakflächen%. Die Gehalte an Δ^3 -Caren und β -Caryophyllen waren dagegen mit 6.2 bzw. 4.8 Peakflächen% geringer als in dem Wasserdampfdestillat (ÄÖ W). Auffallend war der Gehalt an β -Caryophyllenoxid mit 7.3%. Weder ein anderes ätherisches Öl noch ein anderer Extrakt wiesen einen so hohen Gehalt an dem Oxidationsprodukt des β -Caryophyllens auf.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1

² Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

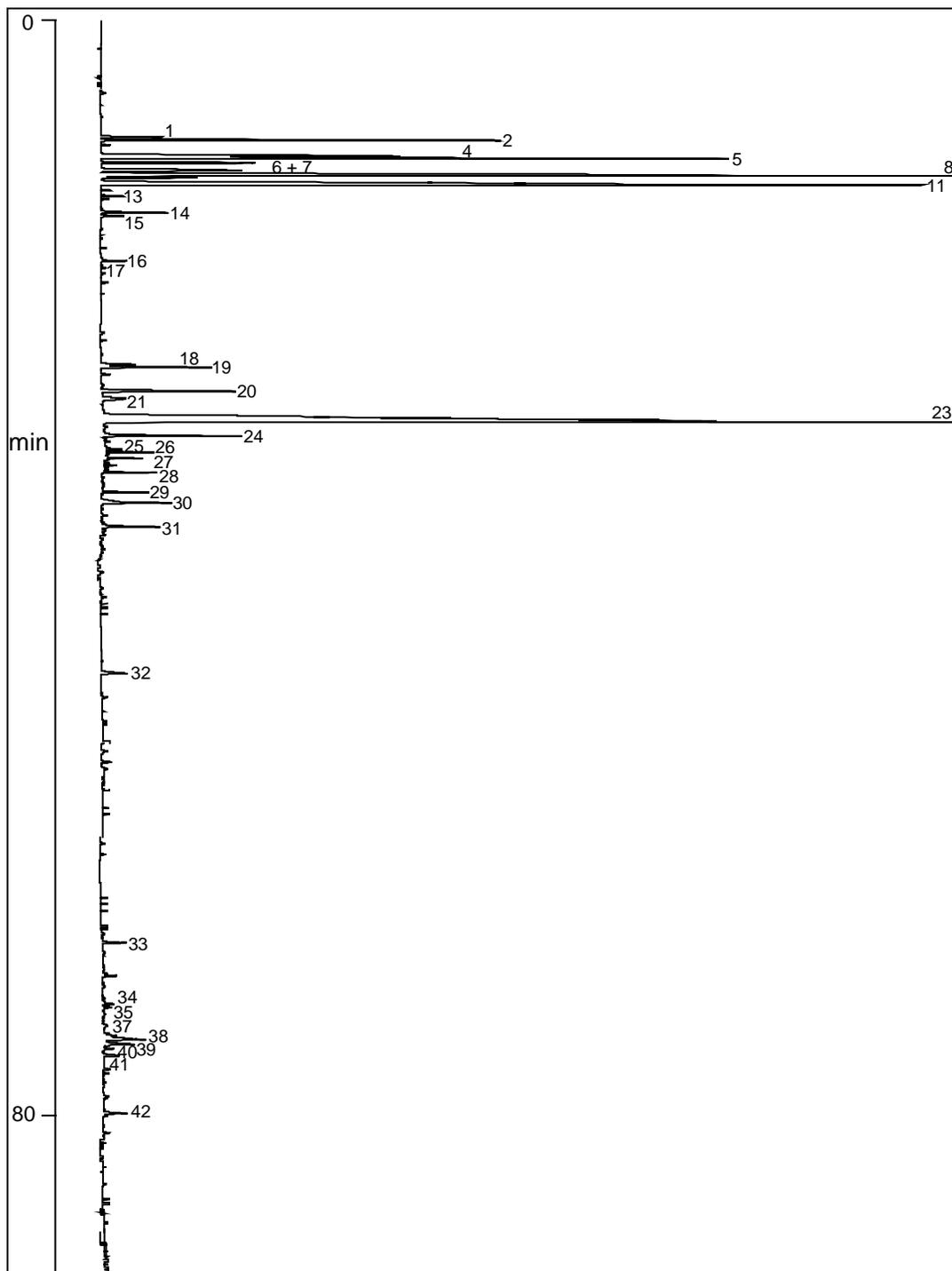


Abbildung 3.6-10 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (selektiv, Fa. Raps; DB-1-Kapillare)

Von den überkritischen Fluid Extrakten wurden drei kommerzielle Extrakte untersucht. Das Chromatogramm des SFE-Aromas der Fa. Raps (SFE S) ist in Abbildung 3.6-10 wiedergegeben. Die Zuordnungen zu den einzelnen Peaknummern sind der Tabelle 3.6-4 zu entnehmen.

Dieser vom Hersteller als Aromaöl bezeichnete Extrakt wies mit einem Gehalt von 1.1 Peakflächen% an E,E-Piperin und einem Gesamtgehalt an Säureamiden von ca. 3 Peakflächen% nur einen geringen Anteil an schwer flüchtigen Verbindungen auf. Der vom Hersteller angegebene Gehalt von 3% konnte damit bestätigt werden. Davon unterschieden sich die Totalextrakte (SFE T; SFE K) der Fa. Raps und der Fa. Kaders. Sie wiesen Gehalte an E,E-Piperin von 49.9 bzw. 42.8 Peakflächen% auf. In der Gruppe der Terpene dominierten wie bei den ätherischen Ölen β -Caryophyllen mit 6.5 bis 25.8 Peakflächen% und die Monoterpenkohlenwasserstoffe Δ^3 -Caren und Limonen mit Gehalten von 4.2 bis 15.5 Peakflächen%.

Der kommerzielle Lösungsmittelextrakt der Fa. Kaders (OR) entsprach in der Zusammensetzung weitestgehend den Totalextrakten der Fa. Raps und Kaders. Der Gehalt an β -Caryophyllen war mit 4.6 Peakflächen% abweichend zu den übrigen Extrakten sehr niedrig.

Die selbst hergestellten Hochdruckextrakte mit Hexan bzw. Ethanol von gemahlenem schwarzen Pfeffer (ASE H; ASE E) der Fa. Fuchs unterschieden sich v.a. im Gehalt an E,E-Piperin mit 2.6 Peakflächen% beim Hexanextrakt (ASE H) bzw. 15.5 Peakflächen% beim Ethanolextrakt (ASE E) und im Gehalt an β -Caryophyllen mit 39.4 bzw. 18.5 Peakflächen%. Für die Monoterpenkohlenwasserstoffe ergaben sich im Ethanolextrakt höhere Gehalte als im Hexanextrakt. Bei den Säureamiden fiel besonders auf, daß die Gehalte an Piperolein A und B, Piperanin u.a. beim Hexanextrakt höher als im Ethanolextrakt waren und sich die Gehalte an E,E-Piperin entgegengesetzt verhielten.

Tabelle 3.6-4 Zusammensetzung der schwarzen Pfefferaromen

Nr.	Substanz	RI _{DB-1} ¹	RI _{SW} ²	ÄÖ W	ÄÖ K	SFE S	SFE T	SFE K	ASE H	ASE E	OR
1	α-Thujen	946	1025	1.1	2.0	0.8	0.3	0.2	0.2	0.4	0.9
2	α-Pinen	956	1021	6.3	18.0	5.3	1.3	1.6	2.3	5.0	7.2
3	Camphen	967	1059	0.1	n.n. ³	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
4	Sabinen	998	1125	0.7	20.4	5.7	0.6	n.n.	2.2	4.6	8.5
5	β-Pinen	1002	1109	11.8	8.8	8.7	2.2	2.7	4.2	7.3	6.9
6	Myrcen	1008	1164	2.0	1.8	2.1	0.5	0.6	1.2	2.2	n.n.
7	α-Phellandren	1021	1164	2.2	n.n.	2.6	0.6	0.6	1.8	2.7	n.n.
8	Δ³-Caren	1029	1148	24.5	6.2	15.5	5.1	5.1	9.1	16.9	5.9
9	α-Terpinen	1033	1180	n.n.	n.n.	n.n.	0.3	n.n.	n.n.	0.1	n.n.
10	p-Cymen	1036	1270	2.4	1.7	0.9	0.3	0.4	0.3	2.3	0.7
11	Limonen	1045	1200	17.3	15.9	15.5	4.2	5.1	9.0	12.1	11.7
12	β-Phellandren	1045	1209	0.4	n.n.	n.n.	0.2	0.1	0.5	0.5	1.3
13	γ-Terpinen	1074	1245	n.n.	n.n.	0.2	0.3	0.4	n.n.	0.1	0.3
14	Terpinolen	1104	1282	0.3	0.3	0.7	0.1	0.2	0.5	0.6	n.n.
15	Linalool	1113	1544	0.3	n.n.	0.3	n.n.	n.n.	0.4	0.2	0.3
16	Terpinen-4-ol	1189	1597	n.n.	0.3	0.3	0.7	1.3	0.2	0.1	n.n.
17	α-Terpineol	1198	1689	n.n.	0.4	0.1	n.n.	0.2	n.n.	0.1	n.n.
18	α-Cubeben	1362	1458	n.n.	0.9	0.5	n.n.	0.5	n.n.	0.1	n.n.
19	δ-Elementen	1366	1480	1.0	0.3	1.5	0.6	0.8	0.9	0.7	0.4
20	α-Copaen	1403	1492	1.7	2.2	1.9	0.5	0.9	1.7	0.9	0.8
21	β-Cubeben	1114	1534	0.2	n.n.	0.6	n.n.	0.2	n.n.	0.1	n.n.
22	β-Elementen	1114	1588	0.5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
23	β-Caryophyllen	1445	1594	22.0	4.8	25.8	6.5	14.1	39.4	18.5	4.6
24	α-Humulon	1480	1665	1.2	0.4	1.6	0.3	0.8	1.9	0.9	0.2
25	Germacren D	1508	1704	0.3	n.n.	0.2	n.n.	0.4	n.n.	0.1	n.n.
26	β-Selinon	1518	1732	n.n.	n.n.	0.5	0.1	n.n.	n.n.	0.1	n.n.
27	α-Selinon	1528	n.b.	n.n.	n.n.	0.6	0.1	0.2	n.n.	0.1	n.n.
28	δ-Cadinon	1558	1792	0.5	0.7	0.6	0.1	0.4	0.7	0.3	0.2
29	Germacren B	1580	n.b.	n.n.	n.n.	0.5	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	n.n.
30	Caryophyllenepoxid	1599	2025	1.0	7.3	1.2	0.1	0.7	0.7	0.2	0.3
31	δ-Cadinol	1662	2227	n.n.	0.3	0.9	0.4	0.8	0.5	0.2	1.1
32	Pellitorin	1999	n.b.	n.n.	n.n.	0.5	0.7	1.5	2.6	1.0	n.n.
33	Piperanin	2619	n.b.	n.n.	n.n.	0.3	1.9	2.1	1.7	1.0	1.3
34	Z,E-Piperin	2744	n.b.	n.n.	n.n.	0.2	0.9	0.8	0.4	0.6	n.n.
35	E,Z-Piperin	2758	n.b.	n.n.	n.n.	0.1	0.5	0.8	2.1	0.3	1.2
36	Isobutylamid ⁴	2785	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	1.2	1.2	1.3	0.0	1.0
37	Piperilin	2867	n.b.	n.n.	n.n.	0.2	2.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38	E,E-Piperin	2915	n.b.	n.n.	n.n.	1.1	49.9	42.8	2.6	15.5	38.7
39	Piperolein A	2922	n.b.	n.n.	n.n.	0.6	2.6	n.n.	2.7	1.1	n.n.
40	Pyrolidid ⁵	2932	n.b.	n.n.	n.n.	0.1	0.1	n.n.	0.6	0.3	n.n.
41	Piperidid ⁶	2955	n.b.	n.n.	n.n.	0.3	2.6	2.3	2.0	0.8	0.5
42	Piperolein B	3134	n.b.	n.n.	n.n.	0.3	2.5	2.6	3.7	1.0	1.7
43	Piperettin	3195	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	0.5	0.5	0.2	n.n.
	Summe			97.7	92.6	98.5	91.3	93.0	98.2	99.8	95.6
	Qualitätswert Geschmack				11.0	10.3	9.6		16.4	10.2	10.6
	Qualitätswert Geruch			13.4	19.2	8.6	8.5	4.3	14.8	7.1	7.7

¹ RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare² RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ evtl. 2,4,9-Octadecadienoyl-Isobutylamid⁵ evtl. 7-MDOPh-2,6-Heptadienoyl-Pyrolidid⁶ 7-MDOPh-2,6-Heptadienoyl-Piperidid

3.6.4 Beurteilung von weißen Pfefferaromen

Die Aromen von weißem Pfeffer weisen eine ähnliche Zusammensetzung wie die Aromen von schwarzem Pfeffer auf, daher wurde analog zu schwarzem Pfeffer das Aroma sensorisch im Vergleich zu kommerziellen Gewürzen beschrieben (Kapitel 3.6.6). Die analytische Zusammensetzung der untersuchten ätherischen Öle und Extrakte wurde vor allem gaschromatographisch bestimmt. Die Tabelle 3.6-5 gibt eine Übersicht über die sensorisch und analytisch untersuchten Proben des weißen Pfeffers mit den jeweils verwendeten Abkürzungen. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Bestimmung der Inhaltsstoffe sowie die Qualitätswerte Geruch und Geschmack sind wie beim schwarzen Pfeffer zusammen mit den jeweiligen Retentionsindices in Tabelle 3.6-6 aufgeführt.

Tabelle 3.6-5 Die untersuchten Proben von weißem Pfeffer

Gewürz G	ganze weiße Pfefferkörner, Fa. Fuchs
Gewürz M	gemahlene Gewürz G
ÄÖ F	Wasserdampfdestillat von Gewürz M ¹
ÄÖ W	Wasserdampfdestillat von gemahlenem weißem Pfeffer, Fa. Wagner ¹
SFE S	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von weißem Pfeffer, Fa. Raps
SFE T	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt von weißem Pfeffer, Fa. Raps
ASE H	ASE mit Hexan von Gewürz M ²
ASE E	ASE mit Ethanol von Gewürz M ²
OR	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) von weißem Pfeffer, Fa. Kaders

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Die Hauptkomponenten der Wasserdampfdestillate von weißem Pfeffer waren die Monoterpenkohlenwasserstoffe Δ^3 -Caren, Limonen sowie α - und β -Pinen mit Gehalten bis zu 20 Peakflächen%. Große Unterschiede ergaben sich bei dem Sesquiterpenkohlenwasserstoff β -Caryophyllen. Im WD von weißem Pfeffer der Fa. Wagner (ÄÖ W) konnte dieser Kohlenwasserstoff mit 58.8 Peakflächen% ermittelt werden. In dem WD von weißem Pfeffer der Fa. Fuchs (ÄÖ F) waren dagegen nur 5.1 Peakflächen% β -Caryophyllen enthalten.

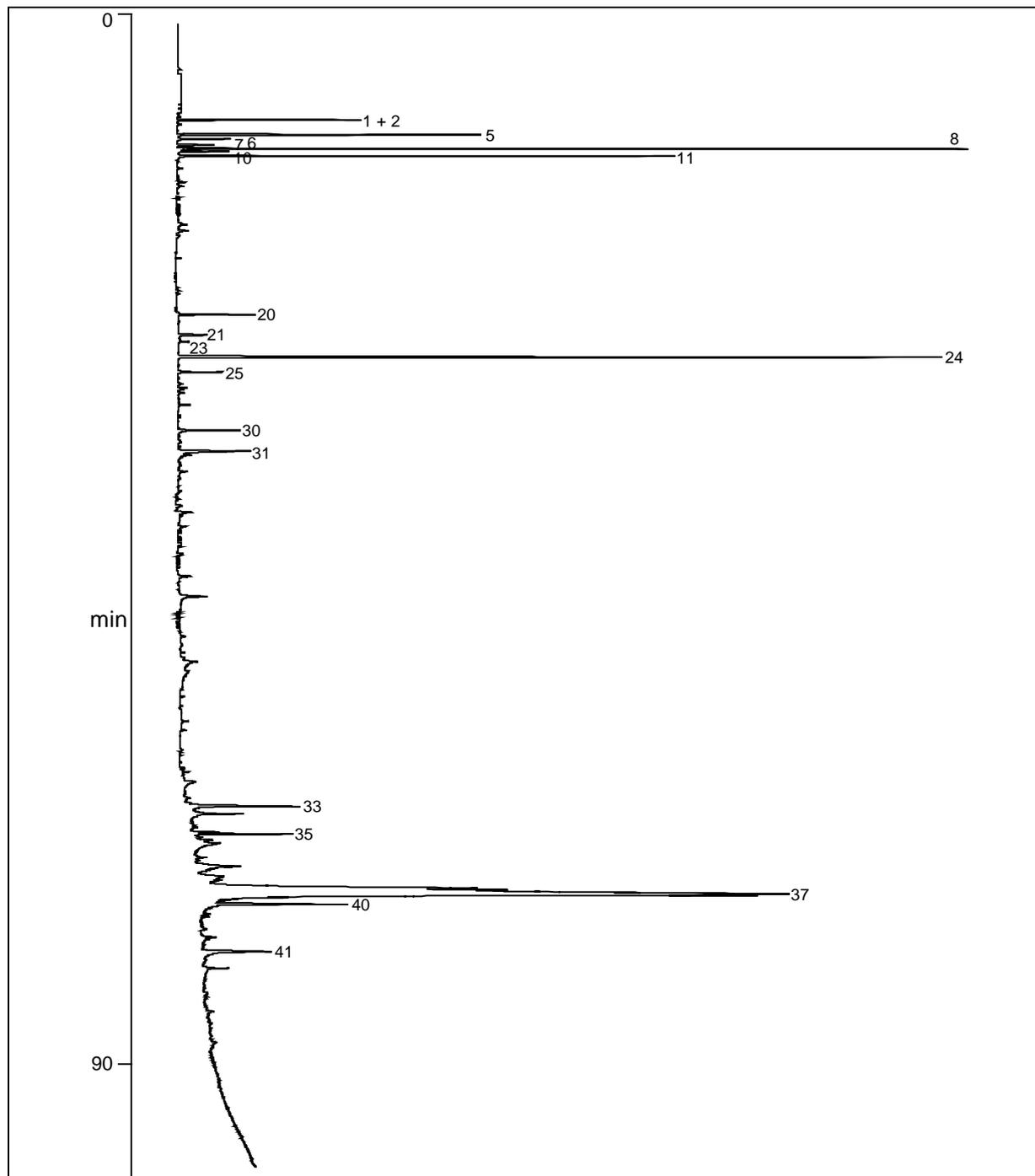
Die Extrakte wiesen im Gegensatz zu den ätherischen Ölen zusätzlich teilweise hohe Gehalte an scharf schmeckenden schwer flüchtigen Säureamiden auf. Bestimmend war bei dem Totalextrakt der Fa. Raps (SFE T), dem Oleoresin der Fa. Kaders (OR) und dem ASE mit Ethanol (ASE E) das Säureamid E,E-Piperin mit Gehalten von bis zu 52 Peakflächen% (SFE T). Auch hier ließen sich nicht alle der übrigen Säureamide eindeutig identifizieren. Das Chromatogramm des SFE-Aromas der Fa. Raps (SFE T) ist in Abbildung 3.6-11 wiedergegeben. Die Zuordnungen zu den einzelnen Peaknummern sind Tabelle 3.6-6 zu entnehmen.

Der überkritische Fluid-Extrakt der Fa. Raps (SFE S), der als Aromaöl bezeichnet wurde, wies mit einem Gehalt von 0.9 Peakflächen% E,E-Piperin und einem Gesamtgehalt an Säureamiden von ca. 3 Peakflächen% nur einen geringen Anteil an schwer flüchtigen Verbindungen auf. Der vom Hersteller angegebene Gehalt von 3% konnte damit bestätigt werden.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1

² Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

Davon unterschied sich der Totalextrakt (SFE T) der Fa. Raps mit einem Gehalt an E,E-Piperin von 51.5 Peakflächen%. Bei den Terpenen dominierten β -Caryophyllen mit 25.1 Peakflächen% beim Selektivextrakt (SFE S) bzw. 11.5 Peakflächen% beim Totalextrakt. Bei den Monoterpenkohlenwasserstoffen enthielt der Selektivextrakt höhere Anteile. Dieser Unterschied trat besonders beim Δ^3 -Caren auf. Es war im Totalextrakt mit 8.3 Peakflächen% vertreten, während es im Selektivextrakt mit 22.1 Peakflächen% nach β -Caryophyllen die Hauptkomponente im Extrakt darstellte.



**Abbildung 3.6-11 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von weißem Pfeffer
(total, Fa. Raps; DB-1-Kapillare)**

Der kommerzielle Lösungsmittlextrakt der Fa. Kaders (OR) hatte mit 13.4 Peakflächen% einen deutlich niedrigeren Gehalt an E,E-Piperin als der Totalextrakt (SFE T), während β -Caryophyllen mit 20.7 Peakflächen% etwa den gleichen Gehalt wie im Selektivextrakt (SFE S) aufwies.

Die Hochdruckextrakte aus gemahlenem weißen Pfeffer der Fa. Fuchs unterschieden sich v.a. im Gehalt an E,E-Piperin mit 2.0 Peakflächen% beim Hexanextrakt (ASE H) bzw. 17.2 Peakflächen% beim Ethanolextrakt (ASE E) und im Gehalt an β -Caryophyllen mit 20.1 bzw. 9.8 Peakflächen%. Die Monoterpenkohlenwasserstoffe waren im Ethanolextrakt und Hexanextrakt annähernd gleich stark vertreten. Bei den Säureamiden fiel auf, daß Piperolein A und B sowie Piperettin im Hexanextrakt höher als im Ethanolextrakt vertreten waren, während sich E,E-Piperin, Piperanin sowie Piperylin umgekehrt verhielten.

Tabelle 3.6-6 Zusammensetzung der weißen Pfefferaromen

Nr.	Substanz	RI _{DB-1} ¹	RI _{SW} ²	ÄÖ F	ÄÖ W	SFE S	SFE T	ASE H	ASE E	OR
1	α-Thujen	946	1025	3.7	n.n. ³	0.3	0.2	0.2	0.3	0.9
2	α-Pinen	956	1021	6.8	0.8	5.1	1.8	4.4	4.3	7.2
3	Camphen	967	1059	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.1	0.2	n.n.
4	Sabinen	998	1125	20.3	n.n.	0.2	0.1	0.3	0.3	4.5
5	β-Pinen	1002	1109	9.9	2.6	10.1	3.4	7.6	6.6	6.4
6	Myrcen	1008	1164	3.2	0.9	2.1	0.6	2.2	1.9	2.6
7	α-Phellandren	1021	1164	3.8	1.4	2.8	0.4	3.7	3.0	n.n.
8	Δ³-Caren	1029	1148	20.6	9.0	22.1	8.3	21.1	18.1	10.2
9	α-Terpinen	1033	1180	0.6	n.n.	0.4	0.1	n.n.	0.1	n.n.
10	p-Cymen	1036	1270	n.n.	1.0	1.3	0.7	0.9	0.7	1.5
11	Limonen	1045	1200	14.8	8.7	16.4	6.0	14.0	11.2	14.6
12	β-Phellandren	1045	1209	4.0	n.n.	0.1	n.n.	0.2	0.3	n.n.
13	γ-Terpinen	1074	1245	1.1	n.n.	0.1	n.n.	0.1	0.1	n.n.
14	E-Sabinenhydrat	1079	1462	n.n.	n.n.	0.1	n.n.	n.n.	0.1	2.3
15	Terpinolen	1104	1282	0.8	0.5	0.8	n.n.	1.0	0.6	n.n.
16	Linalool	1113	1544	1.0	0.4	0.2	n.n.	0.2	0.1	n.n.
17	Terpinen-4-ol	1189	1597	1.7	n.n.	0.3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18	α-Terpineol	1198	1689	n.n.	n.n.	0.1	n.n.	n.n.	0.1	n.n.
19	α-Cubeben	1362	1458	n.n.	n.n.	0.1	n.n.	n.n.	0.1	n.n.
20	δ-Element	1366	1480	n.n.	4.8	2.2	0.9	1.1	0.4	n.n.
21	α-Copaen	1403	1492	n.n.	1.8	0.9	0.5	n.n.	0.1	0.9
22	β-Cubeben	1114	1534	n.n.	n.n.	0.3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
23	β-Element	1114	1588	n.n.	0.7	0.5	0.1	0.1	n.n.	n.n.
24	β-Caryophyllen	1445	1594	5.1	58.8	25.1	11.5	20.1	9.8	20.7
25	α-Humulen	1480	1665	n.n.	2.8	1.0	0.6	1.1	0.4	1.3
26	Germacren D	1508	1704	n.n.	n.n.	0.3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
27	β-Selinen	1518	1732	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
28	α-Selinen	1528	n.b.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
29	δ-Cadinen	1558	1792	n.n.	0.9	0.3	n.n.	0.1	n.n.	n.n.
30	Caryophyllenepoxid	1599	2025	1.0	1.6	1.1	0.9	0.2	0.1	2.1
31	δ-Cadinol	1662	2227	n.n.	0.3	1.0	1.2	n.n.	0.1	2.1
32	Pellitorin	1999	n.b.	n.n.	n.n.	0.1	n.n.	2.8	n.n.	n.n.
33	Piperanin	2619	n.b.	n.n.	n.n.	0.6	2.3	2.7	8.9	0.8
34	Z,E-Piperin	2744	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2.1	1.4	0.6
35	E,Z-Piperin	2758	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	1.0	0.9	0.5	0.5
36	Piperilin	2867	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1.2	n.n.
37	E,E-Piperin	2915	n.b.	n.n.	n.n.	0.9	51.5	2.0	17.2	13.4
38	Piperolein A	2922	n.b.	n.n.	n.n.	0.8	n.n.	3.2	2.1	n.n.
39	Pyrolidid ⁴	2932	n.b.	n.n.	n.n.	0.3	n.n.	0.7	n.n.	n.n.
40	Piperidid ⁵	2955	n.b.	n.n.	n.n.	0.5	2.8	2.0	0.6	0.2
41	Piperolein B	3134	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1.1	n.n.	1.1
42	Piperettin	3195	n.b.	n.n.	n.n.	0.8	1.7	3.6	0.8	n.n.
	Summe			98.3	97.2	99.9	96.8	99.8	91.7	93.9
	Qualitätswert Geschmack				11.2	11.2	7.4	8.9	12.8	9.7
	Qualitätswert Geruch			2.8	15.9	7.5	-0.3	6.3	3.4	3.7

¹ RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare² RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ evtl. 7-MDOPh-2,6-Heptadienoyl-Pyrolidid⁵ 7-MDOPh-2,6-Heptadienoyl-Piperidid

3.6.5 Beurteilung von grünen Pfefferaromen

Im Gegensatz zu weißem und schwarzem Pfeffer standen von grünem Pfeffer keine kommerziellen ätherischen Öle und Extrakte zur Verfügung. Die entsprechenden Aromen wurden daher selbst gewonnen. Eine Übersicht über die sensorisch und analytisch beurteilten Gewürze und Aromen ist Tabelle 3.6-7 mit den jeweiligen Abkürzungen zu entnehmen. Die sensorische Beurteilung, u.a. auch der Vergleich der Extrakte und ätherischen Öle mit den jeweiligen Gewürzen, wird in Kapitel 3.6.6 behandelt. Die gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der untersuchten Aromen kann Tabelle 3.6-8 entnommen werden.

Tabelle 3.6-7 Die untersuchten Proben von grünem Pfeffer

Gewürz G	ganze grüne Pfefferkörner, Fa. Ubena
Gewürz M	gemahlene Gewürz G
ÄÖ U	Wasserdampfdestillat von Gewürz M ¹
ÄÖ W	Wasserdampfdestillat von gemahlenem grünem Pfeffer, Fa. Wagner ¹
SFE	SFE von Gewürz M ²
ASE H1	ASE mit Hexan von Gewürz M, 1. Extraktion ³
ASE H2	ASE mit Hexan von Gewürz M, 2. Extraktion ³
ASE E1	ASE mit Ethanol von Gewürz M, 1. Extraktion ³
ASE E2	ASE mit Ethanol von Gewürz M, 2. Extraktion ³

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Die Hauptkomponenten der Wasserdampfdestillate von grünem Pfeffer waren die Monoterpenkohlenwasserstoffe Δ^3 -Caren, Limonen sowie α - und β -Pinen mit zusammen 29.0 Peakflächen% (ÄÖ W) bzw. 69.8 Peakflächen% (ÄÖ U). Beim Vergleich der untersuchten Proben waren jedoch erhebliche Gehaltsschwankungen erkennbar. Auffällig war besonders der hohe Gehalt an Δ^3 -Caren im Wasserdampfdestillat der Fa. Ubena (ÄÖ U) von 28.4 Peakflächen%, welches im Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) nur mit 6.1 Peakflächen% vertreten war. Im Gegensatz dazu war im letzteren Sabinen mit 8.6 Peakflächen% vertreten, welches in WD der Fa. Ubena nur 0.3 Peakflächen% ausmachte.

Große Unterschiede ergaben sich auch bei dem Sesquiterpenkohlenwasserstoff β -Caryophyllen, der im Wasserdampfdestillat von grünem Pfeffer der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit 25.7% als Hauptkomponente bestimmt wurde und im Wasserdampfdestillat von grünem Pfeffer der Fa. Ubena (ÄÖ U) nur mit 11.6 Peakflächen% enthalten war.

Der überkritische Fluid-Extrakt von gemahlenem grünem Pfeffer der Fa. Ubena wurde unter den in Kapitel 6.2.5 genannten Bedingungen gewonnen. Der auf diese Weise gewonnene Extrakt ähnelt aufgrund des Fehlens von Säureamiden eher einem kommerziellen Selektivextrakt als einem kommerziellen Totalextrakt. Die bereits im ätherischen Öl beschriebenen Monoterpenkohlenwasserstoffe und der Sesquiterpenkohlenwasserstoff β -Caryophyllen waren in diesem Extrakt mit einem Gehalt von 26.3 Peakflächen% bestimmend.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1

² Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.5

³ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

Die mit organischen Lösungsmitteln gewonnenen ASE-Aromen wiesen im Gegensatz zu den ätherischen Ölen und dem SFE-Aroma zusätzlich beachtliche Gehalte an den scharf schmeckenden schwer flüchtigen Säureamiden auf. Das Chromatogramm des mit Ethanol gewonnenen ASE-Aromas der Fa. Ubena (ASE E1) ist in Abbildung 3.6-12 wiedergegeben. Die Zuordnungen zu den einzelnen Peaknummern sind Tabelle 3.6-8 zu entnehmen.

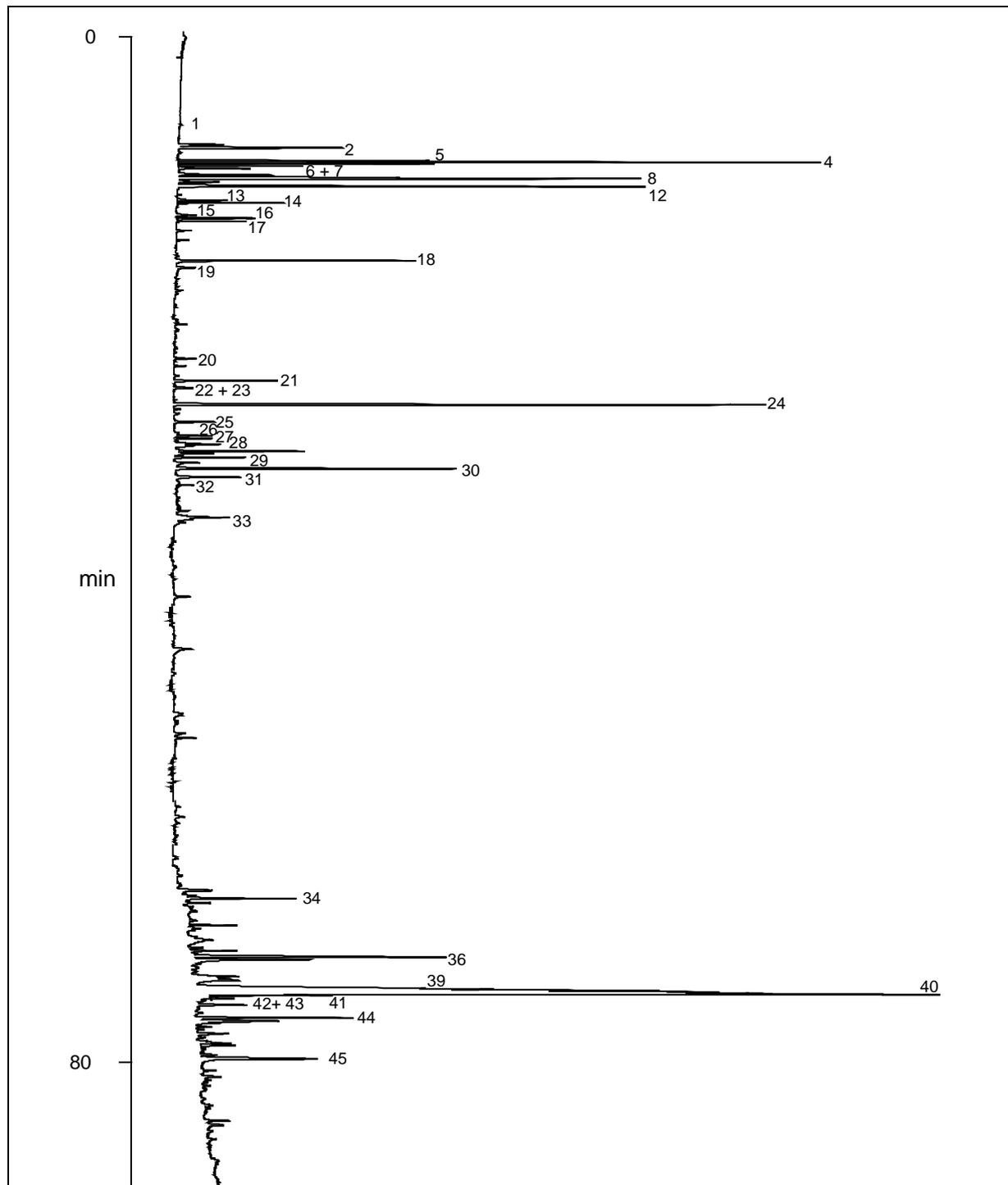


Abbildung 3.6-12 Gaschromatogramm eines ASE-Aromas von grünem Pfeffer
(Ethanol, Fa. Ubena; DB-1-Kapillare)

Beim Hochdruckextrakt mit Ethanol aus dem gemahlene grünen Pfeffer der Fa. Ubena (ASE E1) war das E,E-Piperin mit einem Gehalt von 31.2 Peakflächen% bestimmend, während das isomere Z,E-Piperin nur 1.3 Peakflächen% aufwies. Im entsprechenden Hochdruckextrakt mit Hexan (ASE H1) war dagegen E,E-Piperin nur mit 7.1 Peakflächen% vertreten, während Z,E-Piperin (9.0 Peakflächen%) und E,Z-Piperin (3.8 Peakflächen%) deutlich höhere Gehalte hatten. Von den Säureamiden konnten wie beim schwarzen Pfeffer nicht alle Verbindungen eindeutig identifiziert werden. Bei Peak Nr. 42 entspricht die angegebene Bezeichnung der wahrscheinlichsten Struktur. Peak Nr. 35, der nur im mit Hexan gewonnenen ASE-Aroma auftrat, konnte aufgrund seines Massenspektrums keine genaue Struktur zugeordnet werden, so daß die Massenfragmente angegeben wurden.

Die Hochdruckextraktion von grünem Pfeffer wurden mit Hexan bzw. Ethanol unter identischen Bedingungen mehrmals wiederholt, um die Vollständigkeit der Extraktion zu überprüfen. Bei der Hexanextraktion verteilten sich von den extrahierten Verbindungen 84% auf den ersten (ASE H1) und 16% auf den zweiten Extrakt (ASE H2), während bei den Ethanolextrakten 87% bei dem ersten (ASE E1) und 13% bei dem zweiten Extraktionsschritt (ASE E2) erhalten wurden. Die ersten Extraktionen unterschieden sich nicht nur durch ihre Ergiebigkeit, sondern auch durch ihre unterschiedliche Zusammensetzung. Säureamide wurden im zweiten Extraktionszyklus nicht mehr extrahiert. Bei den Monoterpenkohlenwasserstoffen erhöhten sich die Anteile. Beim Vergleich mit dem ätherischen Öl, welches aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Wasserdampfdestillation gewonnen worden war (ÄÖ U), fällt v.a. der unterschiedliche Gehalt an Sabinen auf, welches in den Extrakten mit 5.6 bis 14.0 Peakflächen% vertreten war, während es im ätherischen Öl nur 0.3 Peakflächen% aufwies.

Tabelle 3.6-8 Zusammensetzung der grünen Pfefferaromen

Nr.	Substanz	RI _{DB-1} ¹	RI _{SW} ²	ÄÖ U	ÄÖ W	SFE	ASE H1	ASE H2	ASE E1	ASE E2
1	α-Thujen	946	1025	2.0	1.5	0.7	0.9	1.8	0.8	0.7
2	α-Pinen	956	1021	5.8	3.6	0.8	3.1	4.4	2.5	3.7
3	Camphen	967	1059	0.2	0.1	n.n. ³	n.n.	n.n.	0.1	n.n.
4	Sabinen	998	1125	0.3	8.6	5.6	9.9	13.9	7.8	14.0
5	β-Pinen	1002	1109	13.3	5.9	1.8	4.7	6.8	2.9	6.9
6	Myrcen	1008	1164	2.2	1.3	0.2	0.3	0.5	0.7	0.5
7	α-Phellandren	1021	1164	1.2	0.8	0.5	0.8	3.3	0.9	3.3
8	Δ³-Caren	1029	1148	28.4	6.1	4.3	5.5	8.9	5.5	10.1
9	α-Terpinen	1033	1180	0.6	0.2	0.2	0.2	n.n.	0.2	n.n.
10	p-Cymen	1036	1270	3.9	1.8	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6
11	Limonen	1045	1200	22.3	13.4	5.5	4.6	7.1	5.3	7.8
12	β-Phellandren	1045	1209	n.n.	n.n.	1.2	1.6	1.8	1.7	2.3
13	γ-Terpinen	1074	1245	n.n.	0.4	1.0	0.9	n.n.	0.4	0.8
14	E-Sabinenhydrat	1079	1462	n.n.	0.1	0.9	1.5	1.8	0.7	1.2
15	Terpinolen	1104	1282	n.n.	0.2	0.4	0.4	n.n.	0.5	0.4
16	Z-Sabinenhydrat	1111	1544	0.1	0.1	0.6	0.6	0.8	0.1	0.5
17	Linalool	1113	1544	0.2	0.2	1.2	1.2	1.8	0.4	1.1
18	Terpinen-4-ol	1189	1597	n.n.	1.0	2.1	2.7	4.5	2.1	2.3
19	α-Terpineol	1198	1689	n.n.	0.2	0.4	0.5	n.n.	0.2	n.n.
20	δ-Elementen	1366	1480	0.5	0.9	0.8	0.3	n.n.	0.2	n.n.
21	α-Copaen	1403	1492	0.5	0.7	4.8	1.8	2.6	1.2	1.5
22	β-Cubeben	1114	1534	n.n.	0.1	0.7	0.2	n.n.	0.1	n.n.
23	β-Elementen	1114	1588	0.2	1.1	1.4	0.5	n.n.	0.3	0.8
24	β-Caryophyllen	1445	1594	11.6	25.7	26.3	11.5	14.8	6.5	7.3
25	α-Humulen	1480	1665	0.8	2.3	2.6	1.2	n.n.	0.5	0.5
26	Germacren D	1508	1704	n.n.	0.2	0.8	0.7	n.n.	0.4	3.7
27	β-Selinen	1518	1732	n.n.	n.n.	2.0	n.n.	n.n.	0.4	n.n.
28	α-Selinen	1528	n.b.	n.n.	n.n.	1.8	1.7	n.n.	0.5	n.n.
29	δ-Cadinen	1558	1792	0.2	1.1	3.0	1.3	2.8	0.7	1.2
30	Elemol	1571	2069	n.n.	0.3	11.4	7.2	12.9	3.3	5.3
31	Germacren B	1580	n.b.	n.n.	0.5	2.4	n.n.	n.n.	0.8	n.n.
32	Caryophyllenepoxid	1599	2025	2.4	2.0	n.n.	0.3	n.n.	0.2	n.n.
33	δ-Cadinol	1662	2227	n.n.	1.4	1.7	1.5	3.4	0.6	1.4
34	Piperanin	2619	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	1.6	n.n.	0.5	n.n.
35	m/e: 43.159.98.239.354	2685	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	1.5	n.n.	n.n.	n.n.
36	Z,E-Piperin	2744	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	9.0	n.n.	1.3	n.n.
37	E,Z-Piperin	2758	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	3.8	n.n.	n.n.	n.n.
39	Piperylin	2867	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1.1	n.n.
40	E,E-Piperin	2915	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	7.1	n.n.	31.2	n.n.
41	Piperolein A	2922	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	1.9	n.n.	0.9	n.n.
42	Pyrolidid ⁴	2932	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.4	n.n.
43	Piperidid ⁵	2955	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	n.n.
44	Piperolein B	3134	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	4.6	n.n.	1.8	n.n.
45	Piperettin	3195	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2.3	n.n.
	Summe			96.8	81.9	87.7	97.5	94.3	89.3	77.9
	Qualitätswert Geschmack				11.4	3.5	13.8		19.9	
	Qualitätswert Geruch			-2.5	9.4	8.6	13.3	5.9	9.3	6.2

¹ RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare² RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ evtl. 7-MDOPh-2,6-Heptadienoyl-Pyrolidid⁵ 7-MDOPh-2,6-Heptadienoyl-Piperidid

3.6.6 Sensorische Beurteilung von Pfeffer und Pfefferaromen

Die sensorischen Untersuchungen der ätherischen Öle und der Extrakte von schwarzem, weißem und grünem Pfeffer erfolgte jeweils im Vergleich zu handelsüblichen Gewürzen. Unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen wurden alle sensorischen Prüfungen durchgeführt. Das Testpanel hat sich zuerst auf die für schwarzen, weißen und grünen Pfeffer entscheidenden Aromabegriffe in einer Einfach beschreibenden Prüfung (DIN 10964) geeinigt.

Die so bestimmten Aromanoten waren weitgehend identisch, so daß die Sensorik von schwarzem, weißem und grünem Pfeffer in diesem Kapitel zusammen diskutiert worden ist. Exemplarisch ist in Abbildung 3.6-13 ein direkter Vergleich der Geschmacksprofile von gemahlener Pfefferkörnern der drei Pfeffersorten wiedergegeben. Der schwarze und der weiße Pfeffer stammte von der Fa. Fuchs, während der gefriergetrocknete grüne Pfeffer von der Fa. Ubena erworben wurde. Auf die nur bei grünem Pfeffer auftretende Aromanote terpenig wurde bei der Darstellung verzichtet.

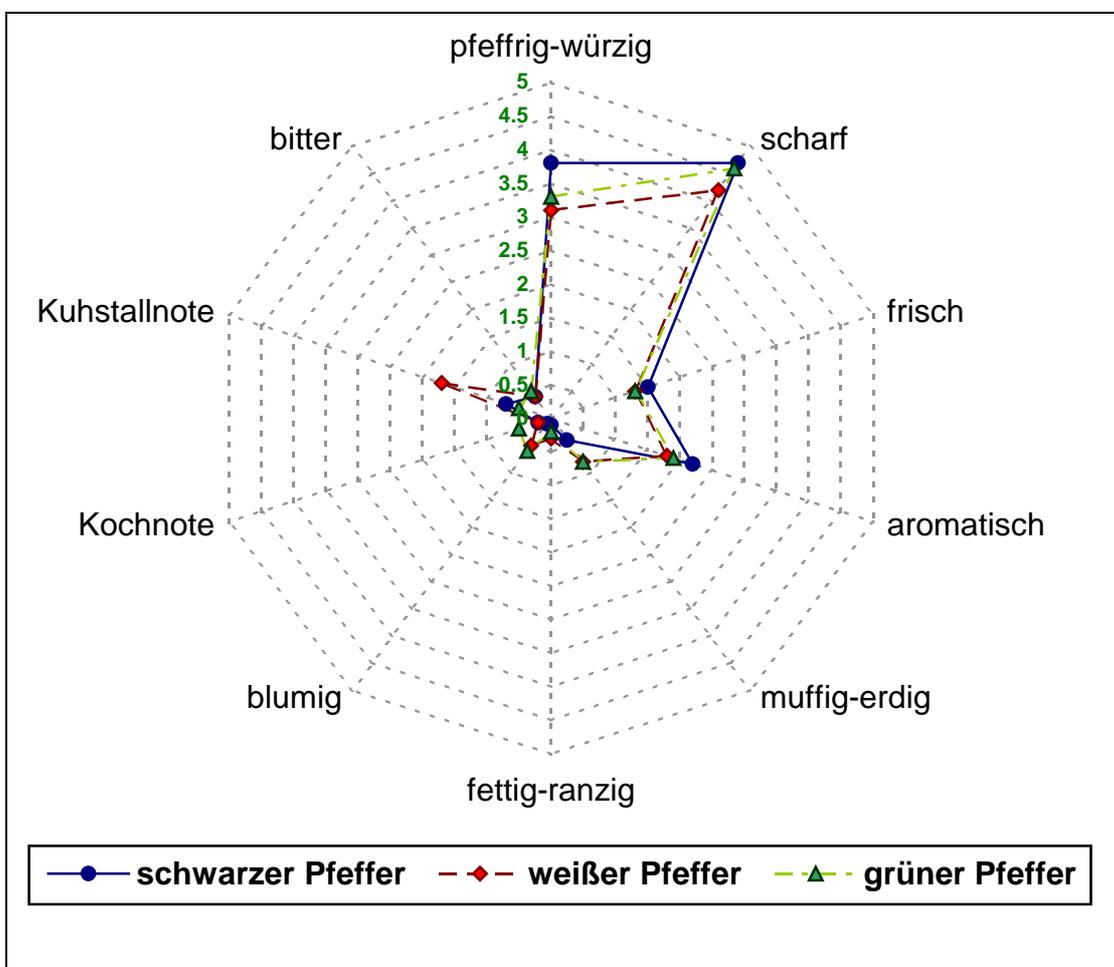


Abbildung 3.6-13 Geschmacksprofile gemahlener Pfefferkörner

Beim Geruch von grünem Pfeffer kam die Aromanote terpenig zusätzlich hinzu, während beim Geruch von schwarzem und weißen Pfeffer die Aromanote anisartig zusätzlich aufgenommen wurde. Mit einer Profilprüfung (E DIN 10967-1) wurde der Geruch bzw. der Geschmack vom Testpanel beurteilt und anschließend gewichtet. Die Ergebnisse der Profilprüfungen sind im Anhang in Tabelle 7.3-9 bis Tabelle 7.3-14 aufgelistet. Die sich aus ihnen nach der Wichtung mit dem entsprechendem Faktor (F) ergebenden Qualitätswerte für den Geschmack und den Geruch der drei verschiedenen Pfeffertypen sind in Tabelle 3.6-9 bis Tabelle 3.6-14 zusammengefaßt. Die sensorischen Prüfungen wurden unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

Das Aroma von Pfeffer wurde auch von anderen Autoren mittels Profilprüfung beurteilt.

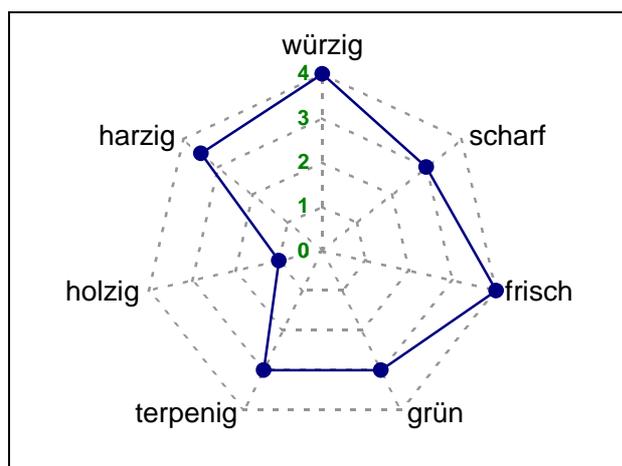


Abbildung 3.6-14 Geruchsprofil von ätherischem Pfefferöl [PINO 1992]

Das Aroma von Pfeffer wurde auch von anderen Autoren mittels Profilprüfung beurteilt. PINO [1992] untersuchte das ätherische Öl von schwarzem Pfeffer mit einer Skale von 0 bis 5 (Abbildung 3.6-14). Er benutzte jedoch zur Beurteilung des Geruches eine geringere Anzahl an Aromanoten. GOPALAKRISHNAN et al. [1993] untersuchten ebenfalls das ätherische Öl von schwarzem Pfeffer, sie wandten im Gegensatz zu PINO [1992] nur eine Skale von 0 bis 4 an. Die von GOPALAKRISHNAN et al. [1993] verwendeten Aromanoten waren terpenig, frisch-grün, campherartig, citrusartig, warm-würzig, pfeffrig, scharf, holzig-harzig, trocken-krautig, curcumaartig, dumpf-modrig sowie ein Geruch nach rohem Latex. Die unterschiedlichen Beschreibungen dieser Autoren zeigen, daß die Profilprüfung schwer standardisierbar ist, deshalb wurde dem Testpanel keine Aromabegriffe vorgegeben.

Das „typische“ Pfefferaroma wird im Geschmack mit den Aromanoten pfeffrig-würzig und scharf am besten erfaßt, daher wurden ihnen vom Testpanel mit dem Faktor 2 bzw. 3 auch die höchsten Wichtungen zugeordnet. Das Testpanel vergab bei dieser Geschmacksnote sehr unterschiedliche Qualitätswertungen. Die höchste Wertung der Aromanote pfeffrig-würzig wurde bei grünem, mit Ethanol gewonnenen ASE-Aroma von Pfeffer der Fa. Ubena (ASE H1) mit 11.1 erreicht.

Der grüne Pfeffer der Fa. Ubena (Gewürz M) erreichte mit 9.9 auch die im Vergleich mit schwarzem Pfeffer der Fa. Fuchs (Gewürz M) mit 7.6, schwarzem Pfeffer vom Wochenmarkt (Gewürz WM) mit 7.2 sowie weißem Pfeffer der Fa. Fuchs (Gewürz M) mit 6.2 die höchste Wertung unter den kommerziellen Gewürzen. Bei der Geschmacksnote scharf waren die Differenzen weniger stark ausgeprägt. Hier gingen die Wertungen für die kommerziellen Gewürze von 9.4 bei schwarzen Pfeffer der Fa. Fuchs (Gewürz M) bis zu 7.0 bei schwarzem Pfeffer vom Wochenmarkt (Gewürz WM). Der untersuchte weiße und der grüne Pfeffer lagen mit 8.4 bzw. 9.2 zwischen diesen Wertungen.

Bei den Extrakten fielen die unter überkritischen Bedingungen gewonnenen Totalextrakte der Fa. Raps von schwarzem (SFE T) und weißem Pfeffer (SFE T) sowie das selbst gewonnene SFE-Aroma von grünem Pfeffer (SFE) mit niedrigen Wertungen bei den Geschmacksnoten pfeffrig-würzig und scharf auf. Die sehr niedrigen Wertungen von 2.1 bei der Aromanote pfeffrig-würzig, 1.2 bei scharf des SFE-Aromas von grünem Pfeffer erklären sich u.a. durch die gerätebedingte niedrigere Konzentration des Extraktes. Der Extraktor hatte nur eine Extraktionszelle mit einem Volumen von 1 mL, so daß bei diesem Aroma ausnahmsweise nur eine geringere Probenmenge eingesetzt werden konnte. Die niedrigen Aromawerte bei den SFE-Totalaromen könnten durch ihre geringere Löslichkeit im wäßrigen sensorischen Ansatz hervorgerufen worden sein.

Den Geschmacksnoten frisch und aromatisch wurde nur ein Faktor 1 zugeordnet. Mit nur geringen Abweichungen lagen die Werte bei den drei Pfefferarten zwischen 1 und ca. 2. Das mit Hexan gewonnene ASE-Aroma von schwarzem Pfeffer der Fa. Fuchs (ASE H) erreichte mit 2.6 den höchsten Wert. Niedrige Werte der Note frisch lagen mit jeweils 0.8 bei den beiden SFE-Aromen der Fa. Raps (SFE S; SFE T) bei schwarzem Pfeffer sowie dem SFE-Aroma von grünem Pfeffer (SFE) mit 0.4 vor, welches auch bei der Geschmacksnote aromatisch mit 0.6 den niedrigsten Wert zeigte.

Die negativen Geschmacksnoten wurden mit dem Faktor -1 jeweils gleich gewichtet. Die Geschmacksnoten muffig-erdig, fettig-ranzig, blumig, Kochnote und bitter wiesen bei den drei Pfeffersorten nur eine geringe Schwankungsbreite auf. Größere Unterschiede lagen bei der negativen Geschmacksnote Kuhstallnote vor. Bei schwarzem Pfeffer lagen die Werte um -1; größere Abweichungen davon gab es nur bei den ASE-Aromen aus dem Gewürz der Fa. Fuchs, die mit Hexan gewonnen bei -0.3 (ASE H) bzw. mit Ethanol gewonnen bei -0.2 (ASE E) sehr niedrig lagen. Bei weißem Pfeffer gab es drei Ausnahmen, zum einen hatte das gemahlene Gewürz der Fa. Fuchs (Gewürz M) mit -1.7 eine relativ starke Ausprägung bei dieser Note; die stärksten Ausprägungen mit -3.0 bzw. -2.2 erreichten jedoch die ASE-Aromen des gleichen Gewürzes (ASE H; ASE E). Es scheint somit, daß die Geruchsnote Kuhstallnote durch diese Art der Extraktion konzentriert wurde. Bei grünem Pfeffer lagen die Werte bei -0.5 bzw. -0.6; eine Ausnahme stellte das SFE-Aroma (SFE) dar, bei dem sich keine Kuhstallnote feststellen ließ. Bei grünem Pfeffer gab es noch die weitere Geschmacksnote terpenig. Hier lagen die Werte um die -1; wiederum hatte das SFE-Aroma (SFE) mit einem Wert von -0.2 die geringste Ausprägung.

Im Gegensatz zur Geschmacksnote pfeffrig-würzig wurde beim Geruch pfeffrig und würzig getrennt benotet. Die Geruchsnote pfeffrig erhielt mit dem Faktor 3 die höchste Wichtung. Bei schwarzem Pfeffer erreichte das mit Hexan gewonnene ASE-Aroma (ASE H) mit 9.0 die höchste Wertung, während das ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) und das SFE-Totalaroma der Fa. Raps (SFE T) mit jeweils 4.8 die niedrigsten Werte aufwiesen. Bei weißem Pfeffer lag das gemahlene Gewürz der Fa. Fuchs (Gewürz M) mit einem Aromawert von 10.8 deutlich an der Spitze. Am schlechtesten schnitt auch hier das SFE-Totalaroma der Fa. Raps (SFE T) mit einem Wert von 4.5 ab. Bei grünem Pfeffer schwankten die Wertungen um die 5.0; die stärksten Ausprägungen in der Geruchsnote pfeffrig hatten hier die beiden ASE-Aromen (ASE H1; ASE E1) mit Werten von 7.8 bzw. 6.3.

Die Geruchsnote frisch-scharf hatte mit einem Faktor von 2 eine etwas geringere Bedeutung als die Note pfeffrig. Das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) zeigte beim schwarzen Pfeffer mit 5.4 den höchsten Wert, während das ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) mit 0.8 den mit Abstand niedrigsten Wert aufwies. Beim weißen Pfeffer zeigte sich bei dieser Aromanote das gleiche Bild wie bei der Note pfeffrig. Hier lag das gemahlene Gewürz der Fa. Fuchs (Gewürz M) mit einem Aromawert von 6.0 an der Spitze. Am schlechtesten schnitt auch bei der Geruchsnote frisch-scharf das SFE-Totalaroma der Fa. Raps (SFE T) mit einem Wert von 1.2 ab. Bei grünem Pfeffer lagen geringere Differenzen zwischen den einzelnen Wertungen vor. Das gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz M) erreichte mit 3.4 den höchsten Wert.

Mit einem Faktor von 2 zählte würzig zu den wichtigen Geruchsnoten im positiven Bereich. Mit einem Wert von 6.8 erreichte bei schwarzem Pfeffer das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) mit Abstand den höchsten Wert bei der Aromanote würzig. Bei weißem Pfeffer erreichte das Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit 5.6 den höchsten Wert. Auch beim grünen Pfeffer hatte das Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit 5.0 einen hohen Wert, wurde jedoch durch das ungemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz G) mit einem Wert von 5.2 übertroffen. Die niedrigsten Werte der Geruchsnote würzig wurde beim schwarzem Pfeffer von dem ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) mit 2.0 erreicht; das gleiche Gewürz gemahlen (Gewürz WM) erreichte jedoch einen Wert von 5.4. Bei weißem Pfeffer fiel der Unterschied zwischen den beiden SFE-Aromen der Fa. Raps auf. Der Selektivextrakt (SFE S) erreichte mit 4.6 den deutlich höheren Wert als der Totalextrakt (SFE T) mit 2.8. Bei grünem Pfeffer fiel der Unterschied zwischen den ASE-Aromen auf. Die jeweiligen ersten Extraktionen erreichten mit Werten von 4.2 (ASE H1) bzw. 3.8 (ASE E1) ungefähr doppelt so hohe Werte im Vergleich zu den zweiten Extraktionen mit jeweils 2.0 (ASE H2; ASE E2).

Die Geschmacksnote frisch ging bei der Geruchsbewertung in die Noten frisch-scharf und frisch-blumig ein. Die Geruchsnote aromatisch bekam den Faktor 1. Bei schwarzem Pfeffer erreichte das ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) ähnlich wie bei den Noten würzig, frisch-scharf und pfeffrig mit 1.0 den niedrigsten Wert bei der Note aromatisch. Einen genauso niedrigen Wert mit 1.0 erreichte sonst nur das aus grünem Pfeffer mit Hexan gewonnene ASE-Aroma nach zweiter Extraktion (ASE H2); ansonsten wurde Werte bis zu 3.4 (ÄÖ K) bei schwarzem Pfeffer erreicht. Bei weißem Pfeffer hatte das Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit 3.0 den höchsten Wert sowie bei grünem Pfeffer das Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit 3.1. Das SFE-Selektivaroma von weißem Pfeffer der Fa. Raps (SFS S) hatte mit 2.1 den höheren Wert als der Totalextrakt (SFE T) mit 1.7. Die Differenz zwischen den Aromen fiel mit 0.4 deutlich geringer aus als bei den anderen positiven Geruchsnoten.

Die negativen Aromanoten im Geruchsbereich wiesen ein differenzierteres Bild als die Geschmacksnoten auf. Im Gegensatz zum Geschmack teilte sich die Note muffig-erdig in mastig-erdig und muffig auf. Genauso wurde die Geschmacksnote fettig-ranzig in die zwei Geruchsnoten fettig und ranzig aufgeteilt. Die Geschmacksnote blumig wurde beim Geruch mit frisch-blumig beschrieben. Außerdem wurden auch Kochnote und Kuhstallnote zur Geruchsbeschreibung herangezogen. Neu war beim schwarzen und weißen Pfeffer die Geruchsnote anisartig vertreten, bei grünem Pfeffer wiederum die Note terpenig.

Bei schwarzem Pfeffer hatte das ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) mit einem Wert von -0.2 bei der Geruchsnote frisch-blumig die geringste Ausprägung, während das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) mit -2.3 sowie das SFE-Totalaroma der Fa. Raps (SFE T) mit -2.9 sehr stark ausgeprägt waren. Auch bei weißem Pfeffer hatte das ungemahlene Gewürz der Fa. Fuchs mit -0.3 sowie das Wasserdampfdestillat der Fa. Fuchs (ÄÖ F) mit -0.2 eine sehr geringe Ausprägung der Note frisch-blumig; hier erreichte das Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit -1.8 die stärkste Ausprägung; das SFE-Selektivaroma (SFE S) hatte mit -0.8 eine geringere Ausprägung als das SFE-Totalaroma (SFE T) mit -1.2. Bei grünem Pfeffer erreichte das Wasserdampfdestillat der Fa. Wagner (ÄÖ W) mit -3.2 die mit Abstand stärkste Ausprägung der Geruchsnote frisch-blumig.

Die Geruchsnote mastig-erdig war beim schwarzen Pfeffer beim ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) mit -2.1, beim SFE-Aroma der Fa. Kaders (SFE K) mit -1.7 sowie beim Oleoresin der Fa. Kaders (OR) mit -1.8 am stärksten ausgeprägt. Beim weißen Pfeffer gab es mit -2.3 die stärkste Ausprägung beim Wasserdampfdestillat der Fa. Fuchs (ÄÖ F), die zweithöchste Ausprägung hatte mit -2.0 das Oleoresin der Fa. Kaders (OR). Bei grünem Pfeffer lagen die Wertungen mit einer Ausnahme zwischen 0.4 und -0.8; das Wasserdampfdestillat der Fa. Ubena (ÄÖ U) hatte mit -2.3 eine deutlich stärkere Ausprägung. Bei der Geruchsnote fettig lagen die Werte bei allen drei Gewürzen um die -1.0. Eine Ausnahme stellte das Wasserdampfdestillat der Fa. Ubena (ÄÖ U) bei grünem Pfeffer mit -2.0 dar. Dieses Wasserdampfdestillat hatte auch bei den Noten muffig mit -1.8, Kochnote mit -1.1, ranzig mit -1.9 und Kuhstallnote mit -3.6 die stärksten Ausprägungen bei grünem Pfeffer. Bei schwarzem und weißem Pfeffer lagen die Aromanoten muffig, Kochnote und ranzig zwischen 0.0 und -2.0; eine Ausnahme bildete die Note muffig beim ungemahlene Gewürz vom Wochenmarkt (Gewürz WG) mit -2.9. Bei der Kuhstallnote zeigte sich wie bei der Geschmacksbeurteilung ein differenziertes Bild. Bei schwarzem Pfeffer erreichte das SFE-Aroma der Fa. Kaders (SFE K) mit -3.0 den mit Abstand höchsten Wert. Ihm folgten das gemahlene Gewürz der Fa. Fuchs (Gewürz M) sowie das SFE-Selektivaroma der Fa. Raps (SFE S) mit jeweils -1.1. Bei weißem Pfeffer war die Kuhstallnote noch stärker ausgeprägt; die Werte lagen zwischen -1.7 und -3.9. Die höchste Ausprägung wurde dabei bei dem mit Hexan gewonnenen ASE-Aroma (ASE H) erreicht. Das Oleoresin der Fa. Kaders (OR) sowie das ungemahlene Gewürz der Fa. Fuchs folgten mit jeweils -3.7 knapp dahinter.

Beim grünen Pfeffer ergab sich interessanterweise folgendes Bild: Wie zuvor erwähnt, zeigte die Kuhstallnote beim Wasserdampfdestillat aus dem gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (ÄÖ U) ihre stärkste Ausprägung mit -3.6, während diese Geruchsnote beim gemahlene und ungemahlene Ausgangsgewürz (Gewürz M; Gewürz G) mit -0.3 bzw. 0.0 fast nicht bewertet wurde. Auch bei den ASE-Aromen, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial gewonnen wurden, waren die Wertungen gering. Am höchsten war davon der Wert bei dem mit Ethanol gewonnenen ASE-Aroma nach der 1. Extraktion (ASE E1) mit -1.0.

Die Geruchsnote anisartig war nur beim schwarzen Pfeffer stärker als beim weißen Pfeffer ausgeprägt. Hier hatten bei schwarzem Pfeffer jeweils die gemahlene Gewürze der Fa. Fuchs (Gewürz M) mit -1.4 und des Wochenmarktes (Gewürz WM) mit -1.8 die deutlich höheren Werte als die jeweils ungemahlene Gewürze (-0.2 bzw. 0.0). Das Wasserdampfdestillat vom Gewürz Wochenmarkt (ÄÖ W) zeigte mit -1.0 und das ätherischen Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) mit -1.3 jeweils eine stärkere Wertung als die Extrakte.

Die Geruchsnote terpenig war bei dem gemahlene**n** bzw. ungemahlene**n** grünen Pfeffer der Fa. Ubena (Gewürz M; Gewürz G) mit -1.1 bzw. -1.5 stark ausgeprägt. Die Wasserdampfdestillate der Fa. Ubena (ÄÖ U) und Wagner (ÄÖ W) erreichten mit -1.7 bzw. -2.0 noch negativere Noten, während die Extrakte weniger stark bewertet wurden.

Beim Pfeffer ergaben sich erstmalig in der Summe negative Qualitätswerte. So erreichte das SFE-Totalaroma von weißem Pfeffer der Fa. Raps (SFE S) im Geruch mit -0.3 ein leicht negativen Wert, während das Wasserdampfdestillat der Fa. Ubena (ÄÖ U) von grünem Pfeffer mit -2.5 im Qualitätswert Geruch den absolut niedrigsten Wert aller Aromen erreichte.

Tabelle 3.6-9 Qualitätswerte Geschmack von schwarzem Pfeffer

	F	Gewürz M	Gewürz WM	ÄÖ K	SFE S	SFE T	ASE H	ASE E	OR
pfeffrig-würzig	2	7.6	7.2	6.2	6.2	5.8	7.8	4.4	5.2
scharf	2	9.4	7.0	4.4	5.0	4.0	7.2	6.0	5.4
frisch	1	1.5	1.2	1.8	0.8	0.8	1.8	1.3	1.4
aromatisch	1	2.2	2.0	1.8	2.0	1.7	2.6	1.4	1.6
muffig-erdig	-1	-0.4	-0.7	-0.7	-1.1	-0.7	-0.6	-0.4	-0.7
fettig-ranzig	-1	-0.1	-0.6	-0.4	-0.5	-0.5	-0.4	-0.3	-0.4
blumig	-1	-0.1	-0.5	-0.8	-0.3	-0.3	-0.8	-1.0	-0.4
Kochnote	-1	-0.2	-0.2	-0.3	-0.5	-0.1	-0.3	-0.4	-0.4
Kuhstallnote	-1	-0.7	-0.5	-1.0	-1.1	-1.0	-0.3	-0.2	-0.8
bitter	-1	-0.4	-0.1	0.0	-0.2	-0.1	-0.6	-0.6	-0.3
Summe positiv		20.7	17.4	14.2	14.0	12.3	19.4	13.1	13.6
Summe negativ		-1.9	-2.6	-3.2	-3.7	-2.7	-3.0	-2.9	-3.0
Qualitätswert (Summe)	0	18.8	14.8	11.0	10.3	9.6	16.4	10.2	10.6

Tabelle 3.6-10 Qualitätswerte Geschmack von weißem Pfeffer

	F	Gewürz M	ÄÖ W	SFE S	SFE T	ASE H	ASE E	OR
pfeffrig-würzig	2	6.2	6.6	6.6	4.8	6.2	7.2	5.6
scharf	2	8.4	5.0	5.0	2.8	5.8	7.4	4.6
frisch	1	1.3	1.5	1.5	1.1	1.1	1.3	1.0
aromatisch	1	1.8	2.2	2.2	1.2	1.8	1.9	1.5
muffig-erdig	-1	-0.8	-1.0	-1.0	-0.5	-0.7	-0.6	-0.6
fettig-ranzig	-1	-0.3	-0.2	-0.2	-0.3	-0.9	-0.6	-0.6
blumig	-1	-0.5	-1.3	-1.3	-0.5	-0.6	-0.6	-0.6
Kochnote	-1	-0.2	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4	-0.7	-0.5
Kuhstallnote	-1	-1.7	-0.8	-0.8	-0.8	-3.0	-2.2	-0.6
bitter	-1	-0.4	-0.3	-0.3	0.0	-0.4	-0.3	-0.1
Summe positiv		17.7	15.3	15.3	9.9	14.9	17.8	12.7
Summe negativ		-3.9	-4.1	-4.1	-2.5	-6.0	-5.0	-3.0
Qualitätswert (Summe)	0	13.8	11.2	11.2	7.4	8.9	12.8	9.7

Tabelle 3.6-11 Qualitätswerte Geschmack von grünem Pfeffer

					F			
					Gewürz M			
					ÄÖ W			
					SFE			
					ASE H1			
					ASE E1			
pfeffrig-würzig			3	9.9	9.3	2.1	9.0	11.1
scharf			2	9.2	3.2	1.2	5.2	8.8
frisch			1	1.3	2.0	0.4	1.8	1.8
aromatisch			1	1.9	1.7	0.6	2.2	2.3
muffig-erdig			-1	-0.8	-0.8	-0.2	-0.4	-0.3
fettig-ranzig			-1	-0.2	-0.4	0.0	-0.6	-0.4
blumig			-1	-0.6	-1.1	-0.2	-1.1	-0.8
Kochnote			-1	-0.5	-0.5	-0.1	-0.3	-0.6
Kuhstallnote			-1	-0.5	-0.5	0.0	-0.6	-0.6
bitter			-1	-0.5	-0.3	-0.1	-0.3	-0.6
terpenig			-1	-0.8	-1.2	-0.2	-1.1	-0.8
Summe positiv				22.3	16.2	4.3	18.2	24.0
Summe negativ				-3.9	-4.8	-0.8	-4.4	-4.1
Qualitätswert (Summe)			0	18.4	11.4	3.5	13.8	19.9

Tabelle 3.6-12 Qualitätswerte Geruch von schwarzem Pfeffer

					F										
					Gewürz M										
					Gewürz G										
					Gewürz WM										
					Gewürz WG										
					ÄÖ W										
					ÄÖ K										
					SFE S										
					SFE T										
					SFE K										
					ASE H										
					ASE E										
					OR										
pfeffrig			3	6.6	8.1	8.7	4.8	7.5	8.4	5.4	4.8	7.2	9.0	5.4	7.5
frisch-scharf			2	2.6	3.2	4.4	0.8	4.4	5.4	3.4	2.6	2.8	3.6	2.4	3.2
würzig			2	4.6	6.0	5.4	2.0	5.2	6.8	4.2	5.0	3.4	4.2	3.0	3.4
aromatisch			1	2.4	3.0	2.7	1.0	2.7	3.4	2.1	2.4	1.4	1.9	1.6	2.0
frisch-blumig			-1	-2.0	-1.5	-1.6	-0.2	-1.9	-2.3	-1.8	-2.9	-0.7	-1.1	-1.5	-1.1
mastig-erdig			-1	-0.7	-0.7	-0.8	-2.1	-1.2	-0.4	-1.1	-1.0	-1.7	-0.5	-0.5	-1.8
fettig			-1	-0.6	-0.1	-0.2	-0.2	-0.5	-0.2	-0.7	-0.7	-1.2	-0.4	-0.7	-1.7
muffig			-1	-0.6	-0.5	-0.5	-2.9	-0.6	-0.2	-0.9	-0.1	-1.4	-0.5	-0.5	-0.8
Kochnote			-1	-0.3	-0.2	-0.2	-0.3	-0.5	-0.2	-0.3	-0.4	-0.7	-0.4	-0.5	-0.5
ranzig			-1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.3	-0.5	-0.2	0.0	-0.3	-1.5	-0.3	-0.5	-0.8
Kuhstallnote			-1	-1.1	-0.3	-0.4	-0.3	-0.2	0.0	-1.1	-0.5	-3.0	-0.2	-0.7	-0.8
anisartig			-1	-1.4	-0.2	-1.8	0.0	-1.0	-1.3	-0.6	-0.4	-0.3	-0.5	-0.4	-0.9
Summe positiv				16.2	20.3	21.2	8.6	19.8	24.0	15.1	14.8	14.8	18.7	12.4	16.1
Summe negativ				-6.8	-3.6	-5.7	-6.3	-6.4	-4.8	-6.5	-6.3	-10.5	-3.9	-5.3	-8.4
Qualitätswert (Summe)			0	9.4	16.7	15.5	2.3	13.4	19.2	8.6	8.5	4.3	14.8	7.1	7.7

Tabelle 3.6-13 Qualitätswerte Geruch von weißem Pfeffer

			F	
				Gewürz M
				Gewürz G
				ÄÖ F
				ÄÖ W
				SFE S
				SFE T
				ASE H
				ASE E
				OR
pfeffrig	3	3	10.8	7.5
frisch-scharf	2	2	6.0	7.2
würzig	2	2	5.4	7.2
aromatisch	1	2.5	1.8	6.3
frisch-blumig	-1	-1.0	-0.3	8.7
mastig-erdig	-1	-0.8	-1.0	7.5
fettig	-1	-0.5	-0.3	4.6
muffig	-1	-0.6	-1.0	3.8
Kochnote	-1	-0.3	-0.4	2.8
ranzig	-1	-0.3	-0.2	3.0
Kuhstallnote	-1	-1.9	-3.7	1.6
anisartig	-1	-0.1	0.0	2.6
Summe positiv		24.7	15.2	1.4
Summe negativ		-5.5	-6.9	-11.6
Qualitätswert (Summe)	0	19.2	8.3	2.8
				15.9
				7.5
				-0.3
				6.3
				3.4
				3.7

Tabelle 3.6-14 Qualitätswerte Geruch von grünem Pfeffer

			F	
				Gewürz M
				Gewürz G
				ÄÖ U
				ÄÖ W
				SFE
				ASE H1
				ASE H2
				ASE E1
				ASE E2
pfeffrig	3	3	5.1	5.4
frisch-scharf	2	3.4	3.2	4.8
würzig	2	4.8	5.2	4.8
aromatisch	1	2.2	2.8	7.8
frisch-blumig	-1	-1.8	-2.1	4.8
mastig-erdig	-1	-0.8	-0.6	3.0
fettig	-1	-0.2	-0.3	6.3
muffig	-1	-0.7	-0.6	5.4
Kochnote	-1	-0.4	-0.4	4.8
ranzig	-1	-0.4	-0.2	4.8
Kuhstallnote	-1	-0.3	0.0	7.8
terpenig	-1	-1.1	-1.5	4.8
Summe positiv		15.5	16.9	6.3
Summe negativ		-5.7	-5.7	5.4
Qualitätswert (Summe)	0	9.8	11.2	6.2
				-2.5
				9.4
				8.6
				13.3
				5.9
				9.3
				6.2

3.6.7 Zusammenfassung und Diskussion

Pfeffer in seinen drei Handelsformen (schwarz, weiß und grün) ist weltweit das marktführende Gewürz. Diese Beliebtheit ist weitgehend auf seine sensorischen Eigenschaften zurückzuführen. Der scharfe Geschmackseindruck stellt hierbei das herausragende Merkmal dar [FREIST 1991]. Dem Geruch kommt im Gegensatz zu den anderen untersuchten Gewürzen nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Der typische Geruch wird mit der Aromanote pfeffrig am besten beschrieben. Die Geschmacksnote scharf wird v.a. durch die nur im Geschmack wahrnehmbaren Säureamide, mit der Hauptkomponente E,E-Piperin, hervorgerufen [GEISTER 1989; FREIST 1991; KOLLMANNSBERGER et al. 1992; KOLLMANNSBERGER und NITZ 1992], während der Geschmacks- und Geruchsnote pfeffrig noch keine spezifischen Substanzen zugeordnet werden konnten. PINO et al. [1990] ordneten dieser Aromanote die oxygenierten Sesquiterpene zu, während KOLLMANNSBERGER et al. [1992] dieses bestritt. BUCKLE et al. [1985] teilte den Monoterpenkohlenwasserstoffen eine pfeffrige Kopfnote zu. Weiterhin behaupteten die Autoren, daß die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe für den Geruch von Pfeffer verantwortlich seien und die oxygenierten Terpene den Körper des Aromas bilden. Speziell die Zuordnung von BUCKLE et al. [1985], daß die Monoterpenkohlenwasserstoffe zum positiven Aroma von Pfeffer beitragen, wird jedoch von FREIST [1991] bestritten.

Eine direkte Übertragbarkeit von Säureamidgehalt auf den sensorischen Eindruck war in dieser Arbeit nur eingeschränkt möglich. So standen die kommerziellen, mittels SFE gewonnenen Totalextrakten von schwarzem und weißem Pfeffer mit sehr geringen Wertungen in den Geschmacksnoten pfeffrig-würzig und scharf im Widerspruch zu den höchsten Säureamidgehalten aller Pfefferaromen von 65.7 bzw. 59.3 Peakflächen%. Ebenso war aber auch der Gehalt an Terpenen mit 25.4 bzw. 40.3 Peakflächen% im Vergleich zu den anderen Aromen relativ niedrig. Eine mögliche Erklärung läge in der Darreichungsform. Die Proben wurden dem Testpanel nur in Wasser gereicht, so daß der jeweilige Anteil an Terpenen einen Einfluß auf das Geschmacksempfinden gehabt haben könnte. Die Terpene können wie auch Ethanol als Lösungsvermittler dienen und damit u.a. den scharfen Geschmack verstärken.

FREIST [1991] postulierte, daß Piperin nur in molekulardisperser Form in Wechselwirkung mit den Rezeptoren der Zunge treten kann. Dieses scheint nur in der Pfefferpflanze optimal möglich zu sein, wo Piperin möglicherweise im ätherischen Öl gelöst ist. Die Totalextrakte sollten daher im Lebensmittel entweder zusammen mit ätherischem Pfefferöl, einem Selektivextrakt gemischt oder in mikroemulgierter oder gelöster Form eingesetzt werden. Nach GEISTER [1989] kann isoliertes E,E-Piperin mikrofein vermahlen sehr gut in Emulsion gebracht werden, dieses dürfte auch für Pfefferextrakte gelten.

Die Säureamide selbst unterscheiden sich in ihrer Schärfe [FREIST 1991; KOLLMANNSBERGER, NITZ 1992]. Das E,E-Piperin übertraf bei sensorischen Prüfungen in seiner Intensität des Scharfgeschmackes deutlich die anderen Isomere (Z,E-Piperin, E,Z-Piperin und Z,Z-Piperin). Piperilin soll ähnlich scharf wie E,E-Piperin schmecken, während Piperanin nur eine halb so hohe Intensität erreicht. Piperettin hat eine geringe Schärfe, während die Piperoleine A und B keine Schärfe aufweisen. Damit ist aufgrund des sensorischen Eindrucks und des Gehaltes im Pfeffer E,E-Piperin als der entscheidende Geschmacksstoff identifiziert worden.

Der Scharfgeschmack von Pfeffer wird auch von anderen Lebensmittelbestandteilen beeinflusst. ROSIN und TUORILA [1992] untersuchten den Scharfgeschmack von Pfeffer in Ochsenchwanzsuppe, fettfreiem und fetthaltigem Kartoffelbrei mit und ohne Zusatz von Knoblauch. Während Knoblauch in allen Medien annähernd gleich hervortrat, zeigte Pfeffer in Ochsenchwanzsuppe die höchste Intensität, während fetthaltiger Kartoffelbrei den Scharfgeschmack am stärksten maskierte. In Kombination der beiden Gewürze waren die Intensitäten jeweils geringer als in Einzelanwendung. Ähnliche Einflüsse auf die Maskierung der Schärfe von Pfeffer wurden auch in Zucker-, Natriumchlorid- und Zitronensäurelösungen festgestellt [STEVENS, LAWLESS 1986]. Als beste Maskierung eines anhaltenden Scharfeindrucks auf der Zunge wird fruchtige Eiscrème empfohlen, da hier Kühle, Süße, Säure und Fett zusammenkommen [LAWLESS 1989].

Die Bestandteile des ätherischen Öls tragen unterschiedlich zum Aroma bei. Sabinen wurde von PINO et al. [1990] und PINO et al. [1995] im Geruch mit den Aromanoten warm-pfeffrig, harzig beschrieben, während KOLLMANSBERGER et al. [1992] und KOLLMANSBERGER und NITZ [1993] für diese Verbindung die Zuordnung grün und Kochnote vergaben. ARCTANDER [1969] wiederum bezeichnete Sabinen als pfeffrig-holzig. Die Wertung des Testpanels zu der Aromanote pfeffrig beim Geruch lag bei den Aromen mit sehr hohem Sabinengehalt (ÄÖ K, ÄÖ F, ASE E2, ASE H2) nicht signifikant höher, d.h. Sabinen trägt nicht entscheidend zu der Ausprägung der Aromanote pfeffrig bei. Der geschmackliche Eindruck wurde von ARCTANDER [1969] bei Sabinen mit warm und würzig beschrieben. Sabinen könnte somit einen Einfluß auf die Ausbildung der Geschmacksnote pfeffrig-würzig gehabt haben.

KOLLMANSBERGER et al. [1992] postulierten einen Zusammenhang zwischen oxygenierten Sesquiterpenen und der Geruchsnote pfeffrig. Sie stellten bei der Untersuchung von ätherischen Ölen und überkritischen Fluid-Extrakten an schwarzem Muntok-Pfeffer fest, daß im Sniffing-Gaschromatogramm im Bereich der oxygenierten Sesquiterpene die Aromanoten pfeffrig, scharf und würzig vorherrschten. Hauptkomponenten waren Caryophyllenepoxid und ein Cadinol-Isomer. Bei den selbst untersuchten Aromen von schwarzem und weißem Pfeffer waren Caryophyllenepoxid sowie δ -Cadinol im Bereich der oxygenierten Sesquiterpene dominierend. Bei dem kommerziellen ätherischen Öl von schwarzem Pfeffer (ÄÖ K) konnte mit einem Gehalt an Caryophyllenepoxid von 7.3 % nicht nur der höchste Gehalt, sondern auch die stärkste Ausprägung in den Geruchsnoten frisch-scharf und würzig und eine hohe Wertung in der Note pfeffrig nachgewiesen werden. Bei weißem Pfefferaroma waren die Abweichungen geringer, so daß hier kein Zusammenhang zwischen Sensorik und Zusammensetzung feststellbar war. Bei grünem Pfeffer dominierte im Bereich der oxygenierten Sesquiterpene teilweise Elemol, so daß hier wie bei weißem Pfeffer nur eingeschränkt ein Zusammenhang erkennbar war. Trotzdem ließ sich, wie KOLLMANSBERGER et al. [1992] postulierten, ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Caryophyllenepoxid und den Geruchsnoten pfeffrig, frisch-scharf und würzig erkennen.

Der Monoterpenkohlenwasserstoff α -Phellandren wird künstlichen Pfefferaromen neben anderen Terpenen zugesetzt. Ob dieser entscheidend für das Aroma des Pfeffers ist, wird bezweifelt [KOLLMANSBERGER et al. 1992]. Die Autoren beschrieben α -Phellandren mit den Geruchseindrücken terpenig, grün und stechend, während ARCTANDER [1969] und PINO et al. [1995] dieser Verbindung einen frischen Eindruck zugeordnet hatten. Dieser Geruchseindruck wurde gleichfalls von diesen Autoren bei β -Phellandren festgestellt. Somit können keine genauen Aussagen zum Aromabeitrag von α - und β -Phellandren getroffen werden.

Limonen, in der Literatur einheitlich mit der Aromanote citrus beschrieben, hingegen wird einen Beitrag zum Eindruck frisch geleistet haben [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990, 1995; KOLLMANSBERGER et al. 1992; NITZ et al. 1992].

Die Monoterpenkohlenwasserstoffe α -Thujen, α -Pinen, β -Pinen, α -Terpinen, γ -Terpinen, p-Cymen und Terpinolen sowie die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe β -Elemen, β -Caryophyllen, α -Humulen, Germacren D, β - und α -Selinen wurden in der Literatur als terpenig beschrieben [PINO et al. 1990; KOLLMANSBERGER et al. 1992; KOLLMANSBERGER und NITZ 1993; PINO et al. 1995]. Sie trugen damit zur Ausbildung der Geschmacks- und Geruchsnote terpenig bei grünem Pfeffer bei. Da die Aromanote terpenig bei schwarzem und weißem Pfeffer vom Testpanel nicht zur Beurteilung herangezogen wurde, dürfte ihr Beitrag zum Aroma hier relativ gering gewesen sein. Die würzigen Aromanoten werden laut Literatur u.a. vom α -Cubeben und δ -Cadinen hervorgerufen [OBERDIECK 1981, KOLLMANSBERGER et al. 1992; KOLLMANSBERGER und NITZ 1993], die jedoch nur in relativ geringer Konzentration im untersuchten Aroma enthalten waren.

Der Monoterpenkohlenwasserstoff Δ^3 -Caren mit relativ hohen Gehalten in den Aromen wird mit warm, harzig, muffig, stechend, penetrant und süßlich mit negativen Aromanoten beschrieben [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; KOLLMANSBERGER et al. 1992], so daß ein geringer Gehalt in den Aromen für die sensorischen Eigenschaften von Vorteil wäre. Ein Zusammenhang zwischen den Gehalten und den sensorischen Wertungen der untersuchten Aromen ließ sich jedoch nicht erkennen.

In Abbildung 3.6-15, Abbildung 3.6-16 sowie Abbildung 3.6-17 sind die Aromen von schwarzem, weißem und grünem Pfeffer nach ihren Inhaltsstoffgruppen zusammengefaßt.

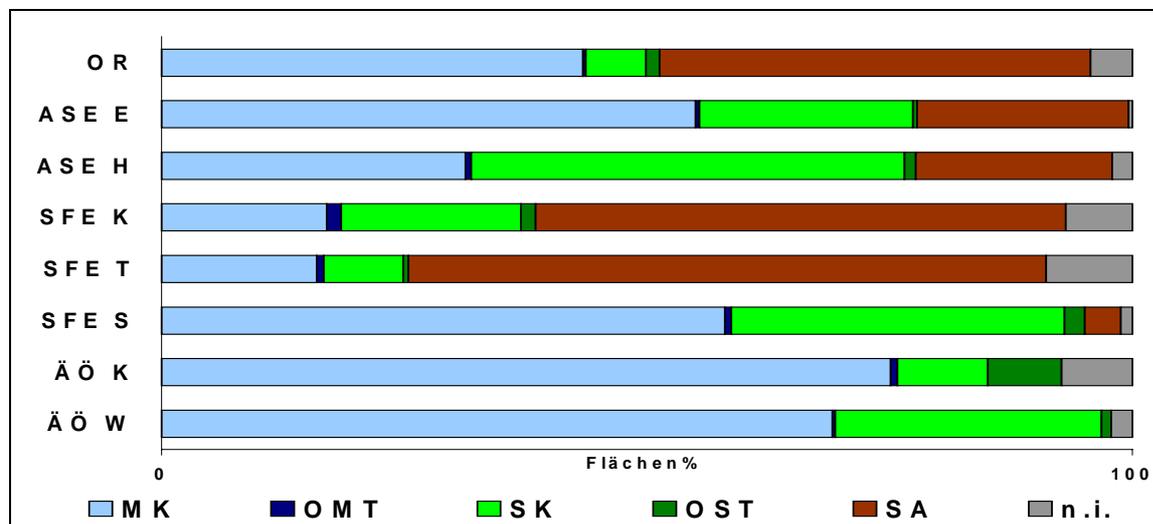


Abbildung 3.6-15 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der schwarzen Pfefferaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, SA = Säureamide, n.i. = nicht identifiziert)

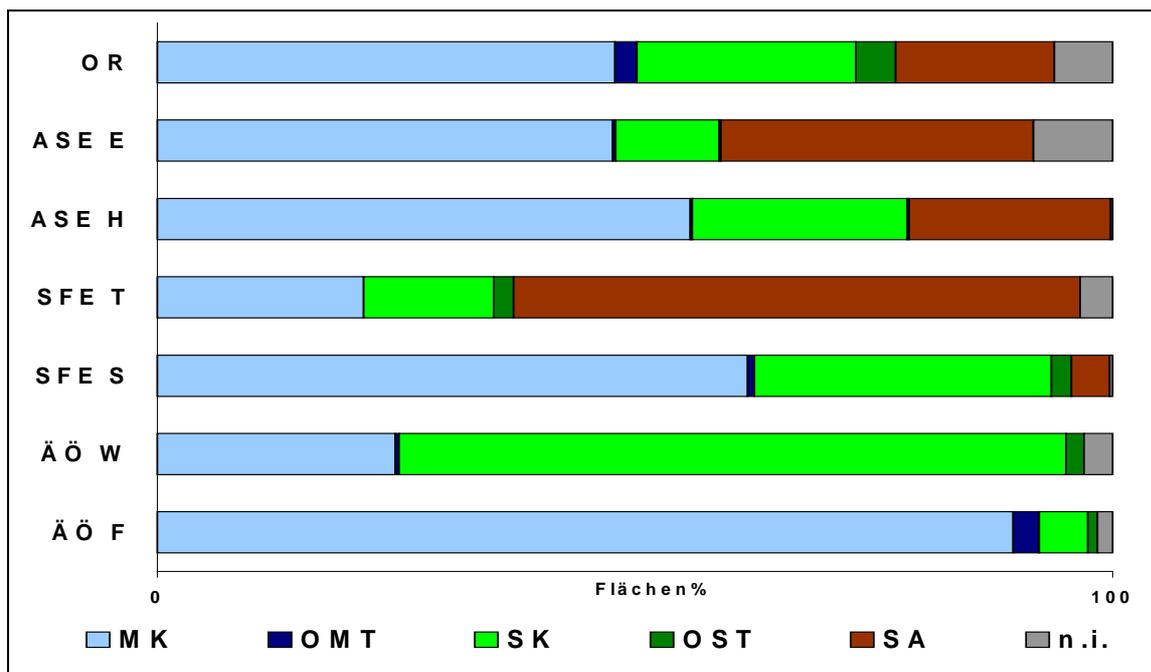


Abbildung 3.6-16 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der weißen Pfefferaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, SA = Säureamide, n.i. = nicht identifiziert)

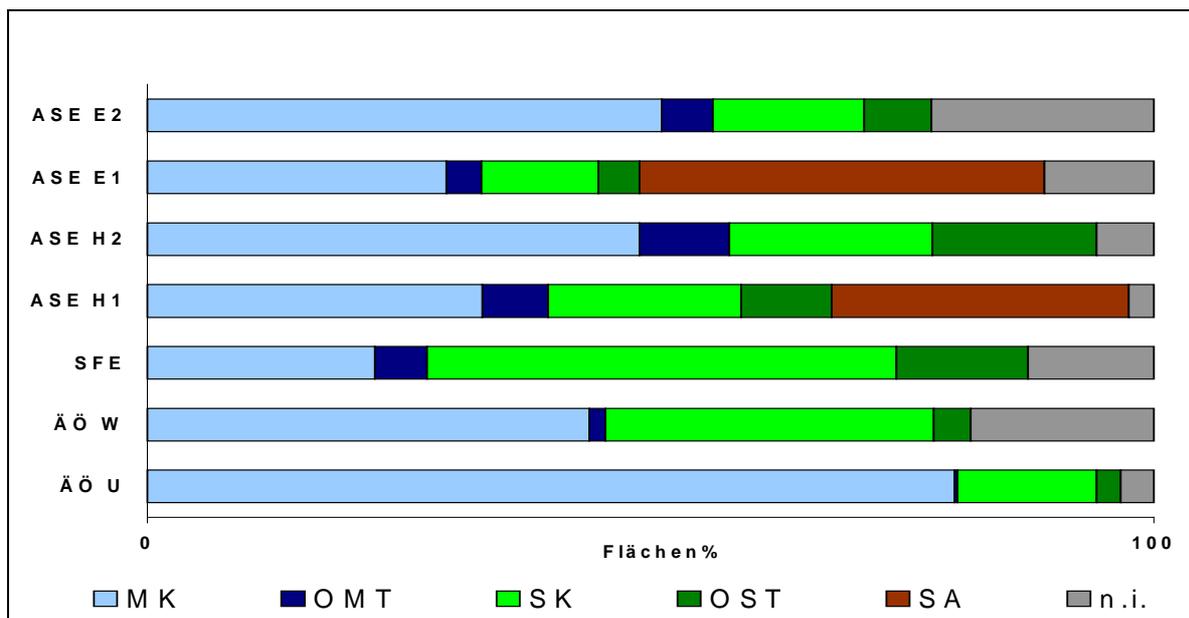


Abbildung 3.6-17 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der grünen Pfefferaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, SA = Säureamide, n.i. = nicht identifiziert)

Der Anteil an scharf schmeckenden Säureamiden in schwarzem Pfefferaroma betrug teilweise über 50%, wobei Angaben des Herstellers (Raps) über den Scharfstoffgehalt bestätigt werden konnten. Wie man an den ASE-Aromen feststellen konnte, war die Ausbeute an Säureamiden bei der Verwendung von Ethanol gegenüber Hexan erhöht. Die Hexanextrakte wiesen zudem noch mit einem deutlich niedrigerem E,Epiperingehalt ein abweichendes Säureamidmuster auf. Übertroffen wurden die Gehalte an Säureamiden noch von den kommerziellen Totalextrakten (SFE T, SFE K), die mittels SFE gewonnen wurden. Die Gehalte an Monoterpenkohlenwasserstoffen lagen bei den ätherischen Ölen über 69%, Ausnahmen bildeten die Wasserdampfdestillate von gemahlenem weißem und grünem Pfeffer der Fa. Wagner. Bei diesen beiden Aromen konnte der Sesquiterpenkohlenwasserstoff β -Caryophyllen in verstärktem Maße nachgewiesen werden. Δ^3 -Caren mit Gehalten von 5% im grünen Pfeffer und bis zu 22% im weißen Pfeffer erwies sich als eine der Hauptkomponenten bei den Monoterpenkohlenwasserstoffen, damit war eine leichte Unterscheidung zu Aromen von Kubebenpfeffer möglich, in dem sehr viel niedrigere Gehalte nachgewiesen wurden. Die Anteile an oxygenierten Monoterpenkohlenwasserstoffen lag bei den untersuchten Pfefferaromen bei ca. 2%. Die Gehalte an oxygenierten Sesquiterpenen waren mit bis zu 7.6% (ÄÖ K) bei schwarzem Pfeffer bzw. 4.2% (OR) bei weißem Pfeffer im Durchschnitt geringer als bei grünem Pfeffer; hier lag der höchste Gehalt bei 13.1% (mit Ausnahme der ASE-Zweitextrakte ASE H2 und ASE E2).

Zusammenfassend betrachtet konnten die Ergebnisse diverser Autoren, wie z.B. BUCKLE et al. [1985], PINO et al. [1990, 1992, 1995], PINO [1992], KOLLMANSBERGER et al. [1992], KOLLMANNBERGER, NITZ [1992] und GOPALAKRISHNAN et al. [1993] über die Inhaltsstoffe von Aromen des schwarzen, weißen und grünen Pfeffers weitgehend bestätigt werden. Die Säureamide zeigten sich mit ihrer Schärfe als sensorisch wichtigster Bestandteil für das Geschmacksempfinden, so daß sich die Oleoresine, die SFE-Aromen und die ASE-Aromen in Kombination mit ätherischen Pfefferölen als Ersatz für Gewürze anbieten. Die ASE-Aromen erreichten dabei die höchsten Qualitätswerte der Aromen und lagen damit im Bereich der untersuchten Gewürze. Eine höhere Qualität von weißem Pfeffer im Vergleich zu schwarzem Pfeffer konnte vom Testpanel nicht festgestellt werden, da bei weißem Pfeffer die als unangenehm empfundene "Kuhstallnote" verstärkt auftrat.

3.7 Kubebenpfeffer

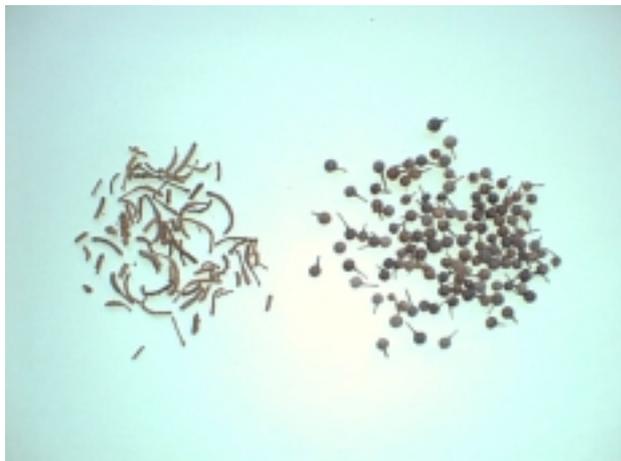


Abbildung 3.7-1 Kubebenpfefferkörner und Rispen (getrocknet)

Piper cubeba L.; dt. Kubebenpfeffer, Schwanzpfeffer, Schwindelpfeffer, Stielpfeffer; engl. Cubebs, Cubebs pepper; frz. Poivre à Queue, Poivre Cubèbe; ital. Cubebe; spa. Semilla de cubeba.

FEMA-Nr. 2338¹

Familie: *Piperaceae*, Pfeffergewächse

Vorkommen, Verbreitung: Kubebenpfeffer ist auf dem Malaiischem Archipel beheimatet. In Westindien, dem Kongo und auf Java, Sumatra, Borneo und Ceylon wird er kultiviert [HÄNSEL et al. 1993; SCHEIDEMANN 1993; GERHARDT 1994].

Beschreibung: Der bis zu 6 m hohe Kletterstrauch mit glattem, biegsamem, gegliedertem Stamm wird als Schattenpflanze für Kaffee genutzt. Blätter sind ledrig, ganzrandig, länglich bis eiförmig, spitz und besitzen eine starke Nervatur. Die zweihäusigen Blüten liegen als 5 cm lange Ähren vor. Jede Ähre enthält bis zu 50 Steinfrüchte. Sie sind von dunkler bis schwarzbrauner Farbe, kugelig, leicht zugespitzt, bis zu 5 mm breit und unterscheiden sich vom schwarzen Pfeffer durch einen bis zu 10 mm langen Stiel [HÖRHAMMER 1977; HÄNSEL et al. 1993; SCHEIDEMANN 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Anbau: Analog dem schwarzem Pfeffer (siehe Kapitel 3.6).

Verwendung: Es werden die getrockneten, unreifen Früchte als Gewürz verwendet. In der Küche sowie der Lebensmittelindustrie werden sie für Liköre (z.B. Aromatique, Stonsdorfer und Goldwasser), Lebkuchen, Gewürzmischungen (z.B. Ulmer Pfefferkuchengewürz), Reis, Meerestiere und allgemein ähnlich wie schwarzer Pfeffer eingesetzt, ohne jedoch dessen Schärfe zu besitzen. Der Kubebenpfeffer hat in Europa an Bedeutung verloren. In der Pharmazie und Medizin wird Kubebenpfeffer als Stomachikum eingesetzt, früher wurde er auch als Harndesinfiziens und Diuretikum verwendet. [HÖRHAMMER 1977; SCHEIDEMANN 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

Inhaltsstoffe: In den Früchten sind 7-18%, z. T. bis 20% ätherisches Öl enthalten. Weitere wichtige Inhaltsstoffe sind fettes Öl, Harze (Cubebinsäure), Cubebin, Piperidin und nur etwa 0.4% E,E-Piperin [GERHARDT 1994]. Das ätherische Öl ist reich an Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (α -Cubeben, Copaen, β -Cubeben, β -Caryophyllen, δ -Cadinen) und oxygenierten Sesquiterpenen (Cubebol, Nerolidol, Cubenol, epi-Cubenol, aber auch Monoterpenkohlenwasserstoffen (α -Pinen, Camphen, Limonen) [LAWRENCE 1980; SCHEIDEMANN 1993].

¹ Veröffentlicht in der GRAS (generally recognized as safety)-Liste der Flavor and Extract Manufacturers' Association (FEMA) in den USA [ROTH, KORMANN 1996]

3.7.1 Extraktion des Kubebenpfeffers

Aus dem kommerziell erhältlichen Gewürz Kubebenpfeffer der Fa. Caelo wurde das ätherische Öl durch Wasserdampfdestillation unter Standardbedingungen (Kapitel 6.2.1) gewonnen. Zusätzlich zum Wasserdampfdestillat wurden eine überkritische Extraktion mit Kohlendioxid (Bedingungen in Kapitel 6.2.5) und eine Lösungsmittlextraktion mit Ethanol unter Normaldruck (Bedingungen in Kapitel 6.2.2) durchgeführt. Kommerzielle ätherische Öle bzw. Extrakte standen nicht zur Verfügung.

3.7.2 Analytik des Kubebenpfeffers

Das ätherische Öl und die Extrakte von Kubebenpfeffer wurden dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch massenspektrometrische Analyse (GC-MS) sowie durch Vergleich der Retentionsindices mit denen von Standardsubstanzen. Das ätherische Öl und die Extrakte wurden zusätzlich mittels ^{13}C -NMR, SFC-MS und HPLC untersucht. Die daraus erhaltenen Resultate bestätigten die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse, so daß in diesem Falle auf ihre weitere Diskussion verzichtet wurde. Nachfolgend werden die gaschromatographischen Analysen und die dabei erhaltenen Resultate näher erläutert.

Gaschromatographische Analyse von Kubebenpfefferaromen

Der untersuchte Kubebenpfeffer wies im Gegensatz zu schwarzem Pfeffer einen geringeren Gehalt an schwer flüchtigen aromaaktiven Substanzen auf, so daß das Aroma gaschromatographisch mit einer polaren Supelcowax-10-Kapillare sowie mit einer unpolaren DB-1-Kapillare untersucht werden konnte. Eine Erfassung von Säureamiden war mit der Supelcowax-10-Kapillare aufgrund ihrer hohen Retentionen nicht möglich, aber auch mit der ebenfalls eingesetzten DB-1-Kapillare ließen sich die in der Literatur beschriebenen Säureamide [GERHARDT 1994] in dem untersuchten Kubebenpfeffer und seinen Extrakten nicht nachweisen.

3.7.3 Beurteilung von Kubebenpfefferaromen

Von Kubebenpfeffer standen keine kommerziellen Extrakte zur Verfügung, so daß die Untersuchungen mit selbst hergestellten Destillaten bzw. Extrakten durchgeführt werden mußten. Dazu wurde gemahlener Kubebenpfeffer der Fa. Caelo einer Wasserdampfdestillation, einer überkritischen Fluid Extraktion und einer Lösungsmittlextraktion mit Ethanol unterworfen. Alle Aromen wurden aus Kubebenpfeffer der gleichen Charge gewonnen, so daß die verschiedenen Extraktionsmethoden gut miteinander verglichen werden konnten. Die Zusammensetzungen der untersuchten Proben wurden gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse der Inhaltsstoffe sind in Tabelle 3.7-2 aufgeführt. Beispielhaft ist ein Chromatogramm des Wasserdampfdestillates (Supelcowax-10-Kapillare) in Abbildung 3.7-2 wiedergegeben. In Tabelle 3.7-1 sind die analytisch und sensorisch untersuchten Proben mit ihren jeweiligen Abkürzungen aufgeführt. Für den sensorischen Vergleich wurden die Aromen mit dem ganzen und dem gemahlenden Gewürz verglichen. Eine Zusammenstellung dazu ist Kapitel 3.7.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.7-1 Die untersuchten Proben von Kubebenpfeffer

Gewürz G	ganze Kubebenpfefferkörner, Fa. Caelo
Gewürz M	gemahlenes Gewürz G
ÄÖ	Wasserdampfdestillat von Gewürz M ¹
SFE	SFE von Gewürz M ²
Extrakt	Ethanolextrakt von Gewürz M ³

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Die Hauptbestandteile im Wasserdampfdestillat (ÄÖ) waren die Monoterpene mit zusammen 79.4 Peakflächen%. Davon war der Monoterpenkohlenwasserstoff Sabinen mit einem Gehalt von 56.3 Peakflächen% der dominierende Inhaltsstoff. Zwei oxygenierte Derivate des Sabinens, E- und Z-Sabinenhydrat, wurden mit Gehalten von 2.0 bzw. 1.3 Peakflächen% bestimmt. Neben den Monoterpenen waren eine Vielzahl verschiedener Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und oxygenierter Sesquiterpene enthalten. Zu den wichtigsten zählten α -Copaen, β -Cubeben, Germacren D und Cubebol mit Gehalten von 0.8 bis 2.5 Peakflächen%.

Die im schwarzen Pfeffer als Hauptkomponenten vorkommenden Monoterpenkohlenwasserstoffe Δ^3 -Caren, Limonen, α - und β -Pinen sowie der Sesquiterpenkohlenwasserstoff β -Caryophyllen waren im Kubebenpfefferaroma nicht oder nur in erheblich geringeren Konzentrationen enthalten. Der Gehalt an dem Monoterpenkohlenwasserstoff α -Thujen übertraf im Wasserdampfdestillat (ÄÖ) mit 3.0 Peakflächen% den an α -Pinen mit nur 1.0.

In der Zusammensetzung glich das SFE-Aroma (SFE) weitgehend dem Wasserdampfdestillat (ÄÖ). Der Ethanolextrakt (Extrakt) unterschied sich von dem ätherischen Öl und dem SFE-Aroma durch seinen höheren Anteil an nicht identifizierten schwerer flüchtigen Inhaltsstoffen.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1

² Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.5

³ Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.2

Die Gehalte an der Hauptkomponente Sabinen waren beim SFE-Aroma mit 48.8 Peakflächen% und im Ethanolextrakt mit 42.6 Peakflächen% deutlich geringer als im Wasserdampfdestillat. Der Fluid-Extrakt unterschied sich weiterhin vom ätherischen Öl durch seine höheren Gehalte an α -Copaen, E- und Z-Sabinenhydrat. Der Ethanolextrakt (Extrakt) hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie das SFE-Aroma, wobei viele der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und oxygenierten Sesquiterpene nur in Spuren mit Gehalten < 0.1 Peakflächen% auftraten.

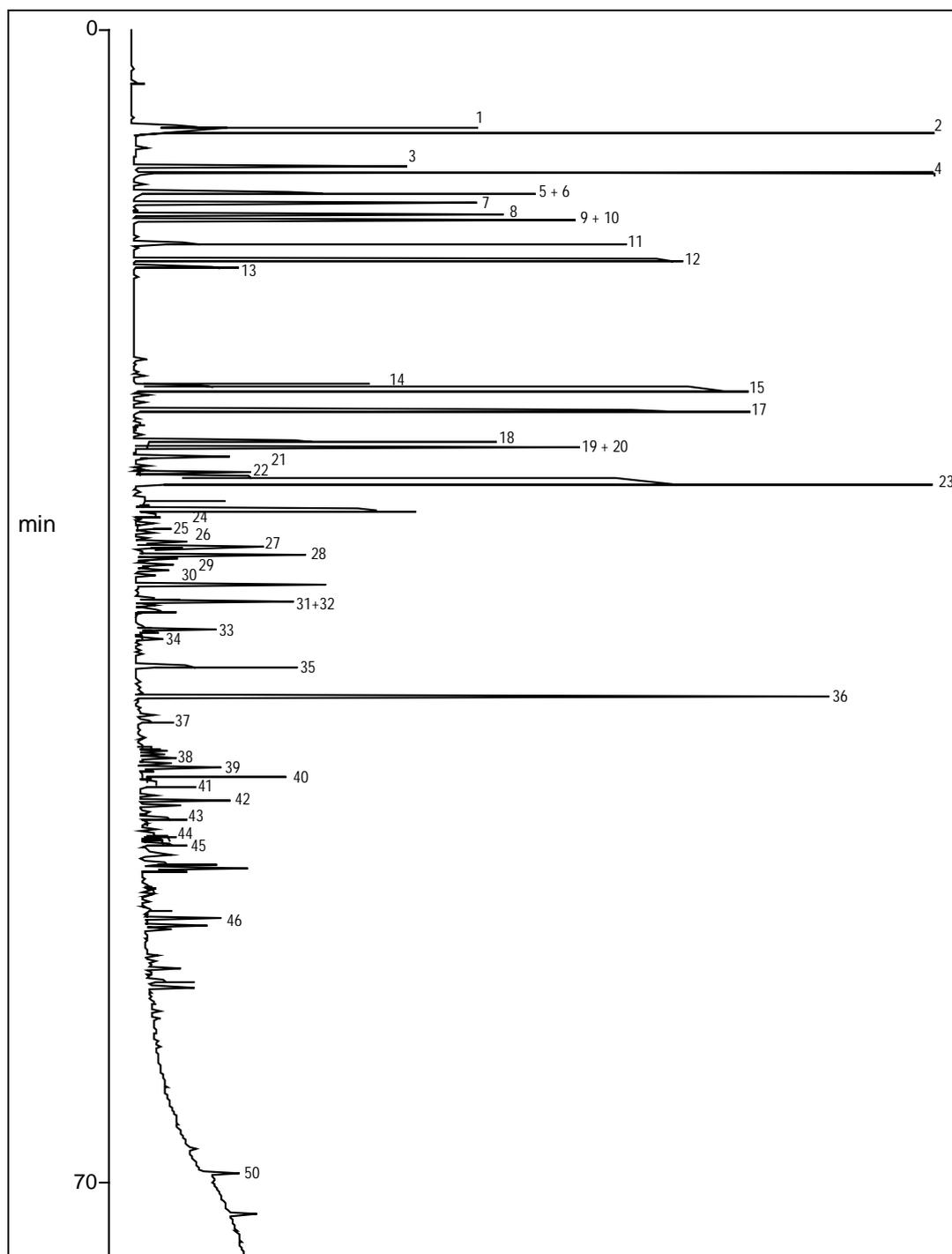


Abbildung 3.7-2 Gaschromatogramm eines Wasserdampfdestillates von Kubebenpfeffer (Fa. Caelo; Supelcowax-10-Kapillare)

Tabelle 3.7-2 Zusammensetzung der Kubebenpfefferaromen

Nr.	Substanz	RI _{SW} ¹	RI _{DB-1} ²	ÄÖ	SFE	Extrakt
1	α-Pinen	1021	956	1.0	0.4	0.8
2	α-Thujen	1025	946	3.0	2.4	2.9
3	β-Pinen	1109	1002	0.8	0.6	0.8
4	Sabinen	1125	998	56.3	48.8	42.6
5	Myrcen	1164	1008	1.1	1.2	0.9
6	α-Phellandren	1164	1021	0.1	0.1	0.1
7	α-Terpinen	1180	1033	1.0	0.3	1.2
8	Limonen	1200	1045	1.0	1.5	1.2
9	β-Phellandren	1209	1045	0.8	0.9	0.8
10	1,8-Cineol	1209	1045	0.5	0.6	0.4
11	γ-Terpinen	1245	1074	1.5	1.2	3.1
12	p-Cymen	1270	1036	1.8	1.9	1.7
13	Terpinolen	1282	1104	0.4	0.3	n.n. ³
14	α-Cubeben	1458	1362	1.1	2.9	2.2
15	E-Sabinenhydrat	1462	1079	2.0	6.3	5.5
16	Campher	1486	1174	0.4	0.5	n.n.
17	α-Copaen	1492	1403	2.5	6.7	6.4
18	β-Cubeben	1534	1414	1.3	2.3	n.n.
19	Z-Sabinenhydrat	1544	1111	1.3	3.7	4.1
20	Linalool	1544	1113	0.5	0.5	0.6
21	β-Elementen	1588	1114	0.4	0.9	n.n.
22	β-Caryophyllen	1594	1445	0.4	0.7	n.n.
23	Terpinen-4-ol	1597	1189	5.0	3.2	5.6
24	allo-Aromadendren	1641	1488	0.1	0.3	n.n.
25	α-Humulen	1665	1480	0.2	0.2	n.n.
26	γ-Muurolen	1684	1496	0.2	0.4	n.n.
27	α-Terpineol	1689	1198	0.4	0.8	n.n.
28	Germacren D	1687	1508	0.8	1.2	1.2
29	Bicyclogermacren	1728	1524	0.2	0.5	n.n.
30	Cuminaldehyd	1777	n.b. ⁴	0.2	0.4	n.n.
31	Myrtenol	1791	n.b.	0.2	0.3	n.n.
32	δ-Cadinen	1792	1558	0.7	0.4	n.n.
33	Calamenen	1822	1547	0.3	0.4	n.n.
34	p-Cymen-8-ol	1837	1311	0.1	0.2	n.n.
35	epi-Cubebol	1881	n.b.	0.6	0.2	n.n.
36	Cubebol	1932	1549	2.5	2.5	n.n.
37	Cubenol	2037	1637	0.2	n.n.	n.n.
38	Elemol	2069	1571	0.5	0.7	n.n.
39	Cuminalkohol	2082	n.b.	0.3	n.n.	n.n.
40	Spathulenol	2111	1592	0.4	0.2	2.1
41	Eugenol	2147	1356	0.2	n.n.	n.n.
42	α-Bisabolol	2212	1709	0.4	n.n.	n.n.
43	δ-Cadinol	2227	1662	0.2	n.n.	n.n.
44	Pogostol	2230	n.b.	0.2	n.n.	n.n.
45	Dillapiol	2336	n.b.	0.3	n.n.	n.n.
46	Palmitinsäure	2918	2002	0.2	0.2	n.n.
	Summe			93.7	96.5	84.3
	Qualitätswert Geschmack			1.7	4.6	8.8
	Qualitätswert Geruch			5.6	7.3	5.4

¹ RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare² RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ n.b. = nicht bestimmt bzw. bestimmbar

3.7.4 Sensorische Beurteilung von Kubebenpfeffer und Kubebenpfefferaromen

Die sensorischen Untersuchungen des Wasserdampfdestillates und der Extrakte erfolgte im Vergleich zu dem handelsüblichen ganzen und dem gemahlene Kubebenpfeffer (Fa. Caelo). Alle sensorischen Prüfungen wurden unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

Die sensorische Beurteilung von Kubebenpfeffer gestaltete sich im Vergleich zu den übrigen Gewürzen schwieriger, da keinem der Teilnehmer im Testpanel Kubebenpfeffer zuvor bekannt war. Daher wurde vor der sensorischen Prüfung das Testpanel mit Kubebenpfeffer speziell vertraut gemacht. Die Festlegung auf die entscheidenden Aromabegriffe erfolgte daraufhin in einer Einfach beschreibenden Prüfung (DIN 10964). Die sensorische Beurteilung unter Heranziehung dieser Begriffe wurde dann einheitlich mit einer Profilprüfung (E DIN 10967-1) durchgeführt. Die Ergebnisse der Profilprüfungen sind im Anhang in Tabelle 7.3-15 und Tabelle 7.3-16, die sich aus ihnen nach der Wichtung mit dem entsprechendem Faktor (F) ergebenden Qualitätswerte in Tabelle 3.7-3 und Tabelle 3.7-4 zusammengefasst.

Das „typische“ Kubebenpfefferaroma konnte im Gegensatz zu schwarzem Pfeffer bei Betrachtung des Geschmackes nicht eindeutig auf die Aromanote pfeffrig-würzig und scharf begrenzt werden. Das Testpanel hatte der Aromanote pfeffrig-würzig nur den leicht erhöhten Faktor 2 zugeordnet, während die Aromanote scharf die gleiche Wichtung wie citrusartig, frisch und aromatisch erhielt.

Die höchste Wertung der Aromanote pfeffrig-würzig wurde beim Ethanolextrakt (Extrakt) mit 6.2 ermittelt, während das SFE-Aroma (SFE) sowie das gemahlene Gewürz (Gewürz M) mit 3.8 bzw. 4.2 relativ niedrige Wertungen erhielten. Das ätherische Öl (ÄÖ) erreichte mit einem Wert von 5.2 eine mittlere Wertung. Der Extrakt erreichte auch bei den Aromanoten frisch und scharf mit 1.7 bzw. 1.6 die jeweils höchsten Wertungen, während das gemahlene Gewürz mit 0.7 bei der Aromanote frisch am stärksten von dem Höchstwert abfiel. Bei der Aromanote scharf waren die Differenzen zwischen den einzelnen Wertungen etwas geringer. Hier wies das SFE-Aroma mit 0.7 die geringste Schärfe auf. Bei den Aromanoten citrusartig und aromatisch erreichte das SFE-Aroma dagegen mit 0.9 bzw. 2.0 jeweils die höchsten Wertungen. Die Aromanote citrusartig wurde im gemahlene Gewürz mit einem Wert von 0.1 fast nicht wahrgenommen. Auch bei der Aromanote aromatisch erreichte das Gewürz mit einem Wert von 1.3 nur die niedrigste Wertung.

Bei den negativen Aromanoten gab es bei gleicher Wichtung mit dem Faktor -1 nur geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Wertungen. Die negativste Wertung bei der Note muffig-erdig mit -1.3 erhielt der gemahlene Kubebenpfeffer, das ätherische Öl und das SFE-Aroma erhielten mit -0.5 bzw. -0.6 deutlich geringere Abwertungen. Bei den Aromanoten fettig-ranzig, bitter und grün gab es nur geringfügige Schwankungen in den einzelnen Wertungen, während bei der Note blumig bei dem ätherischen Öl mit -1.4 eine stärkere negative Wertung auffiel. Die Aromanote terpenig wurde im Geschmack bei dem Gewürz, dem ätherischen Öl und dem Extrakt mit -0.8 bzw. -1.0 ähnlich gewertet, während diese Aromanote im SFE-Aroma mit -0.3 fast nicht erkannt worden war. Die Beurteilung des Geruches erfolgte ergänzend auch bei ungemahlene Kubebenpfeffer (Gewürz G).

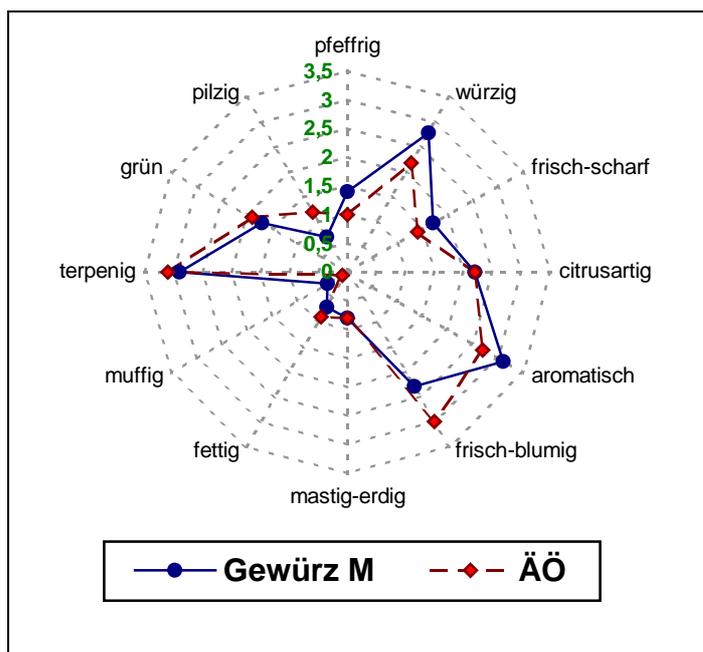


Abbildung 3.7-3 Geruchsprofile eines gemahlene Kubebenpfeffers und dessen Wasserdampfdestillat

auf, dagegen hatte das Destillat bei den negativen Noten größere Werte.

Die Geschmacksnote pfeffrig-würzig wurde zur Beurteilung des Geruches in pfeffrig und würzig aufgetrennt. Beide Aromanoten wurden mit einem Faktor von jeweils 2 als die wichtigsten Noten für Kubebenpfeffer eingestuft. Bei Betrachtung der beiden Noten fiel auf, daß die Aromanote würzig mit Wertungen von 4.0 bis zu 5.6 beim gemahlene Gewürz hohe Wertungen erhielt. Die Aromanote pfeffrig dagegen erreichte bei den beiden Gewürzen und dem ätherischen Öl nur etwa halb so hohe Wertungen. Die Wertungen bei dem SFE-Aroma und dem Ethanolextrakt lagen mit 4.4. bzw. 3.8 ähnlich wie die Wertungen bei der Note würzig mit jeweils 4.0. Die Aromanoten beim gemahlene Gewürz lagen bei den positiven Aromanoten jeweils über denen von ungemahlene Gewürz. Die größte Differenz zeigte die Aromanote würzig mit 1.4. Der Ethanolextrakt erreichte bei der Geruchsnote frisch-scharf mit 1.8 wie bei der Geschmacksnote scharf die höchste Wertung. Das gemahlene Gewürz besaß mit einer Wertung von 1.7 den zweithöchsten Wert, während es bei den Aromanoten citrusartig und aromatisch mit 2.2 bzw. 3.1 den jeweils höchsten Wert bekam. Bei diesen Noten erzielte lediglich das ätherische Öl mit 2.2 bzw. 2.7 ähnlich hohe Wertungen.

Die negativen Aromawertungen beim Geruch zeigten im Gegensatz zum Geschmack ein differenzierteres Bild. Beim ätherischen Öl fielen die höchsten negativen Wertungen bei den Noten frisch-blumig, terpenig und grün mit Werten von -3.0, -3.1 bzw. -1.9 auf, während der Ethanolextrakt durch die jeweils niedrigsten negativen Wertungen bei den Aromanoten mastig-erdig, muffig und grün mit Werten von -0.3 bzw. pilzig mit einem Wert von -0.2 auffiel. Die anderen Kubebenaromen, der gemahlene und der ungemahlene Kubebenpfeffer hatten dagegen keine so auffallenden Abweichungen voneinander. Dieses konnte man auch an der Summe der negativen Wertungen erkennen. Der Ethanolextrakt erhielt mit -5.1 im Gegensatz zum ätherischen Öl mit -11.0 eine deutlich geringere Abwertung.

Die Noten citrusartig, aromatisch, terpenig und grün wurden gleichermaßen zur Beurteilung des Geruches wie des Geschmackes herangezogen, die übrigen Aromanoten zur Beurteilung des Geruchs leiteten sich von den Geschmacksnoten ab. Neu hinzu kam für den Geruch die Aromanote pilzig, dafür entfiel die reine Geschmacksnote bitter.

Die Geruchsprofile von gemahlene Kubebenpfeffer (Gewürz M) und dessen entsprechende Wasserdampfdestillat (ÄÖ) sind in der Abbildung 3.7-3 aufgeführt. Die Profile sind annähernd dekongungsgleich. Das gemahlene Gewürz wies jedoch bei den positiven Aromanoten höhere Werte

Der gemahlene Kubebenpfeffer (Gewürz M) zeigte in der Summe der positiven Aromaten mit 15.4 den höchsten Wert. In der Summe der negativen Aromaten wurde mit -9.5 jedoch der zweitschlechteste Wert erreicht, so daß in der Gesamtwertung der Qualitätswert Geruch mit 5.9 hinter dem des Ethanolextraktes mit 8.8 fiel. Im Gegensatz zum gemahlene Kubebenpfeffer war das Originalgewürz (Gewürz G) in den positiven sowie den negativen Aromaten mit einer Summe von 9.6 bzw. -6.9 deutlich geringer ausgeprägt.

Tabelle 3.7-3 Qualitätswerte Geschmack von Kubebenpfeffer

	F	Gewürz M	ÄÖ	SFE	Extrakt
pfeffrig-würzig	2	4.2	5.2	3.8	6.2
frisch	1	0.7	1.5	1.3	1.7
scharf	1	1.2	1.0	0.7	1.6
citrusartig	1	0.1	0.4	0.9	0.8
aromatisch	1	1.3	1.9	2.0	1.8
muffig-erdig	-1	-1.3	-0.5	-0.6	-1.0
fettig-ranzig	-1	-0.8	-0.8	-0.9	-0.9
blumig	-1	-1.1	-1.4	-0.8	-0.8
terpenig	-1	-0.8	-0.8	-0.3	-1.0
bitter	-1	-0.8	-0.4	-0.4	-0.8
grün	-1	-0.7	-0.5	-0.3	-0.3
Summe positiv		7.5	10.0	8.7	12.1
Summe negativ		-5.5	-4.4	-3.3	-4.8
Qualitätswert (Summe)	0	2.0	5.6	5.4	7.3

Tabelle 3.7-4 Qualitätswerte Geruch von Kubebenpfeffer

	F	Gewürz M	Gewürz G	ÄÖ	SFE	Extrakt
Pfeffrig	2	2.8	1.8	2.0	4.4	3.8
Würzig	2	5.6	4.2	4.4	4.0	4.0
frisch-scharf	1	1.7	1.0	1.4	1.1	1.8
Citrusartig	1	2.2	0.7	2.2	1.3	1.9
Aromatisch	1	3.1	1.9	2.7	2.0	2.4
frisch-blumig	-1	-2.3	-0.9	-3.0	-1.3	-2.1
mastig-erdig	-1	-0.8	-1.1	-0.8	-1.0	-0.3
fettig	-1	-0.7	-0.5	-0.9	-1.2	-0.6
muffig	-1	-0.4	-0.6	-0.1	-1.0	-0.3
terpenig	-1	-2.9	-1.6	-3.1	-1.1	-1.3
grün	-1	-1.7	-0.7	-1.9	-1.0	-0.3
pilzig	-1	-0.7	-1.5	-1.2	-1.6	-0.2
Summe positiv		15.4	9.6	12.7	12.8	13.9
Summe negativ		-9.5	-6.9	-11.0	-8.2	-5.1
Qualitätswert (Summe)	0	5.9	2.7	1.7	4.6	8.8

3.7.5 Zusammenfassung und Diskussion

Kubebenpfeffer ist hierzulande als Gewürz so gut wie unbekannt und wurde bisher in der Literatur äußerst selten beschrieben [MELCHIOR und KASTNER 1974; LAWRENCE 1980]. Im täglichen Gebrauch wird er kaum eingesetzt, so daß keine Produkterwartung in weiten Teilen der Bevölkerung vorhanden ist. Kubebenpfeffer wird in erster Linie mit dem Pfeffer (*Piper nigrum*) verglichen, da er ähnlich eingesetzt wird [GERHARDT 1994].

Aus der Analyse der Hauptinhaltsstoffe war aber bereits zu erkennen, daß das Aroma von Kubebenpfeffer deutliche Unterschiede zum Aroma von schwarzem Pfeffer aufwies. Während Piperin und andere Säureamide im untersuchten Kubebenpfeffer nicht nachgewiesen worden sind, betrug der Anteil an scharf schmeckenden Säureamiden in schwarzem Pfefferaroma teilweise über 50% (vgl. Kapitel 3.6). Wie in Abbildung 3.7-4 ersichtlich, war bei den Aromen von Kubebenpfeffer auch der Anteil an oxygenierten Monoterpenkohlenwasserstoffen (OMT) im Vergleich zum schwarzen Pfeffer unterschiedlich. Während bei den untersuchten Kubebenpfefferaromen Anteile von 10.6%, 16.2% bzw. 16.5% OMT erreicht wurden, lagen sie bei den untersuchten Pfefferaromen lediglich bei ca. 2%.

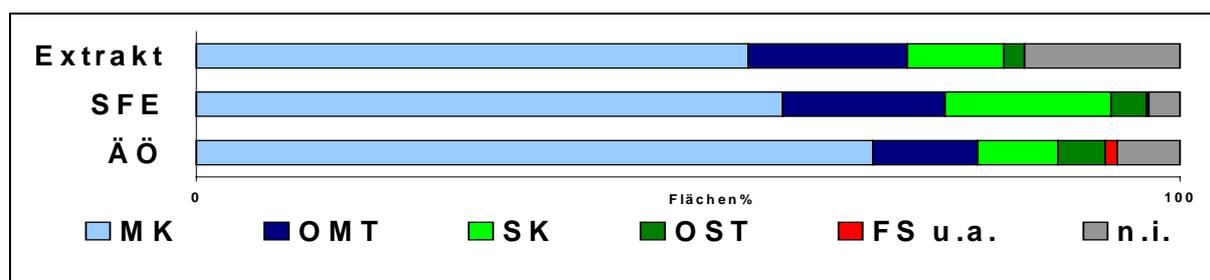


Abbildung 3.7-4 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Kubebenpfefferaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, OST = oxygenierte Sesquiterpene, FS u.a. = Fettsäuren und andere Verbindungen, n.i. = nicht identifiziert)

Ein weiterer leicht zu erkennender Unterschied zwischen Pfefferaromen und Kubebenpfefferaromen stellte der Gehalt an dem Monoterpenkohlenwasserstoff Δ^3 -Caren dar, der in Gehalten von 5% im grünen Pfeffer und bis zu 22% im weißen Pfeffer als eine der Hauptkomponenten nachgewiesen wurde, während er in Kubebenpfeffer nicht enthalten war. Das Verhältnis von α -Thujen zu α -Pinen kann ebenfalls zur Unterscheidung dienen. Während im Wasserdampfdestillat von Kubebenpfeffer mit 3.0 Peakflächen% an α -Thujen ein relativ hoher Gehalt ermittelt wurde, lag der α -Pinengehalt hingegen nur bei 1.0 Peakflächen%. Ein solches Verhältnis der beiden Monoterpenkohlenwasserstoffe zueinander trat beim Aroma des schwarzen Pfeffers nicht auf; dort übertraf der Gehalt an α -Pinen stets den an α -Thujen.

Aufgrund der Destillation und der Extraktion des gleichen Ausgangsmaterials ist ein direkter Vergleich der Extraktionsmethoden besser möglich, als bei den anderen untersuchten Gewürzen. Bei den einzelnen Aromen traten relativ geringe Unterschiede auf, da nur ein geringer Anteil schwer flüchtiger Aromastoffe im Kubebenpfeffer enthalten war und somit die verschiedenen Gewinnungsmethoden keinen so entscheidenden Einfluß auf das Komponentenspektrum ausübten.

Lediglich die bei der Wasserdampfdestillation partiell sich umlagernden bzw. zersetzenden oxygenierten Monoterpene E- und Z-Sabinenhydrat zeigten in den Extrakten höhere Werte, während die entsprechenden Umwandlungsprodukte (vgl. Kapitel 3.3) im Wasserdampfdestillat höher vertreten waren. Dadurch kam es im Wasserdampfdestillat zu einer Zunahme der Monoterpenkohlenwasserstoffe auf Kosten der oxygenierten Monoterpene.

Sabinen, α -Thujen und Myrcen wurden im Geruch mit den Aromanoten warm-pfeffrig, harzig [PINO et al. 1990; PINO et al. 1995] bzw. mit grün, Kochnote [KOLLMANNSBERGER et al. 1992; KOLLMANNSBERGER und NITZ 1993] sehr unterschiedlich beschrieben. Die Wertungen des Testpanels zu den Aromanoten pfeffrig-würzig beim Geschmack bzw. pfeffrig und würzig beim Geruch lagen beim Extrakt mit dem niedrigsten Gehalt der drei Monoterpenkohlenwasserstoffe (46.4%) am höchsten, während das Wasserdampfdestillat mit einem Gehalt an diesen Substanzen von 60.4% deutlich geringer im Aroma gewertet wurde. Im Gegensatz dazu korrelierte der Gehalt an Sabinen, α -Thujen und Myrcen mit der Wertung der Aromanote grün, so daß die Aromabeschreibung der Substanzen von KOLLMANNSBERGER et al. [1992] und KOLLMANNSBERGER und NITZ [1993] mit grün, Kochnote danach eher zutraf. Kritisch ist jedoch anzumerken, daß die Note grün bis auf das ätherische Öl (-1.9) gering ausgeprägt war.

Nach ARCTANDER [1969] haben jedoch Sabinen mit den Geruchsnoten warm, ölig, pfeffrig, holzig, krautig und würzig und Myrcen mit den Noten süß-balsamisch, harzig, gummiartig, citrusartig und chloroformig ein sehr viel differenzierteres Aromaspektrum. Da ARCTANDER [1969] im Gegensatz zu den anderen zitierten Autoren keine Daten aus Sniffing-GC-Analysen, sondern Daten aus sensorischen Beurteilungen von isolierten bzw. synthetisierten Substanzen heranzog, ergaben sich differenziertere Beurteilungen. Es war jedoch nicht ersichtlich, ob bei der Beurteilung hochreine Substanzen verwendet wurden, so daß evtl. Verunreinigungen das Aroma verfälschten. Sabinen als Hauptkomponente hat sicherlich einen wichtigen Beitrag zur Geruchsbildung der Noten pfeffrig, würzig und aromatisch und grün geleistet.

Der geschmackliche Eindruck wurde von ARCTANDER [1969] bei Sabinen mit warm und würzig und bei Myrcen mit süß, balsamisch, krautig und bitter beschrieben. Sabinen scheint damit einen wichtigen Einfluß auf die Ausbildung der Geschmacksnote pfeffrig-würzig gehabt zu haben, während Myrcen einen Beitrag zu den Noten aromatisch, grün und bitter lieferte. Die Noten süß und balsamisch können dabei zur Note aromatisch zugeordnet werden, während die Noten krautig und grün einem ähnlichen Geschmacksempfinden entsprechen.

Die Monoterpenkohlenwasserstoffe α -Pinen, β -Pinen, α -Terpinen, γ -Terpinen, p-Cymen und Terpinolen sowie die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe β -Elemen, β -Caryophyllen, α -Humulen, γ -Muuroolen, allo-Aromadendren und Germacren D wurden in der Literatur mit der Geruchsnote terpenig beschrieben [PINO et al. 1990; KOLLMANNSBERGER et al. 1992; KOLLMANNSBERGER und NITZ 1993; PINO et al. 1995]. Die Beiträge dieser Substanzen zum Aroma waren aufgrund ihrer nur geringen Aromastärke und ihres Gehaltes von zusammen 8.6% beim Wasserdampfdestillat, 8.4% beim SFE-Aroma und 7.8% beim Ethanolextrakt nur mittelmäßig. Sie trugen aber sicherlich zur Ausbildung der Geschmacks- und Geruchsnote terpenig bei.

Die würzigen Aromanoten werden laut Literatur u.a. von den beiden Sabinenhydraten, dem α -Cubeben und dem δ -Cadinen hervorgerufen [OBERDIECK 1981, KOLLMANNSBERGER et al. 1992; KOLLMANNSBERGER und NITZ 1993]. Mit Gehalten von 5.5 bis 13.3% lieferten diese Substanzen einen wichtigen Beitrag zur Ausbildung der Geschmacksnote pfeffrig-würzig und der Geruchsnote würzig. Ebenso dürfte sie an der Ausbildung der Aromanote aromatisch beteiligt gewesen sein.

Die Ausprägung der Aromanote grün konnte u.a. auf die Gehalte an Campher und p-Cymen-8-ol [NITZ et al. 1992; KOLLMANNSBERGER et al. 1992; KOLLMANNSBERGER und NITZ 1993] zurückgeführt werden. NITZ et al. [1992] beschrieben Terpinen-4-ol als modrig-dumpf, heuartig und ARCTANDER [1969] als erdig, feucht-holzlig, pfeffrig und warm im Geruch. Der sensorische Beitrag von Terpinen-4-ol zum Aroma kann somit in den Noten muffig-erdig, mastig-erdig und muffig wiedergefunden werden. Dem Limonen wird ein citrusartiger Geruch zugeordnet [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; KOLLMANNSBERGER et al. 1992; NITZ et al. 1992; PINO et al. 1995], der im Kubebenaroma auch nachgewiesen werden konnte. Die blumigen Noten wurden hauptsächlich durch die Gehalte an Linalool, Eugenol und α -Terpineol hervorgerufen, die in der Literatur als blumig, nelkenartig bzw. fliederartig beschrieben wurden [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990; KOLLMANNSBERGER et al. 1992; NITZ et al. 1992]. Der Eindruck fettig wurde u.a. durch den Gehalt an freien Fettsäuren, wie der Palmitinsäure, und den Abbauprodukten der Fette verursacht [ARCTANDER 1969].

Den Monoterpenkohlenwasserstoffen β -Phellandren und α -Phellandren wurde von PINO et al. [1995] ein frischer Eindruck zugeordnet; entscheidend für die frischen Aromanoten wird aber eher der Gehalt an 1,8-Cineol mit seinem eukalyptusartig, minzigem Aroma gewesen sein. Die Gehalte sind zwar mit 0.4 bis 0.5% relativ gering, doch ist die Aromaaktivität mit einem Geruchsschwellenwert in Wasser von 1.3 ppb im Vergleich zu 6 ppb bei α -Pinen bzw. 15 ppb bei Myrcen [OHLOFF 1990] deutlich höher.

Die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe α -Copaen, β -Cubeben, Bicyclogermacren und Calamenen sollten einen ähnlichen Aromaeindruck wie β -Caryophyllen mit schwach terpenig und warm [KOLLMANNSBERGER und NITZ 1993, GOPALAKRISHNAN et al. 1993] aufweisen. Sie dürften im Kubebenpfefferaroma dazu beigetragen haben, daß die Aromanote terpenig ausgeprägt war. Die in Kubebenpfefferaroma vorkommenden oxygenierten Sesquiterpene epi-Cubebol, Cubebol, Cubenol, Elemol, Spathulenol, α -Bisabolol und δ -Cadinol weisen meist stärkere Aromaeindrücke als die entsprechenden Sesquiterpenkohlenwasserstoffe auf. Ihr Aroma wird als pfeffrig, rauchig und würzig beschrieben [KOLLMANNSBERGER et al. 1992].

Die Verbindung Cuminaldehyd wurden im Geruch mit den Noten grün, krautig, gemüsig und stechend, Cuminalkohol mit ölig, würzig und kümmelartig, Myrtenol mit warm, krautig, holzig, medizinisch und campherartig sowie Dillapiol mit warm und holzig beschrieben [ARCTANDER 1969]. Sie trugen trotz ihrer relativ geringen Gehalte in den Aromen sicherlich zu den Noten aromatisch, würzig und grün bei.

3.8 Muskatnuß und Macis

Myristica fragrans HOUTT; *Myristica officinalis* L.; dt. Muskat, Muskatnuß, Muskatsamen bzw. Macis, Muskatblüte; engl. Nutmeg bzw. Mace; frz. Muscade, Graine de muscadier bzw. Macis, Fleur de Muscade; ital. Noce Moscata bzw. Guscio; spa. Nuez de Banda, Nuez Moscada bzw. Macis, Maciás.

FEMA-Nr. 2792¹

Familie: *Myristicaceae*, Muskatgewächse

Vorkommen, Verbreitung: Beheimatet ist der Muskatnußbaum auf den Molukken, Neuguinea, den Banda- und Sundainseln. Kultiviert wird er heute in vielen tropischen Ländern, speziell Indien, Molukken, Java, Borneo, Sumatra, Celebes, Sri Lanka, Grenada, Westindische Inseln, Penang, Brasilien, Mauritius, Malaysia und Indonesien [HÖRHAMMER 1977; OBERDIECK 1989; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].



Abbildung 3.8-1 Muskatnußfrucht



Abbildung 3.8-2 Macis und aufgebrochene Muskatnuß

Beschreibung: Der immergrüne bis 20 m hohe Baum hat länglich-elliptische, bis 8 cm lange, kurz gestielte wechselständige Blätter. Die Blüten sind rosa, wobei die unscheinbaren weiblichen Blüten einzeln und die männlichen in wenigblütigen Trugdolden stehen. Die hellgelben Früchte ähneln einer Aprikose mit einem Durchmesser von 4 - 7 cm (Abbildung 3.8-1) und springen bei der Reife auf. Sie sind zweilappig und enthalten im Inneren einen großen, eiförmigen Samen (Muskatnuß), der von einem roten, unregelmäßig geschlitzten Samenanter (Arillus, Macis) umgeben ist (Abbildung 3.8-2). Ein ausgewachsener Baum liefert ca. 15 kg Muskatnüsse und ca. 2 kg Macis [HÖRHAMMER 1977; OBERDIECK 1989; HÄNSEL et al. 1993; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

¹ Veröffentlicht in der GRAS (generally recognized as safety)-Liste der Flavor and Extract Manufacturers' Association (FEMA) in den USA [ROTH, KORMANN 1996]

Anbau: Die vollreifen Früchte werden gesammelt oder gepflückt. Das Fruchtfleisch wird entfernt (Abbildung 3.8-3), der Arillus wird vom Samen abgeschält und unter leichtem Pressen in der Sonne getrocknet, wobei er sich von einem leuchtenden karminrot zu einem gelblichen Ton verfärbt. Der beim Trocknen hornartig werdende Samenmantel ist 3-4 cm lang und etwa 1 mm dick. Die Samen werden nach Größe sortiert, getrocknet und evtl. gegen Schimmelpilze und Insektenfraß gekalkt. Dieses bietet jedoch keinen sicheren Schutz. Die Länge des oberflächlich gefurchten Samens beträgt bis zu 35 mm, der Durchmesser ca. 24 mm und das Gewicht 5-10 Gramm. Gute Ware soll nicht wurmstichig und hohl sein. Eine neben den gesunden unbeschädigten Nüssen im Handel befindliche mindere Qualität setzt sich aus geschrumpften Nüssen und BWP-Ware (*broken, wormy, pale*) zusammen [HÖRHAMMER 1977; OBERDIECK 1989; HÄNSEL et al. 1993; ROTH, KORMANN 1996].



Abbildung 3.8-3 gesammelte Muskatnüsse

Verwendung: Als Gewürz werden Muskatnuß und Macis gemahlen verwendet. In der Lebensmittelindustrie und der Küche werden die Gewürze für Fleisch- und Käsegerichte, Gemüse, wie Spinat, Blumenkohl, Rosenkohl, Kohlrabi, Spargel, Pilze, Fleischerzeugnisse, Weihnachtsgebäck, Suppen, Saucen, Brühen, Kartoffelpüree, Liköre, Geflügel, Eierspeisen, süße Apfel- und Reisgerichte, Klopse und Wild eingesetzt. Macis hat dabei einen feineren Geschmack als Muskatnuß. In der Pharmazie und Medizin ist eine Verwendung als Stomachikum, bei Hysterie, Hypochondrie, Platzangst, Lach- und Weinkrämpfen, Kopfschmerzen, Gedächtnisschwäche und Dysmenorrhoe beschrieben [HÖRHAMMER 1977; OBERDIECK 1989; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996]. Mißbräuchlich werden Muskatnüsse als Rauschmittel wegen ihrer halluzinogenen Wirkung in Dosen ab 5 g verwendet, da die darin enthaltenen Phenylpropanderivate im Körper zu amphetaminähnlichen Verbindungen metabolisiert werden [FROHNE, PFÄNDER 1997].

Inhaltsstoffe: Der ätherische Ölgehalt der Muskatnüsse liegt in einem Bereich von 5 - 13%, bei Macis kann dieser Gehalt bis 15% betragen. Weitere wichtige Inhaltsstoffe von Macis sind fettes Öl (22 - 35%), Harze, Lignane und der Farbstoff Lycopon. In Muskatnüssen sind neben ca. 40% fettem Öl, mit dem Triglycerid der Myristinsäure als Hauptbestandteil, auch ca. 25% Stärke sowie Harze enthalten. Das fette Öl wird wegen seiner butterartigen Konsistenz auch als Muskatbutter bezeichnet [HÖRHAMMER 1977; OBERDIECK 1989; GERHARDT 1994; ROTH, KORMANN 1996].

3.8.1 Extraktion von Muskatnuß und Macis

Aus den kommerziell erhältlichen Gewürzen Muskatnuß und Macis wurden die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen, vgl. Kapitel 6.2.1. Des weiteren wurden die Gewürze mit Hexan bei hohem Druck (ASE) unter den in Kapitel 6.2.4 genannten Bedingungen extrahiert. Außerdem wurden kommerziell erhältliche ätherische Öle und Extrakte in die Untersuchungen einbezogen.

3.8.2 Analytik von Muskatnuß und Macis

Die ätherischen Öle und die Extrakte von Muskatnuß und Macis wurden dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten bzw. -indices mit denen von Referenzsubstanzen sowie durch massenspektrometrische Analysen (GC-MS). Einige ätherische Öle und Extrakte wurden zusätzlich mittels ^{13}C -NMR, SFC-MS und HPLC untersucht. Nachfolgend wird die Anwendung der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR) an einem kommerziellen Macisoleoresin und die Eignung zweier GC-Kapillaren zur Trennung der Inhaltsstoffe von ätherischem Muskatnußöl diskutiert. Ein weiterer Vergleich von GC-Kapillaren ist Kapitel 3.3.2.2 zu entnehmen. Weitere Informationen zur ^{13}C -NMR und SFC-MS finden sich in den Kapiteln 3.6.2.2. bzw. 3.4.2.1 und 3.6.2.1.

3.8.2.1 Gaschromatographische Analyse von ätherischem Muskatnußöl

Auswahl einer geeigneten stationären Phase

Um eine gut geeignete stationäre Phase zur gaschromatographischen Trennung von Komponenten aus Muskatnuß- und Macisaromen finden zu können, wurden zunächst zwei unterschiedlich polare Trennflüssigkeiten eingesetzt und ihre Trennleistung miteinander verglichen. Es wurden eine unpolare, mit Polydimethylsiloxan beschichtete DB-1-Kapillare und eine polare, mit Polyethylenglykol beschichtete Supelcowax-10-Kapillare an kommerziellem ätherischem Muskatnußöl (Fa. Frey + Lau) erprobt und die Trennergebnisse miteinander verglichen. In Abbildung 3.8-5 bzw. Abbildung 3.8-4 sind die entsprechenden Chromatogramme wiedergegeben.

Die polare Supelcowax-10-Kapillare spreitete das Terpenspektrum deutlich auf. Die Monoterpenkohlenwasserstoffe wurden nach 15.4 min (Terpinolen) eluiert und waren so von den oxygenierten Monoterpenen, beginnend mit E-Sabinenhydrat, sehr gut abgetrennt. Eine unvollständige Trennung lag bei den beiden Monoterpenkohlenwasserstoffen α -Pinen und α -Thujen vor, während es bei den Paaren β -Pinen und Sabinen sowie Limonen und β -Phellandren jeweils zu einer Grundlinientrennung kam. Die Paare Myrcen und α -Phellandren sowie im Bereich der oxygenierten Monoterpenen Z-Sabinenhydrat und Linalool konnten nicht getrennt werden. Das Phenylpropanderivat Myristicin wurde bei dem verwendeten Temperaturprogramm erst nach 52.9 min detektiert.

Die unpolare DB-1-Kapillare spreitete das Terpenspektrum weniger deutlich auf. Im Gegensatz zu der polaren Supelcowax-10-Kapillare wurden die Monoterpenkohlenwasserstoffe nicht von den oxygenierten Monoterpenen, beginnend mit E-Sabinenhydrat, abgetrennt, denn E-Sabinenhydrat wurde vor dem Terpinolen (13.6 min) eluiert. Eine Grundlinientrennung lag bei den beiden Monoterpenkohlenwasserstoffen α -Thujen und α -Pinen sowie Myrcen und α -Phellandren vor, während es bei den Paaren β -Pinen und Sabinen nur zu einer schlechten sowie bei Limonen und β -Phellandren zu keiner Trennung kam. Im Bereich der oxygenierten Monoterpenen konnte Z-Sabinenhydrat vom Linalool getrennt werden, wobei jedoch die Trennung von Z-Sabinenhydrat und Terpinolen nicht bis zur Grundlinie erfolgte.

Das Phenylpropanderivat Myristicin wurde bei dem verwendeten Temperaturprogramm bereits nach 31.7 min detektiert.

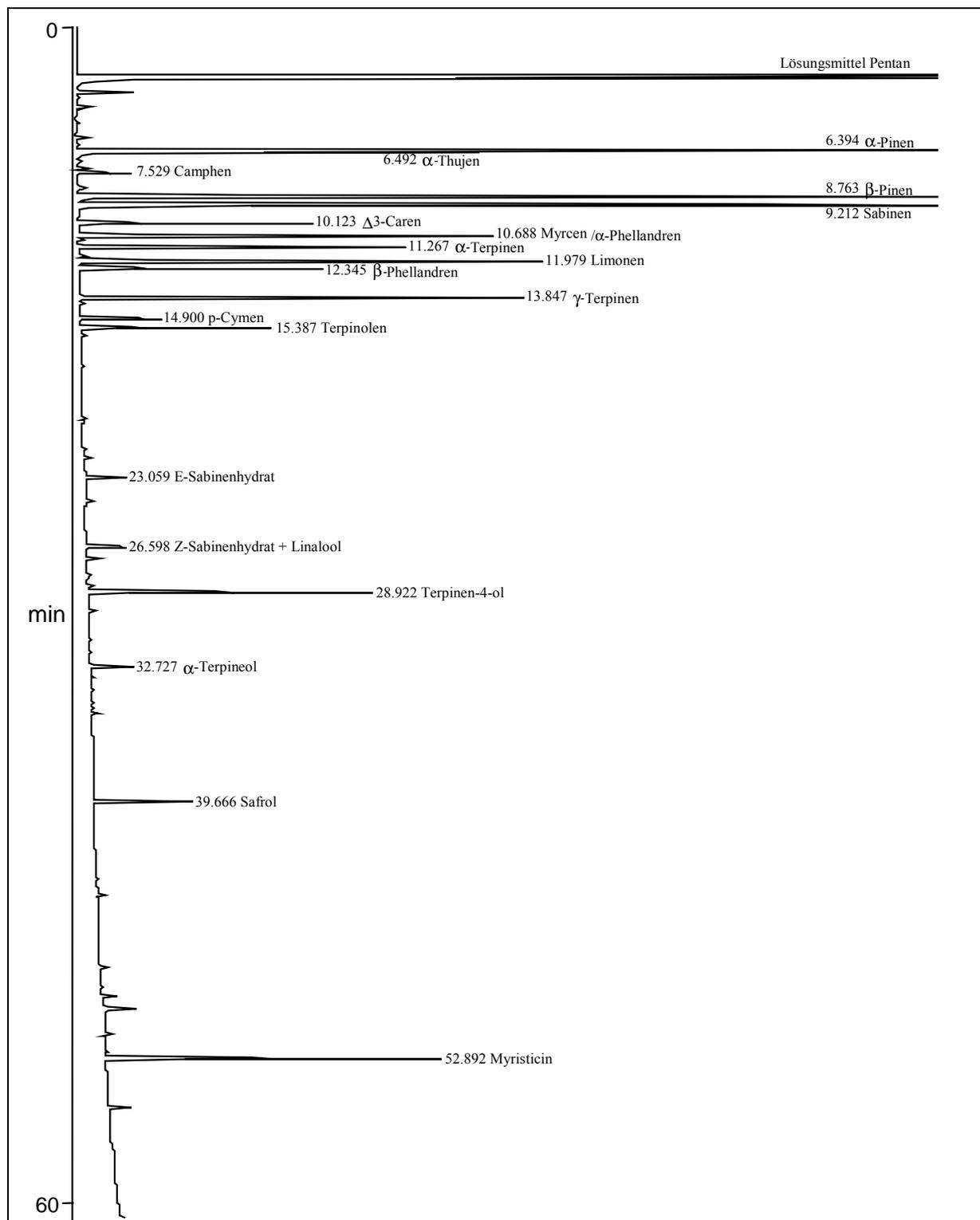


Abbildung 3.8-4 Gaschromatogramm eines ätherischen Muskatnußöls (Fa. Frey + Lau; Supelcowax-10-Kapillare)

Beide Kapillaren waren mit einigen Einschränkungen zur Analyse des ätherischen Muskatnußöls geeignet.

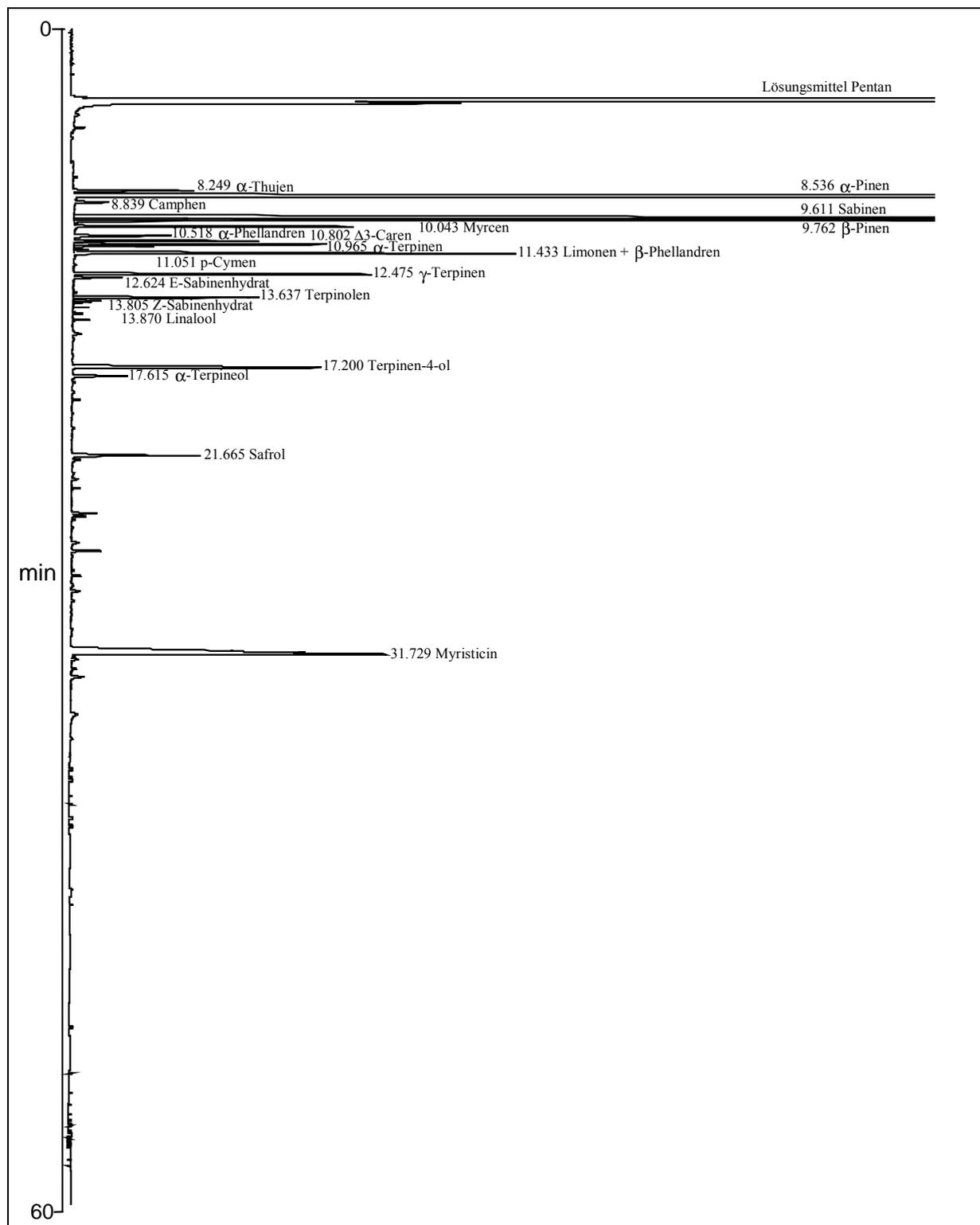


Abbildung 3.8-5 Gaschromatogramm eines ätherischen Muskatnußöls (Fa. Frey + Lau; DB-1-Kapillare)

Die Supelcowax-10-Kapillare wies leichte Vorteile im Trennverhalten auf, benötigte jedoch bei dem verwendeten Temperaturprogramm mit einer niedrigeren Starttemperatur (45°C) sowie einer isothermen Endtemperatur (260°C) bei gleicher Aufheizrate wie bei der DB-1-Kapillare (von 60°C bis 350°C mit 3°C/min) eine deutlich längere Analysezeit. Erst eine Kombination der Ergebnisse beider Trennkapillaren ermöglichte eine genaue Quantifizierung aller Bestandteile des ätherischen Öls.

3.8.2.2 Kernresonanzspektroskopie eines Macisoleoresins (^{13}C -NMR)

Da die gaschromatographische Analyse von Extrakten aufgrund ihres Gehaltes an schwer und nicht flüchtigen Substanzen Schwierigkeiten bereitete und eine vorangehende Abtrennung der nicht flüchtigen Verbindungen erforderte, wurde die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als neue Methode eingesetzt, wie sie von FORMÁČEK und KUBECZKA bzw. KUBECZKA [1982, 1982, 1984, 1990] mehrfach verwendet worden ist. Ihr Einsatz wird hier exemplarisch an einem kommerziellen Macisoleoresin (Kaders) diskutiert. Das Oleoresin von Macis wurde zu 44.83% in CDCl_3 gelöst und an einem Bruker AMX 400-Gerät bei 100 MHz mit 1024 Scans, breitbandentkoppelt, vermessen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 3.8-6 wiedergegeben und in Tabelle 3.8-1 sind die wichtigsten analytisch bestimmten sowie die vom Hersteller angegebenen Inhaltsstoffe zusammengestellt.

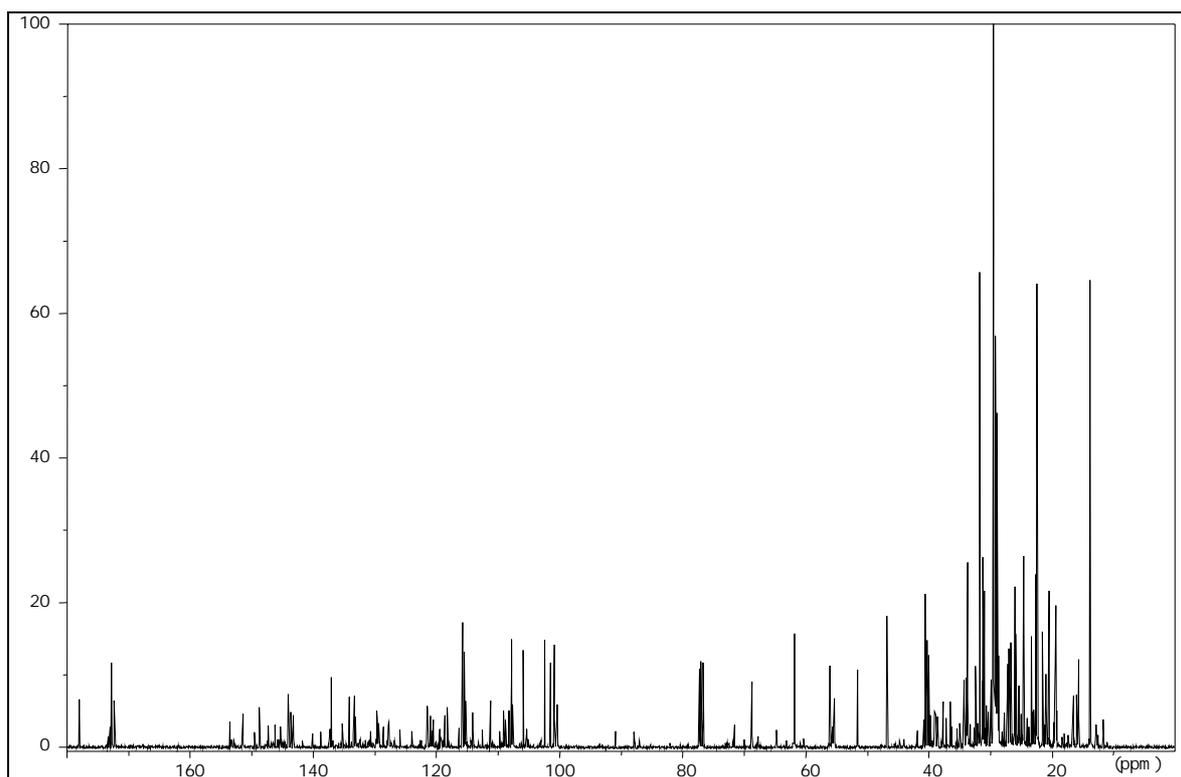


Abbildung 3.8-6 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Macisoleoresins (Fa. Kaders)

Tabelle 3.8-1 Zusammensetzung eines Macisoleoresins (Fa. Kaders)

Gehalt nach Herstellerangaben [%]					
Sojaöl	50.0	E 1520	0.25	ätherisches Öl	40.0
E 471	2.0	E 472	0.01		
analytisch bestimmter Gehalt [%] ¹					
α-Pinen	14.2	Limonen	1.1	Safrol	0.8
β-Pinen	4.1	β-Phellandren	0.8	Elemicin	0.2
Sabinen	2.9	γ-Terpinen	1.0	Myristicin	3.0
Δ ³ -Caren	0.5	p-Cymen	1.0	Myristinsäure	4.6
Myrcen	0.9	Terpinolen	0.4	Stearinsäure	0.4
α-Terpinen	0.7	Terpinen-4-ol	1.4	Linolsäure	0.6

Nachfolgend sind die gedehnten Spektralbereiche mit den jeweiligen Zuordnungen der einzelnen Signale abgebildet.

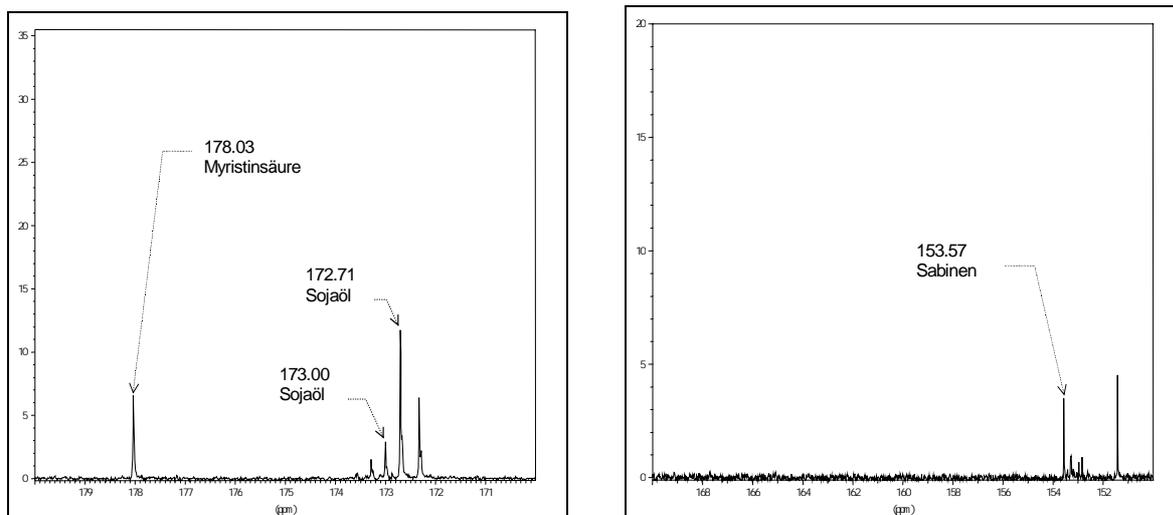


Abbildung 3.8-7 ¹³C-NMR-Spektren 180-170 und 170-150 ppm eines Macisoleoresins

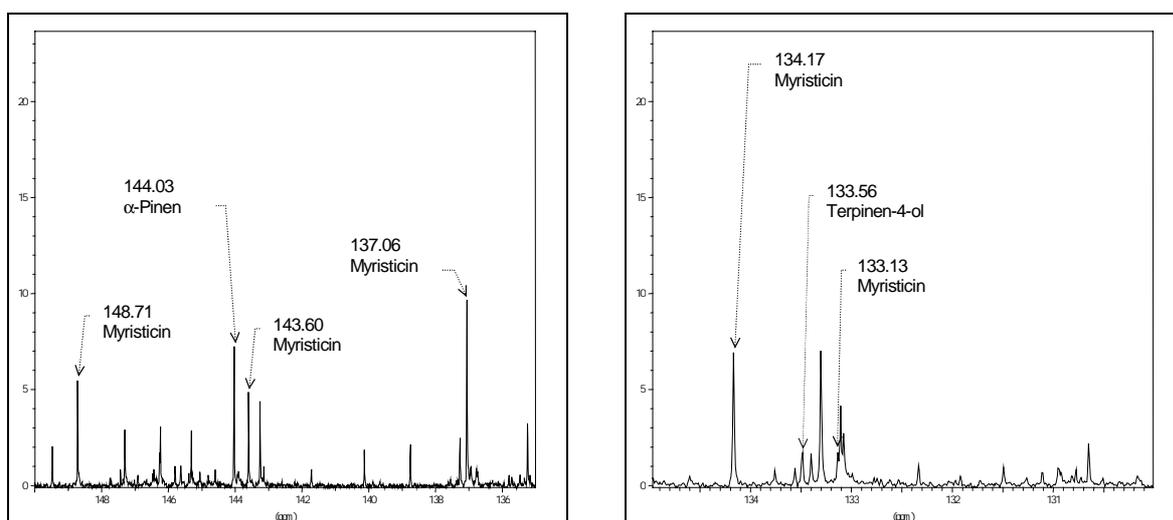


Abbildung 3.8-8 ¹³C-NMR-Spektren 150-135 und 135-130 ppm eines Macisoleoresins

¹ Die Gehalte wurden aus dem WD per GC (Supelcowax-10-Kapillare) bestimmt. Die Angaben in Peakflächen% sind auf die Gesamtprobe bezogen.

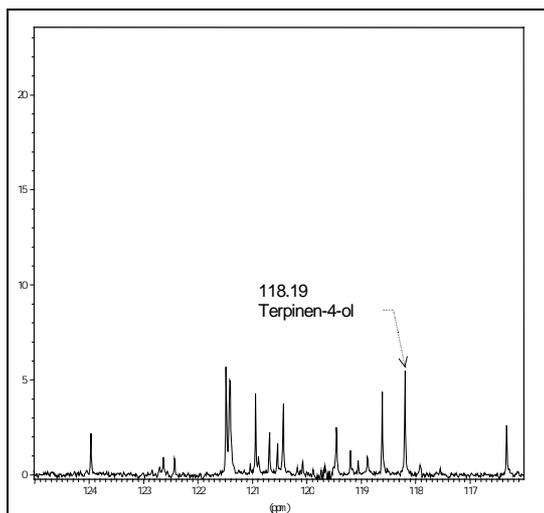
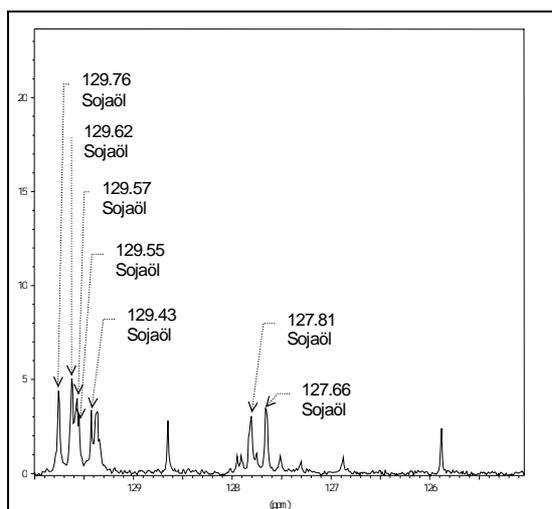


Abbildung 3.8-9 ¹³C-NMR-Spektren 130-125 und 125-116 ppm eines Macisoleoresins

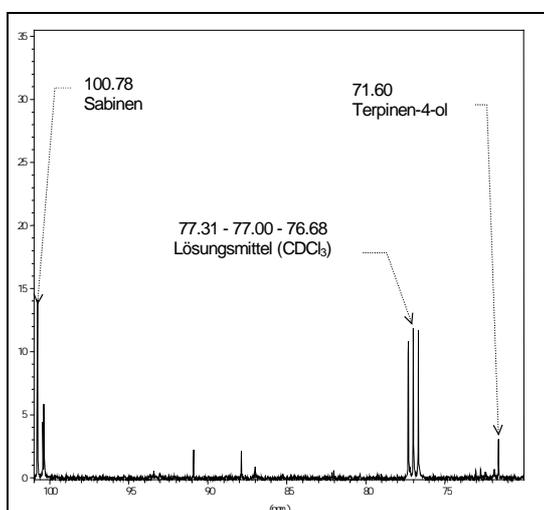
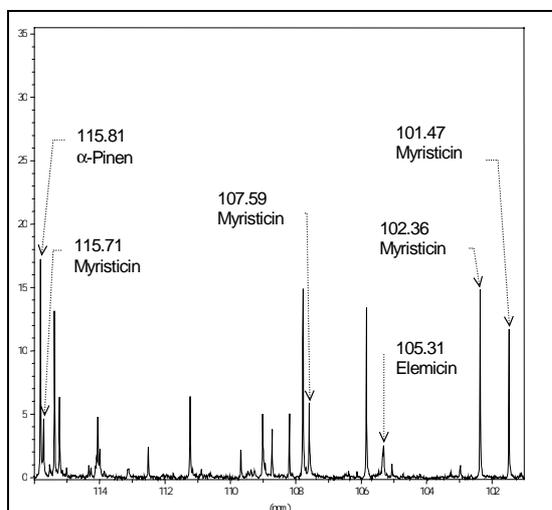


Abbildung 3.8-10 ¹³C-NMR-Spektren 116-101 und 101-70 ppm eines Macisoleoresins

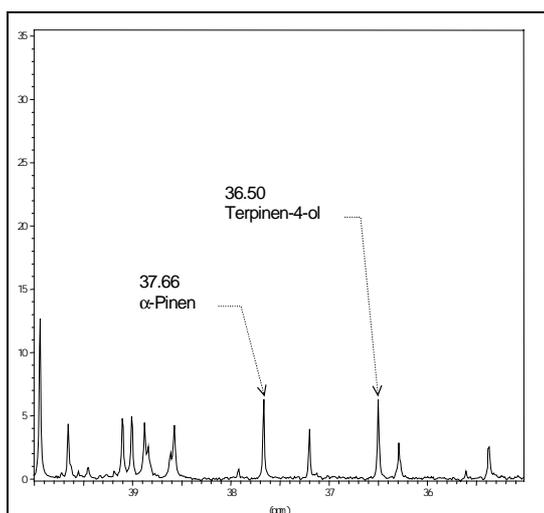
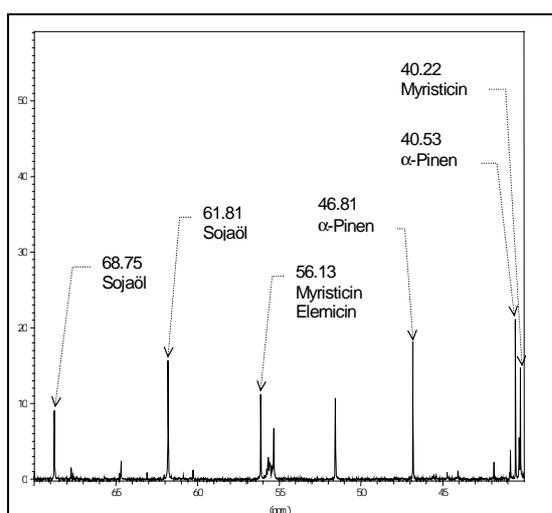


Abbildung 3.8-11 ¹³C-NMR-Spektren 70-40 und 40-35 ppm eines Macisoleoresins

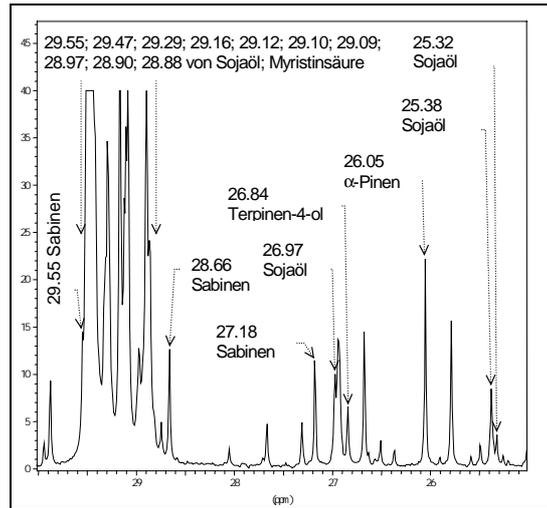
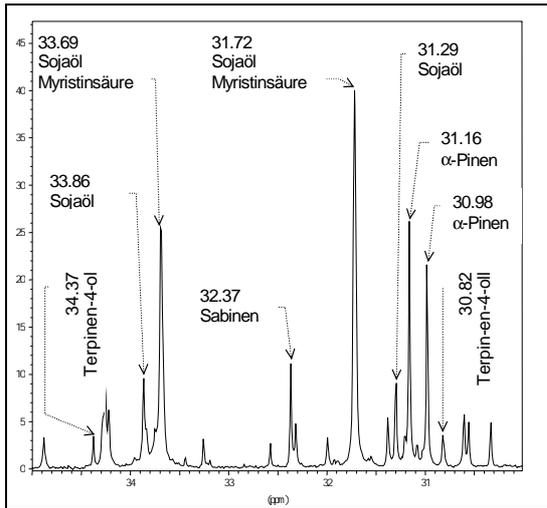


Abbildung 3.8-12 ¹³C-NMR-Spektren 35-30 und 30-25 ppm eines Macisoleosins

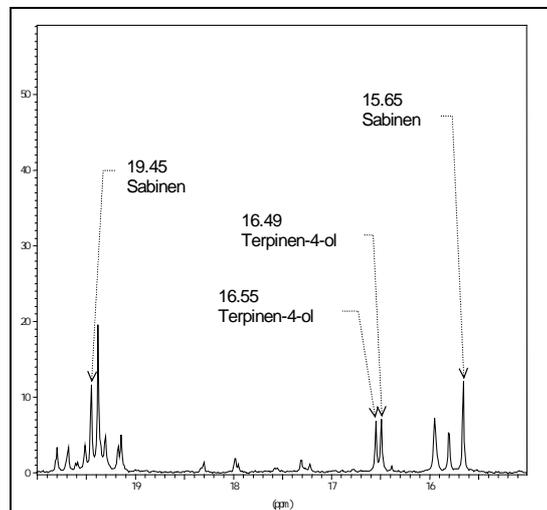
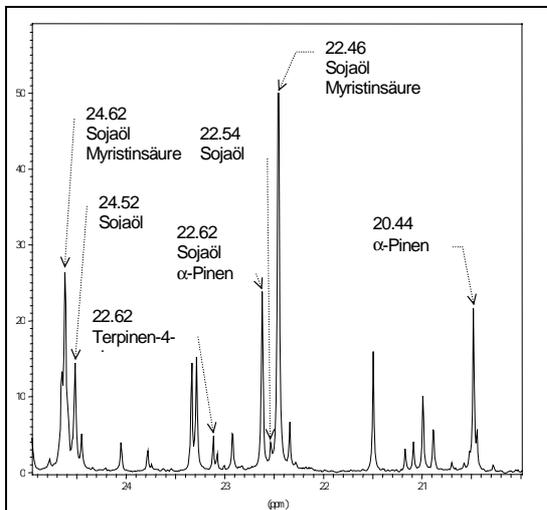


Abbildung 3.8-13 ¹³C-NMR-Spektren 25-20 und 20-15 ppm eines Macisoleosins

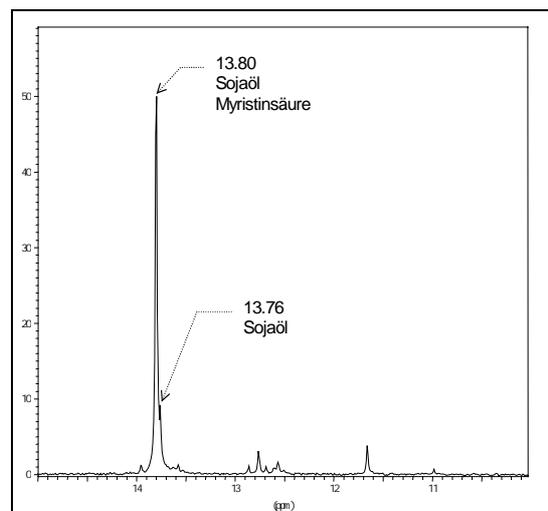


Abbildung 3.8-14 ¹³C-NMR-Spektrum 15-10 ppm eines Macisoleosins

Die ¹³C-NMR-Meßwerte mit den zugeordneten Einzelsubstanzen sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3.8-2 ¹³C-NMR-Daten eines Macisoleoresins (Fa. Kaders)

PPM	%Int.	Z ¹	PPM	%Int.	Z ¹	PPM	%Int.	Z ¹	PPM	%Int.	Z ¹	PPM	%Int.	Z ¹
178.03	6.6	F	121.42	5.0		41.84	2.2		29.87	9.3		23.08	2.4	
173.00	2.9	Ö	120.94	4.3		40.84	3.8		29.55	14.5	Ö,F,S	22.92	5.1	
172.71	11.7	Ö	120.69	2.2		40.53	21.1	P	29.47	100.0	Ö, F	22.62	23.8	Ö, P
172.33	6.4		120.43	3.7		40.32	5.4		29.29	34.6	Ö, F	22.54	4.0	Ö
172.29	2.2		119.45	2.5		40.22	14.8	M	29.16	56.8	Ö, F	22.46	64.0	Ö, F
153.57	3.5	S	118.61	4.4		39.94	12.7		29.12	28.6	Ö, F	22.34	6.6	
151.42	4.5		118.19	5.5	T	39.65	4.3		29.10	36.2	Ö, F	21.49	15.9	
149.47	2.0		116.33	2.6		39.10	4.8		29.09	45.1	Ö, F	21.17	3.1	
148.71	5.5	M	115.81	17.2	P	39.01	4.9		28.97	12.7	Ö, F	21.09	4.0	
147.30	2.9		115.71	4.6	M	38.88	4.4		28.90	46.2	Ö, F	20.99	10.1	
146.26	1.7		115.38	13.1		38.84	2.6		28.87	24.1	Ö, F	20.89	5.6	
146.24	3.1		115.23	6.3		38.61	2.1		28.74	5.0		20.48	21.6	P
145.31	2.8		114.05	4.8		38.57	4.2		28.66	12.6	S	20.44	5.7	
144.03	7.2	P	113.99	2.2		37.66	6.3	P	28.05	2.1		19.80	3.3	
143.60	4.9	M	112.51	2.4		37.20	3.9		27.66	4.7		19.68	3.4	
143.26	4.4		111.23	6.4		36.50	6.2	T	27.31	4.9		19.51	3.6	
140.13	1.8		109.68	2.2		36.29	2.9		27.18	11.5	S	19.45	11.6	S
138.75	2.1		109.01	5.0		35.37	2.5		26.97	10.0	Ö	19.38	19.5	
137.26	2.5		108.72	3.8		34.88	3.3		26.94	13.6		19.30	4.8	
137.06	9.7	M	108.19	5.0		34.37	3.5	T	26.84	6.6	T	19.17	3.5	
135.25	3.2		107.78	14.9		34.26	9.2		26.68	14.5		19.14	5.0	
134.17	6.9	M	107.59	5.9	M	34.22	6.2		26.51	3.0		17.99	1.9	
133.48	1.7	T	105.83	13.4		33.86	9.6	Ö	26.37	1.9		16.55	6.8	T
133.40	1.7		105.31	2.5	E	33.69	25.5	Ö, F	26.05	22.2	P	16.49	7.1	T
133.30	7.0		102.36	14.8	M	33.26	3.2		25.79	15.6		15.95	7.2	
133.13	1.7		101.47	11.7	M	32.57	2.7		25.49	2.5		15.81	5.2	
133.10	4.2	M	100.78	14.1	S	32.37	11.1	S	25.38	8.5	Ö	15.65	12.1	S
133.08	2.7		100.43	4.4		32.32	4.8		25.32	3.6	Ö	13.80	64.6	Ö, F
130.65	2.2		100.36	5.8		32.00	3.3		25.01	3.8		13.76	9.2	Ö
129.76	4.4	Ö	90.90	2.2		31.72	65.7	Ö, F	24.97	4.5		12.76	3.1	
129.62	5.0	Ö	87.87	2.1		31.38	5.4		24.95	4.5		11.66	3.8	
129.57	4.0	Ö	71.60	3.1	T	31.29	9.1	Ö	24.77	1.8				
129.55	3.1	Ö	68.75	9.0	Ö	31.20	3.4		24.65	13.3				
129.43	3.3	Ö	64.68	2.4		31.16	26.2	P	24.62	26.4	Ö, F			
129.36	3.3		61.81	15.7	Ö	31.09	2.5		24.52	14.4	Ö			
128.65	2.8		56.13	11.2	M, E	30.98	21.6	P	24.45	5.0				
127.81	3.0	Ö	55.66	2.8		30.82	3.6	T	24.05	4.0				
127.66	3.5	Ö	55.59	2.2		30.60	5.7		23.78	2.8				
125.88	2.4		55.32	6.7		30.56	5.0		23.33	14.4				
123.97	2.2		51.55	10.7		30.33	4.9		23.29	15.2				
121.48	5.7		46.81	18.1	P	29.94	2.7		23.11	4.8	T			

¹ Zuordnung: F: Myristinsäure; M: Myristicin; S: Sabinen; P: α-Pinen; Ö: Sojaöl; T: Terpinen-4-ol; E: Elemicin

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des kommerziellen Macisoleoresins ließen sich die meisten Hauptbestandteile durch Vergleich mit Spektren der unter gleichen Bedingungen vermessenen Referenzsubstanzen identifizieren. Die Meßdaten der einzelnen Referenzsubstanzen sind im Anhang in Tabelle 7.2-1 bis Tabelle 7.2-7 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Literaturdaten führte zu weniger befriedigenden Ergebnissen, da z. T. unterschiedliche Lösungsmittel verwendet worden waren, die merkliche Einflüsse auf die einzelnen chemischen Verschiebungen ausüben können (vgl. Kapitel 3.6.2.2).

Die Myristinsäure, die dominierende Fettsäure in diesem Macisoleoresin, konnte ebenso wie das für Macis typische Phenylpropanderivat Myristicin, welches einen Gehalt von 3.0% in der Probe aufwies, sicher identifiziert werden. Außerdem ließen sich α -Pinen (14.2%) Sabinen (2.9%) und Terpinen-4-ol (1.4%) in der Probe ^{13}C -NMR-spektroskopisch identifizieren. Das Phenylpropanderivat Elemicin mit einem Gehalt von 0.2% in der Probe ließ sich nur anhand der beiden relativ hohen Signale bei 105.3 ppm und 56.1 ppm erkennen.

Auch der vom Hersteller angegebene Zusatz von Sojaöl (50%) ließ sich durch Zuordnung der Signale von reinem Sojaöl im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 3.8-2) eindeutig bestätigen. Dagegen konnte der Zusatzstoff E 471 mit einem Gehalt von 2% in der Probe, bei dem es sich um Mono- und Diglyceride von Speisefettsäuren handelte, nicht sicher identifiziert werden. Bei dem Signal mit der höchsten relativen Intensität bei 29.7 ppm fielen die Signale des Sojaöles und der Myristinsäure zusammen.

Zusammenfassend zeigte die Auswertung, daß mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Hauptbestandteile des Macisoleoresins mit Gehalten größer 3% in der Probe sicher identifiziert werden konnten. Komponenten mit darunter liegenden Gehalten bis zu 0.2% ließen sich bei entsprechend typischen und intensiven Signalen in der Probe z. T. erkennen. Eine Quantifizierung der Bestandteile ist aufgrund der zahlreichen Überlagerungen von Signalen nur eingeschränkt möglich.

Ein Vorteil der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung von Gewürzextrakten und Oleoresinen ist die Erfassung der gesamten Probe in einem Schritt. Dabei können flüchtige neben nicht flüchtigen Verbindungen gemessen und analysiert werden. Eine Probenvorbereitung zur Abtrennung nicht flüchtiger Bestandteile, wie sie z. B. bei der Gaschromatographie erforderlich ist, kann bei der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Analyse entfallen. Durch die Probenvorbereitung bedingte Veränderungen empfindlicher Komponenten sowie Verluste an Inhaltsstoffen können dadurch vermieden werden.

3.8.3 Beurteilung von Muskatnußaromen

Von Muskatnuß wurde eine größere Anzahl von Aromen untersucht. Die einzelnen sensorisch und analytisch untersuchten Proben von Muskatnuß sind in Tabelle 3.8-3 mit den entsprechenden Abkürzungen zusammengestellt. Zu den sensorischen Beurteilungen sind in Kapitel 3.8.5 nähere Angaben gemacht.

Tabelle 3.8-3 Die untersuchten Proben von Muskatnuß

Gewürz M	gemahlene Muskatnüsse, Fa. Ubena
Gewürz G	ganze Muskatnüsse, Fa. Ubena
Gewürz F	gemahlene Muskatnüsse, Fa. Fuchs
ÄÖ K	kommerzielles ätherisches Öl Muskatnuß, Fa. Frey + Lau
ÄÖ R	kommerzielles ätherisches Öl von Muskatnuß, Fa. Regenbogen
ÄÖ F	Wasserdampfdestillat von Gewürz F ¹
ÄÖ U	Wasserdampfdestillat von Gewürz M ¹
WD SFE	WD von kommerziellem Hochdruck-Aromaextrakt von Muskatnuß, Fa. Raps ¹
ASE F1	ASE mit Hexan von Gewürz F, 1. Extraktion ²
ASE F2	ASE mit Hexan von Gewürz F, 2. Extraktion ²
ASE U1	ASE mit Hexan von Gewürz G, 1. Extraktion ²
ASE U2	ASE mit Hexan von Gewürz G, 2. Extraktion ²
OR K	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) von Muskatnuß, Fa. Kaders
WD OR	WD vom kommerziellen Oleoresin von Muskatnuß (Muskatbutter), Fa. Caelo ¹

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Das Aroma von Muskatnuß wurde gaschromatographisch unter den in Kapitel 6.3.1 genannten Bedingungen mit einer polaren Supelcowax-10-Kapillare sowie ergänzend mit einer unpolaren DB-1-Kapillare untersucht. Exemplarisch ist das Gaschromatogramm eines selbst hergestellten Wasserdampfdestillates von Muskatnuß der Fa. Fuchs (ÄÖ F) in Abbildung 3.8-15 wiedergegeben. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der Inhaltsstoffe sind in Tabelle 3.8-4 aufgeführt.

Die Hauptbestandteile im kommerziellen ätherischen Öl von Muskatnuß der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) und der Fa. Regenbogen (ÄÖ R) waren die Monoterpenkohlenwasserstoffe α -Pinen mit Gehalten von 28.2 bzw. 27.0, Sabinen mit 21.1 bzw. 13.9 und β -Pinen mit 17.2 bzw. 10.4 Peakflächen%. Die Anteile der für das Muskatnußaroma wichtigen Phenylpropanderivate Elemicin und Myristicin betragen 0.1 bzw. 3.4 Peakflächen% beim ätherischen Öl der Fa. Frey + Lau und 0.9 bzw. 3.2 Peakflächen% beim ätherischen Öl der Fa. Regenbogen und waren somit relativ niedrig. Freie Fettsäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Der Grund könnte in der Herstellungsweise dieser ätherischen Öle liegen, da bei der kommerziellen ätherischen Ölgewinnung die Muskatnüsse häufig vor der Destillation entfettet werden.

Im Gegensatz zu den kommerziellen ätherischen Ölen haben die selbst mit Wasserdampfdestillation gewonnenen Öle eine abweichende Zusammensetzung. Die Gehalte an α -Pinen waren in den Wasserdampfdestillaten (ÄÖ F; ÄÖ U) mit 8.0 bzw. 8.5% deutlich geringer als in den kommerziellen ätherischen Ölen (ÄÖ K; ÄÖ R) mit 28.2 bzw. 27.0%.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1

² Extraktionsbedingungen siehe Kapitel 6.2.4

Die Gehalte an β -Pinen unterschieden sich dagegen deutlich weniger. Die Gehalte an dem dritten bedeutenden Monoterpenkohlenwasserstoff Sabinen unterschieden sich bei den Wasserdampfdestillaten deutlich. Während das Wasserdampfdestillat von Muskatnuß der Fa. Ubena mit 41.1 Peakflächen% einen stark erhöhten Gehalt aufwies, enthielt das Wasserdampfdestillat von Muskatnuß der Fa. Fuchs nur 11.8 Peakflächen%; dieser Wert lag damit sogar noch unter denen kommerzieller ätherischer Öle.

Die Phenylpropanderivate Elemicin und Myristicin waren im WD von Muskatnuß der Fa. Fuchs mit 2.7 bzw. 15.3 Peakflächen% deutlich höher als in den kommerziellen ätherischen Ölen. Das WD von Muskatnuß der Fa. Ubena unterschied sich dagegen von den anderen drei bisher diskutierten Ölen durch den niedrigsten Myristicingehalt von 2.4 Peakflächen% und einem den Myristicingehalt übertreffenden Elemicingehalt von 3.2 Peakflächen%. Außerdem enthielten die selbst hergestellten Wasserdampfdestillate von gemahlene Muskatnüssen im Gegensatz zu den kommerziellen ätherischen Ölen zusätzlich freie Fettsäuren. Im Wasserdampfdestillat von Muskatnüssen der Fa. Fuchs (ÄÖ F) wurden die Myristinsäure mit einem Gehalt von 9.6 Peakflächen%, die Laurinsäure mit einem Gehalt von 1.4 Peakflächen% und die Palmitinsäure mit einem Gehalt von 0.2 Peakflächen% bestimmt. Im Wasserdampfdestillat der Muskatnuß der Fa. Ubena (ÄÖ U) waren dagegen mit 1.3 Peakflächen% Myristinsäure und 0.2 Peakflächen% Laurinsäure deutlich geringere Gehalte bestimmt worden.

Der kommerzielle überkritische Fluid-Extrakt der Fa. Raps (WD SFE) sowie die kommerzielle Muskatbutter der Fa. Caelo (WD OR) waren aufgrund ihres hohen Fettgehaltes von fester Konsistenz. Von ihnen wurden daher vor der gaschromatographischen Bestimmung Wasserdampfdestillate hergestellt. In ihrer Zusammensetzung ähnelten sie dem WD aus dem gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (ÄÖ U). Die Gehalte an Myristicin und Elemicin waren jedoch mit 1.1 bis 1.8 Peakflächen% geringer; freie Fettsäuren waren nicht enthalten.

Kommerzielle gemahlene Muskatnuß der Fa. Fuchs (ASE F1) und eine grob zerkleinerte Muskatnuß der Fa. Ubena (ASE U1) wurden einer Hochdruckextraktionen mit Hexan unterzogen und die Extraktionen unter identischen Bedingungen wiederholt. Bei der Extraktion der gemahlene Muskatnuß verteilten sich von den extrahierten Verbindungen 99% auf die erste Extraktion (ASE F1) und 1% auf die zweite Nachextraktion (ASE F2), während es bei der grob zerkleinerten Muskatnuß 79% bei der ersten Extraktion (ASE U1) und 21% bei der zweiten Nachextraktion (ASE E2) waren. Die ersten Extraktionen unterschieden sich nicht nur durch ihre Ergiebigkeit, sondern auch durch ihre abweichende Zusammensetzung. So war die Extraktion der gemahlene Muskatnuß (ASE F1) im ersten Schritt fast vollständig. Von den geringen Mengen, die in der Nachextraktion (ASE F2) gewonnen wurden, konnten nur 5 Verbindungen quantifiziert werden, was bei diesen Verbindungen zu hohen Konzentrationen in den Peakflächenprozenten führte.

Im Extrakt (ASE F1) lagen die freien Fettsäuren in hohen Konzentrationen vor. Neben den dominierenden Fettsäuren Myristinsäure mit 25.3 und Ölsäure mit 11.6 Peakflächen% wurden auch Palmitin-, Linol-, Stearin-, Laurin- und Linolensäure nachgewiesen. Im Vergleich dazu zeigten die Hochdruckextrakte der grob zerkleinerten Muskatnuß nur geringe Unterschiede. In der Zusammensetzung beider Extrakte (ASE U1 und ASE U2) traten keine bemerkenswerten Unterschiede auf. Lediglich ein leicht erhöhter Fettsäuregehalt war im zweiten Nachextrakt zu verzeichnen.

Der kommerzielle Lösungsmittel-extrakt der Fa. Kaders (OR K) enthielt den höchsten Gehalt an α -Pinen mit 29.4 Peakflächen%. Bis auf die geringen Gehalte an Fettsäuren und die etwas höheren Gehalte an Myristicin und Elemicin glich der Extrakt in seiner Zusammensetzung dem kommerziellen ätherischen Öl der Fa. Regenbogen (ÄÖ R).

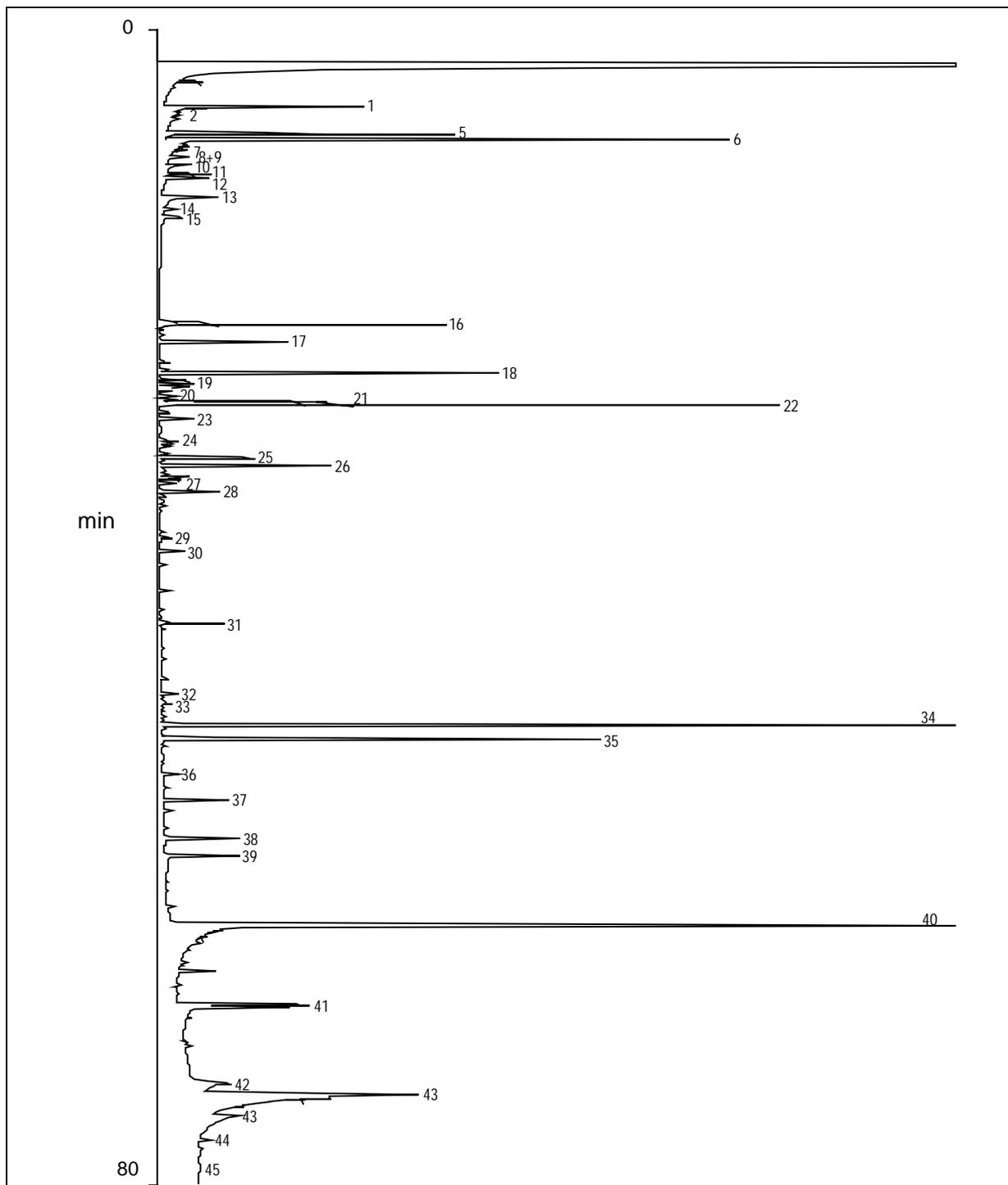


Abbildung 3.8-15 Gaschromatogramm eines Wasserdampfdestillates von Muskatnuß (Fa. Fuchs; Supelcowax-10-Kapillare)

Tabelle 3.8-4 Zusammensetzung der Muskatnußaromen

Nr.	Substanz	RI _{SW} ¹	RI _{DB-1} ²	ÄÖ K	ÄÖ R	ÄÖ F	ÄÖ U	WD SFE	ASE F1	ASE F2	ASE U1	ASE U2	OR K	WD OR
1	α-Pinen	1021	956	28.2	27.0	8.0	8.5	10.4	1.0	n.n. ³	14.6	13.8	29.4	18.4
2	α-Thujen	1025	946	2.9	1.3	3.0	2.4	2.6	0.3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3	α-Fenchon	1051	961	0.1	0.3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.2	n.n.	n.n.
4	Camphen	1059	967	0.4	8.6	n.n.	0.1	n.n.	n.n.	n.n.	0.3	0.3	0.4	0.2
5	β-Pinen	1109	1002	17.2	10.4	8.9	10.0	11.6	2.0	n.n.	11.6	9.0	9.4	12.4
6	Sabinen	1125	998	21.1	13.9	11.8	41.1	40.4	4.8	21.0	22.5	25.9	13.6	47.3
7	Δ ³ -Caren	1148	1029	1.8	0.8	0.5	0.5	2.2	0.2	13.3	0.9	0.7	0.9	1.1
8	Myrcen	1164	1008	2.5	1.3	1.8	2.0	2.3	0.2	n.n.	2.0	1.5	1.5	2.0
9	α-Phellandren	1164	1021	1.1	0.4	0.7	1.1	1.8	n.n.	n.n.	1.1	0.8	0.7	0.9
10	α-Terpinen	1180	1034	2.5	1.6	2.8	2.2	1.7	0.4	n.n.	1.3	1.1	1.8	1.2
11	Limonen	1200	1045	3.9	3.5	3.3	4.2	5.9	0.4	n.n.	3.9	2.9	4.1	3.5
12	β-Phellandren	1209	1045	1.9	1.3	2.1	2.7	3.7	0.4	n.n.	2.3	1.7	2.6	2.2
13	γ-Terpinen	1245	1074	3.5	2.7	5.2	3.8	3.3	0.6	n.n.	2.2	1.6	2.5	1.6
14	p-Cymen	1270	1036	0.6	3.0	1.1	1.3	1.5	0.1	n.n.	1.4	1.1	2.2	1.4
15	Terpinolen	1282	1104	1.7	2.0	1.5	1.1	1.4	0.2	n.n.	0.9	0.7	1.3	0.8
16	E-Sabinenhydrat	1462	1079	0.4	0.3	0.8	0.2	2.1	2.8	n.n.	1.4	1.0	0.6	0.5
17	α-Copaen	1492	1403	0.1	0.3	0.7	0.7	n.n.	1.4	n.n.	0.8	0.7	0.2	n.n.
18	Z-Sabinenhydrat	1544	1111	0.4	0.9	0.9	0.8	2.2	3.6	n.n.	1.5	1.2	1.3	0.5
19	E-p-Menth-2-en-1-ol	1558	1132	0.1	0.2	0.5	0.4	n.n.	0.4	n.n.	0.2	0.2	0.2	n.n.
20	Bornylacetat	1574	1296	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.1	0.1	0.1	n.n.
21	β-Caryophyllen	1594	1445	n.n.	0.4	n.n.	n.n.	n.n.	1.8	14.8	0.1	n.n.	0.2	n.n.
22	Terpinen-4-ol	1597	1189	2.6	5.1	8.1	6.4	4.3	5.8	n.n.	3.5	3.1	4.1	2.0
23	Z-p-Menth-2-en-1-ol	1622	1148	0.1	0.1	0.3	0.2	n.n.	0.3	n.n.	0.1	0.1	0.1	n.n.
24	Citronellylacetat	1657	n.b. ⁵	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.1	n.n.	n.n.	n.n.
25	α-Terpineol	1689	1198	0.4	3.1	0.9	0.6	n.n.	0.9	n.n.	0.5	0.5	0.5	n.n.
26	Germacren D	1704	1508	n.n.	0.7	0.3	n.n.	n.n.	1.9	n.n.	0.8	0.6	0.3	n.n.
27	Geranylacetat	1755	1390	0.1	0.2	0.3	0.4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
28	δ-Cadinen	1792	1558	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	n.n.	0.5	0.5	0.2	n.n.
29	p-Cymen-8-ol	1837	1311	n.n.	2.0	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.1	0.1	0.5	n.n.
30	Safrol	1860	1289	0.9	0.8	2.0	0.3	n.n.	0.2	n.n.	0.1	0.1	1.0	0.6
31	Methyleugenol	2030	1399	0.1	0.2	3.4	0.3	n.n.	0.6	n.n.	0.0	n.n.	0.4	n.n.
32	Eugenol	2147	1356	0.1	0.6	0.3	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.1	n.n.	0.1	n.n.
33	E-Methyl-iso-eugenol	2177	1493	0.5	n.n.	0.9	n.n.	n.n.	0.1	n.n.	n.n.	n.n.	0.7	0.5
34	Elemicin	2253	1559	0.1	0.9	2.7	3.2	1.5	10.6	18.2	1.0	1.0	3.3	1.1
35	Myristicin	2279	1524	3.4	3.2	15.3	2.4	1.4	4.3	n.n.	1.1	1.1	6.3	1.8
36	E-iso-Eugenol	2363	1446	0.2	n.n.	0.6	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	0.1	0.1	0.1	n.n.
37	E-iso-Elemicin	2423	1648	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.6	n.n.	0.1	n.n.	0.2	n.n.
38	Laurinsäure	2494	n.b.	n.n.	n.n.	1.4	0.2	n.n.	1.0	n.n.	0.6	0.9	0.1	n.n.
39	5-Methoxy-eugenol	2543	1597	0.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.9	n.n.	0.5	0.4	0.4	n.n.
40	Myristinsäure	2705	1786	n.n.	n.n.	9.6	1.3	n.n.	25.3	32.8	12.1	16.7	4.0	n.n.
41	Palmitinsäure	2918	2002	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	3.2	n.n.	1.7	2.0	0.3	n.n.
42	Stearinsäure	3123	2179	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2.0	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.
43	Ölsäure	3134	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	11.6	n.n.	3.3	4.1	1.2	n.n.
44	Linolsäure	3214	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2.1	n.n.	1.6	0.1	0.1	n.n.
45	Linolensäure	3268	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	1.4	0.1	n.n.
	Summe			99.3	97.1	99.9	98.4	100.0	94.1	100.0	97.3	97.2	97.5	100.0
	Qual. Geschmack			-1.9	2.7	4.4		5.6	6.7		14.0		9.3	1.7
	Qualitätswert Geruch			1.4	9.0	7.1	4.8	8.2	6.8	1.5	8.7	3.4	6.4	-1.3

¹ RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare² RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁵ n.b. = nicht bestimmt bzw. bestimmbar

3.8.4 Beurteilung von Macisaromen

Im Vergleich zu Muskatnuß wurden von Macis aufgrund der muskatnußähnlichen Zusammensetzung weniger Aromen untersucht. Auf die ASE und eigene Lösungsmittlextrakte wurden verzichtet, so daß nur 7 Aromen untersucht wurden. In Tabelle 3.8-5 sind die sensorisch und analytisch untersuchten Proben mit den entsprechenden Abkürzungen von Macis zusammengestellt. Zu den sensorischen Beurteilungen sind in 3.8.5 nähere Angaben gemacht. Die Macisaromen wurden analog zu den Muskatnußaromen gaschromatographisch mit einer polaren Supelcowax-10-Kapillare sowie ergänzend mit einer unpolaren DB-1-Kapillare untersucht. Exemplarisch ist ein Chromatogramm eines SFE-Aromas der Fa. Flavex auf der Supelcowax-10-Kapillare in Abbildung 3.8-16 wiedergegeben. Die GC-Bedingungen und die Ergebnisse der Analysen sind in Kapitel 6.3.1 bzw. in Tabelle 3.8-6 aufgeführt.

Tabelle 3.8-5 Die untersuchten Proben von Macis

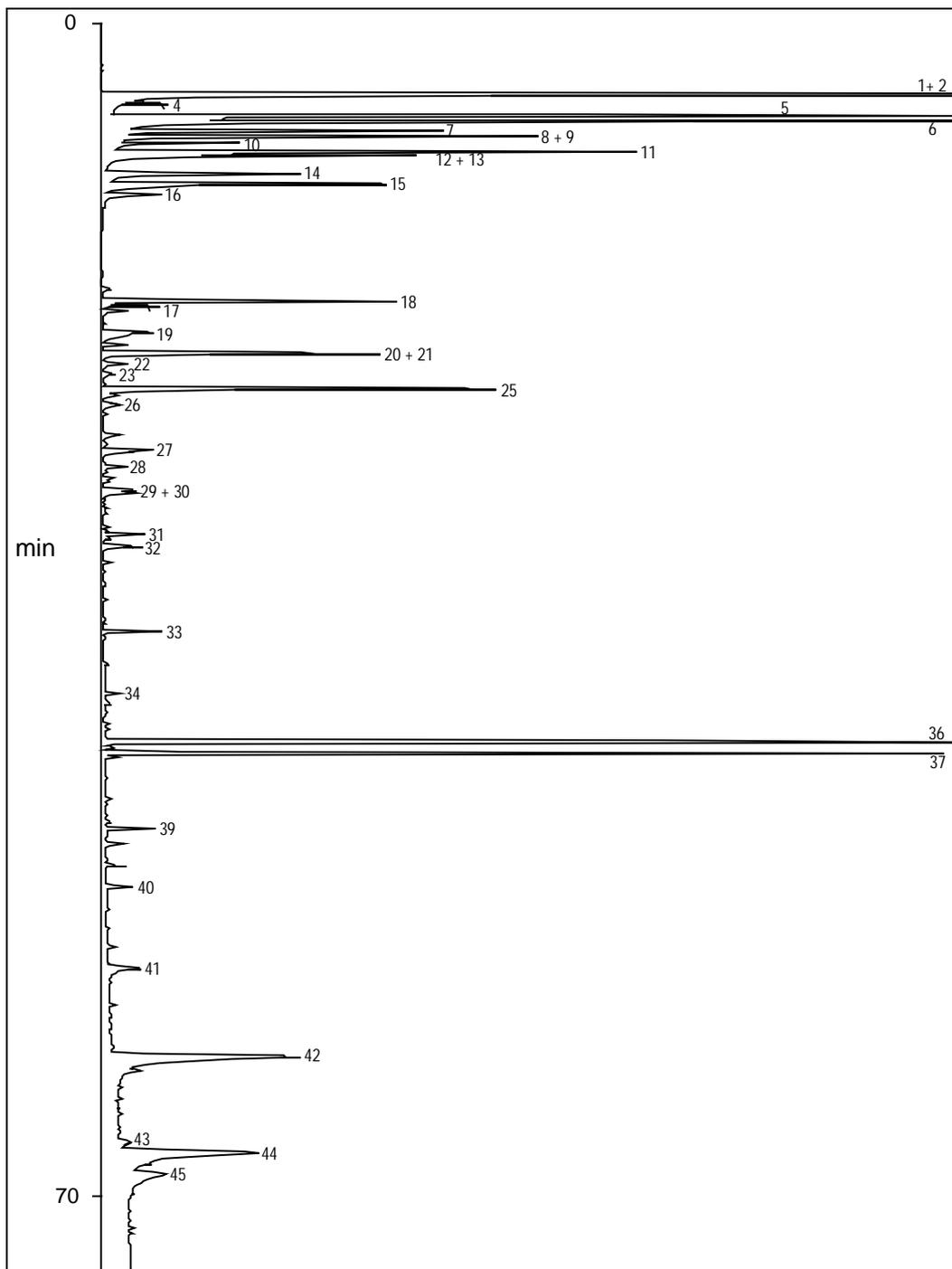
Gewürz M	gemahlene Gewürz Macis, Fa. Caelo
Gewürz G	ungemahlene Gewürz Macis, Fa. Caelo
ÄÖ C	Wasserdampfdestillat von Gewürz M ¹
ÄÖ R	kommerzielles ätherisches Öl von Macis, Fa. Regenbogen
ÄÖ W	kommerzielles ätherisches Öl Macis, Fa. Wasserfuhr
SFE F	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Macis, Fa. Flavex
SFE K	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Macis, Fa. Kaders
SFE R	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt von Macis, Fa. Raps
OR	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) von Macis, Fa. Kaders

Weiterführende Informationen zum Untersuchungsmaterial sind Kapitel 6.1 zu entnehmen.

Hauptbestandteile des ätherischen Öles von Macis waren die Monoterpenkohlenwasserstoffe Sabinen, α - und β -Pinen. Die Gehalte an α - und β -Pinen waren im Wasserdampfdestillat aus gemahlenem Macis der Fa. Caelo (ÄÖ C) jedoch mit jeweils 11.0 Peakflächen% deutlich geringer als in den kommerziellen ätherischen Ölen (ÄÖ R; ÄÖ W) mit bis zu 31.6%. Weitere wichtige Inhaltsstoffe waren Phenylpropanderivate mit der Hauptkomponente Myristicin. Die Gehalte lagen im Bereich von 1.7 bis 5.1%. Das Wasserdampfdestillat (ÄÖ C) fiel durch seinen hohen Gehalt an dem Phenylpropanderivat Elemicin auf, das mit 4.1% sogar den Gehalt von Myristicin (2.9%) überschritt.

Die Extrakte unterschieden sich von den ätherischen Ölen wiederum v.a. durch ihre Gehalte an freien Fettsäuren und den höheren Gehalten an Phenylpropanen. Die überkritischen Fluid Extrakte der Fa. Flavex (SFE F), Kaders (SFE K) und Raps (SFE R) zeigten eine von den Muskatnußextrakten abweichende Zusammensetzung im Bereich der Fettsäuren, da die Myristinsäure mit Gehalten von 0.3 bzw. 0.2% nicht die dominierende Fettsäure wie in Muskatnußaromen war. Im Macis kamen vor allem Palmitinsäure und Ölsäure mit höheren prozentualen Anteilen vor. In den Extrakten der Fa. Flavex und Raps lag Palmitinsäure mit 2.9 bzw. 4.6% als Hauptkomponente der freien Fettsäuren vor, während im Extrakt der Fa. Kaders die Ölsäure mit einem Gehalt von 9.6% gegenüber der Palmitinsäure mit einem Gehalt von 6.8% die bedeutendere war. Die Extrakte der Fa. Kaders und Raps hatten im Vergleich zu den anderen Aromen mit 15.8 bzw. 15.4% sehr hohe Myristicingehalte, was möglicherweise auf eine Beimengung von Muskatnüssen im Extraktionsgut hindeutet.

¹ Destillationsbedingungen siehe Kapitel 6.2.1



**Abbildung 3.8-16 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Macis
(Fa. Flavex; Supelcowax-10-Kapillare)**

Der kommerzielle Lösungsmittlextrakt der Fa. Kaders (OR) wurde schon im Kapitel 3.8.2.2 näher beschrieben. Der Gehalt an Myristinsäure mit 13.8% ist im Gegensatz zu den überkritischen Fluid Extrakten ungewöhnlich hoch und konnte in vergleichbarer Höhe nur bei Muskatnußextrakten beobachtet werden. Das übrige Inhaltsstoffspektrum ist jedoch mit den anderen Macisaromen vergleichbar.

Tabelle 3.8-6 Zusammensetzung der Macisaromen

Nr.	Substanz	RI _{SW} ¹	RI _{DB-1} ²	ÄÖ C	ÄÖ R	ÄÖ W	SFE F	SFE K	SFE R	OR
1	α-Pinen	1021	956	11.0	31.6	21.9	12.5	14.2	15.5	21.1
2	α-Thujen	1025	946	3.2	1.3	1.9	1.8	4.2	n.n. ³	0.1
3	α-Fenchon	1051	961	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	n.n.	0.4
4	Camphen	1059	967	0.2	7.7	4.3	0.2	0.2	0.2	n.n.
5	β-Pinen	1109	1002	11.0	13.2	16.1	11.7	9.8	10.7	12.3
6	Sabinen	1125	998	24.0	12.9	11.3	31.8	3.8	7.6	8.7
7	Δ ³ -Caren	1148	1029	1.7	0.8	4.1	2.1	1.3	1.6	1.4
8	Myrcen	1164	1008	2.7	2.1	1.5	2.2	1.3	2.3	2.6
9	α-Phellandren	1164	1021	0.1	0.0	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2
10	α-Terpinen	1180	1034	4.1	2.0	1.4	0.8	0.9	1.7	1.8
11	Limonen	1200	1045	4.0	3.7	7.3	3.7	2.1	3.6	3.3
12	β-Phellandren	1209	1045	2.3	1.4	1.1	2.0	1.4	2.4	2.1
13	1,8-Cineol	1209	1045	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
14	γ-Terpinen	1245	1074	6.9	2.9	2.2	1.7	1.5	3.5	2.8
15	p-Cymen	1270	1036	1.3	1.9	0.5	2.2	1.8	1.5	2.7
16	Terpinolen	1282	1104	2.0	1.5	8.4	0.6	0.5	1.2	0.7
17	α-Cubeben	1458	1362	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	n.n.	n.n.
18	E-Sabinenhydrat	1462	1079	0.1	0.1	0.3	1.6	2.2	0.1	0.5
19	α-Copaen	1492	1403	0.3	0.1	0.1	0.7	0.4	0.5	n.n.
20	Z-Sabinenhydrat	1544	1111	0.4	0.6	1.1	1.2	2.4	0.4	0.5
21	Linalool	1544	1113	n.n.	0.1	0.1	0.6	0.1	0.1	0.2
22	E-p-Menth-2-en-1-ol	1558	1132	0.6	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	n.n.
23	Bornylacetat	1574	1296	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	n.n.
24	β-Caryophyllen	1594	1445	0.1	0.1	2.2	n.n.	n.n.	0.3	n.n.
25	Terpinen-4-ol	1597	1189	13.1	4.2	1.4	3.1	2.2	7.6	4.5
26	Z-p-Menth-2-en-1-ol	1622	1148	0.4	0.1	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1
27	α-Terpeneol	1689	1198	1.0	0.8	3.2	0.4	0.5	0.6	0.6
28	Germacren D	1704	1508	0.2	0.1	0.1	0.2	n.n.	n.n.	n.n.
29	Geranylacetat	1755	1390	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	n.n.
30	δ-Cadinen	1792	1558	n.n.	n.n.	0.2	0.2	n.n.	n.n.	n.n.
31	p-Cymen-8-ol	1837	1311	0.1	1.4	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1
32	Safrol	1860	1289	0.2	1.3	1.0	0.3	2.1	2.2	2.3
33	Methyleugenol	2030	1399	0.1	0.1	0.1	0.3	1.5	3.8	0.3
34	Eugenol	2147	1356	n.n.	0.6	0.2	0.1	0.5	0.6	0.4
35	E-Methyl-iso-eugenol	2177	1493	0.1	0.1	n.n.	n.n.	0.3	0.7	n.n.
36	Elemicin	2253	1559	4.1	0.1	0.1	6.4	1.2	2.7	0.6
37	Myristicin	2279	1524	2.9	5.1	1.7	3.2	15.8	15.4	9.0
38	E-iso-Eugenol	2363	1446	0.1	0.2	0.2	n.n.	1.4	0.9	n.n.
39	E-iso-Elemicin	2423	1648	0.1	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	n.n.	n.n.
40	5-Methoxyeugenol	2543	1597	n.n.	0.1	n.n.	0.1	1.9	1.4	0.3
41	Myristinsäure	2705	1786	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	0.3	0.3	13.8
42	Palmitinsäure	2918	2002	n.n.	n.n.	n.n.	2.9	6.8	4.6	0.1
43	Stearinsäure	3123	2179	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	1.5	0.6	1.9
44	Ölsäure	3134	n.b. ⁴	n.n.	n.n.	n.n.	2.0	9.6	2.4	n.n.
45	Linolsäure	3214	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	0.4	4.6	0.9	2.0
46	Linolensäure	3268	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.2	n.n.	n.n.
	Summe			99.2	99.2	96.2	99.2	99.7	99.6	97.6
	Qualitätswert Geschmack			-1.3		1.4	6.4	4.8	4.0	4.9
	Qualitätswert Geruch			2.3	11.7	11.0	13.1	5.6	1.2	2.9

¹ RI_{SW} = Retentionsindex auf der Supelcowax-10-Kapillare² RI_{DB-1} = Retentionsindex auf der DB-1-Kapillare³ n.n. = nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0.05 Peakflächen%⁴ n.b. = nicht bestimmt bzw. bestimmbar

3.8.5 Sensorische Beurteilung von Muskatnuß, Macis und deren Aromen

Die sensorischen Untersuchungen der ätherischen Öle und der Extrakte von Muskatnuß und Macis erfolgten im Vergleich zu den handelsüblichen Gewürzen. Unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bedingungen wurden alle sensorischen Prüfungen durchgeführt. Das Testpanel hatte sich zuerst auf die für Muskatnuß und Macis entscheidenden Aromabegriffe in einer Einfach beschreibenden Prüfung (DIN 10964) geeinigt. Die Ergebnisse der Profilprüfungen sind im Anhang in Tabelle 7.3-17 bis Tabelle 7.3-20 aufgelistet. Die sich aus ihnen nach der Wichtung mit dem entsprechendem Faktor (F) ergebenden Qualitätswerte sind in Tabelle 3.8-7 bis Tabelle 3.8-10 zusammengefaßt.

Die Aromen von Muskatnuß und Macis werden zusammen diskutiert, da sie vom Testpanel bis auf muskat-würzig bzw. macis-würzig gleiche Aromanoten zugeordnet bekommen hatten. Macis hat im allgemeinen ein etwas feineres Aroma als Muskatnuß, so daß hier eine Unterscheidung vorgenommen werden mußte. Das Grundmuster der Profile ist weitgehend ähnlich, so daß eine gemeinsame Diskussion der Aromen von Muskatnuß und Macis möglich ist. Exemplarisch ist dazu in Abbildung 3.8-17 ein direkter Vergleich der Geschmacksprofile der kommerziellen Oleoresine von Muskatnuß und Macis der Fa. Kaders wiedergegeben. Die Geschmacksnote m.-würzig steht für muskat-würzig bzw. macis-würzig.

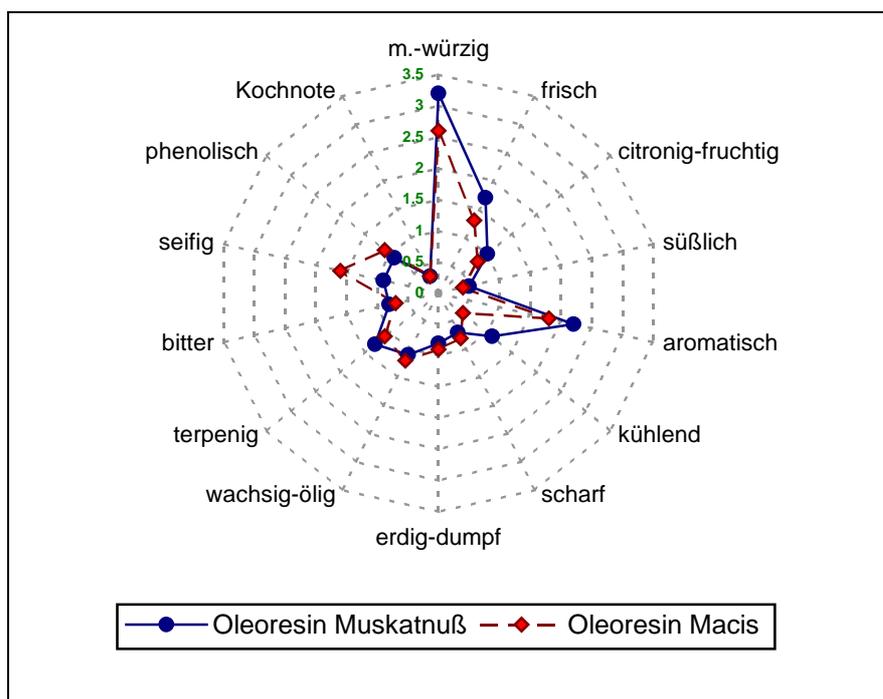


Abbildung 3.8-17 Geschmacksprofile der Oleoresine von Muskatnuß und Macis

Die Aromanoten muskat-würzig bzw. macis-würzig hatten jeweils mit dem Faktor 3 die größte Bedeutung in der Aromabeschreibung. Das gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz M) besaß mit 11.7 den höchsten Wert bei Muskatnuß. Den zweithöchsten Wert mit 11.4 hatte das ASE-Aroma aus grob zerkleinerten Muskatnüssen der Fa. Ubena (ASE U1), gefolgt von dem gemahlene Gewürz der Fa. Fuchs (Gewürz F) mit einem Wert von

10.2. Dagegen erreichte das Wasserdampfdestillat des Oleoresins der Fa. Caelo (WD OR) nur den geringen Wert von 4.2; fast ebenso niedrig in der Wertung lag das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) mit 4.5.

Bei Macis war die Geschmacksnote macis-würzig etwas weniger deutlich ausgeprägt. Hier hatten das gemahlene Gewürz der Fa. Caelo (Gewürz M) sowie das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE F) mit jeweils 8.4 die höchsten Wertungen. Das ätherische Öl fiel nicht so stark wie bei Muskatnuß von den Wertungen der Gewürze ab und lag z.B. bei dem Wasserdampfdestillat des Gewürzes der Fa. Caelo (ÄÖ C) mit 5.1 um 3.3 Punkte unter der höchsten Wertung.

Die weiteren positiven Geschmacksnoten frisch, citronig-fruchtig, süßlich, aromatisch und kühlend wurden mit dem Faktor 1 jeweils gleich stark gewichtet. Bei Muskatnuß lagen die Werte bei der Aromanote frisch zwischen 0.7 (ÄÖ K) und 2.0 (Gewürz F). Bei Macis wurde geringere Wertungen erreicht, hier lagen sie zwischen 0.7 (ÄÖ C) und 1.4 (SFE F; SFE R). Die Beurteilungen bei der Geschmacksnote citronig-fruchtig schwankten bei Muskatnuß und Macis um den Wert 0.8. Den höchsten Wert hatten mit jeweils 1.6 das ASE-Aroma von grob zerkleinerter Muskatnuß der Fa. Ubena (ASE U1) sowie das SFE-Aroma von Macis der Fa. Flavex (SFE F).

Die Wertungen in den Geschmacksnoten süßlich und aromatisch schwankten relativ gering. Süßlich wurde durchgehend unter 0.7 benotet, während aromatisch etwas stärker ausgeprägt war. Den höchsten Wert mit 2.5 erreichte bei Muskatnuß das gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz M) und bei Macis mit 1.8 das Oleoresin der Fa. Kaders (OR). Auch die Geschmacksnote kühlend war bei Muskatnuß und Macis relativ vergleichbar gering bewertet worden. Am stärksten bei Muskatnuß wurden das gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz M) sowie das Oleoresin der Fa. Kaders (OR) mit jeweils 1.1 benotet. Bei Macis erreichte das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE F) mit 0.9 den höchsten Wert.

Die negativen Geschmacksnoten scharf, erdig-dumpf, wachsig-ölig, terpenig, bitter, seifig, phenolisch und Kochnote wurden jeweils mit dem Faktor -1 gleich gewichtet. Bei Muskatnuß erreichten diese Noten Werte bis -1.8. Ausgeprägte Werte erreichte das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) bei den Noten terpenig mit -1.8 und seifig mit -1.7; auch bei den Noten erdig-dumpf, wachsig-ölig, terpenig, bitter und phenolisch wurde jeweils die höchste Ausprägung bei diesem Öl erreicht. Ansonsten zeigte sich ein relativ gering differenziertes Bild bei den Muskataromen.

Bei den Macisaromen hatten die negativen Werte Ausprägungen bis zu -2.0; diesen Wert erreichte das ätherische Öl der Fa. Wasserfuhr (ÄÖ W) bei den Geschmacksnoten erdig-dumpf und seifig. Allgemein war die Geschmacksnote seifig bei Macis stärker als bei Muskatnuß ausgeprägt. Sämtliche Werte lagen zwischen -1.2 und -2.0, während bei Muskatnuß die Schwankungsbreite nur von -0.7 bis -1.7 reichte. Die Aromanoten wachsig-ölig, terpenig, bitter, phenolisch und Kochnote schwankten in ihren Wertungen nur gering. Bei der Geschmacksnote scharf lagen dagegen etwas größere Differenzen vor. Den größten Unterschied mit 0.8 Punkten wiesen die beiden SFE-Aromen der Fa. Flavex (SFE F) mit einem Wert von -1.1 und der Fa. Kaders (SFE K) mit -0.3 auf.

Zusammenfassend betrachtet gab es bei der Geschmacksbeurteilung von Muskatnuß und Macis nach Addition der einzelnen Aromawerte zwei negative Qualitätswerte. Bei Muskatnuß war es mit einem Qualitätswert von -1.9 das ätherische Öl der Fa. Frey + Lau (ÄÖ K) und bei Macis das ätherische Öl der Fa. Caelo (ÄÖ C) mit einem Wert von -1.3. In den meisten Fällen lagen die Qualitätswerte bei Muskatnuß höher als bei Macis. Das ASE-Aroma aus grob zerkleinerter Muskatnuß (ASE U1) erreichte mit einem Wert von 14.0 die höchste Qualität, aber auch das gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz M) wies mit einem Wert von 12.5 eine hohe Qualität auf. Bei Macis gab es dagegen eine geringere Schwankungsbreite bei der Beurteilung des Geschmacks; hier erreichte das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE F) mit 6.4 den höchsten Qualitätswert.

Die Geruchsbeurteilung unterschied sich von der Geschmacksbeurteilung in drei Aspekten. Zum einen wurden die Geschmacksnote citronig-fruchtig beim Geruch mit citronig und die Note süßlich mit der Geruchsnote fruchtig-süßlich beschrieben. Zum anderen entfiel beim Geruch die Aromanote bitter und schließlich gab es in der Zuordnung der Wichtungen der Aromanoten Unterschiede. Bei Muskatnuß und Macis wurden die im Geschmack positiv gewichteten Aromanoten süßlich und kühlend vom Testpanel beim Geruch negativ bewertet. Zusätzlich wurde bei Muskatnuß die negativ gewichtete Geschmacksnote scharf beim Geruch positiv bewertet, so daß hier ein Unterschied zu Macis entstand, da dort weiterhin die Aromanote scharf negativ bewertet wurde.

Die positiven Geruchsnoten muskat-würzig, macis-würzig sowie bei Macis die Note frisch wurden vom Testpanel mit dem Faktor 3 am stärksten gewichtet. Mit dem Faktor 2 wurden die Geruchsnoten frisch bei Muskatnuß und citronig bei Macis etwas weniger stark gewichtet. Die Note aromatisch bei Macis sowie die Noten aromatisch, citronig und scharf bei Muskatnuß hatten mit einem Faktor von 1 eine relativ geringe Bedeutung bei den positiven Geruchsnoten.

Die Geruchsnote muskat-würzig ergab bei Muskatnuß für das gemahlene Gewürz der Fa. Ubena (Gewürz M) mit 11.1 den höchsten Wert; dicht folgten mit 10.8 die ganzen Muskatnüsse der Fa. Ubena (Gewürz G). Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich um kommerziell, in dieser Form angebotene Gewürze handelte und somit das Gewürz M nicht durch Vermahlen des Gewürzes G hergestellt worden war. Das Wasserdampfdestillat des Oleoresins (Muskatbutter) der Fa. Caelo (WD OR) sowie die beiden ASE-Aromen, die in zweiter Extraktion gewonnen wurden (ASE U2; ASE F2) wiesen bei der Geruchsnote muskat-würzig mit Werten von 4.2, 3.6 sowie 1.8 deutlich niedrigere Bewertungen auf. Da das ASE-Aroma aus dem gemahlene Gewürz der Fa. Fuchs nach zweiter Extraktion (ASE F2) bei allen Geruchsnoten die niedrigsten Ausprägungen erreichte, was sich auf die geringe Konzentration an Aromastoffen zurückführen ließ, wurde auf eine weitere Diskussion der Werte verzichtet.

Bei Macis erreichte das gemahlene Gewürz der Fa. Caelo (Gewürz M) mit 10.5 bei der Geruchsnote macis-würzig eine hohe Wertung, die beim SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE F) mit 11.1 noch etwas höher lag. Das ungemahlene Gewürz der Fa. Caelo (Gewürz G) erreichte lediglich einen Wert von 5.7 und unterschied sich damit deutlich von dem daraus hergestelltem gemahlene Produkt (Gewürz M).

Die Geruchsnote frisch hatte bei Macis mit dem Faktor 3 eine größere Bedeutung als bei Muskatnuß mit dem Faktor 2. Die ungewichteten Aromawerte (vgl. dazu im Anhang Tabelle 7.3-19 und Tabelle 7.3-20) zeigten bei Macis stärkere Ausprägungen als bei Muskatnuß. Die höchste Ausprägung bei dieser Geruchsnote wies bei Macis mit 7.5 das ätherische Öl der Fa. Wasserfuhr (ÄÖ W) auf, während bei Muskatnuß die ganzen Muskatnüsse der Fa. Ubena (Gewürz G) mit 3.8 den höchsten Wert zeigten.

Die Geruchsnote citronig schwankte bei Muskatnuß um den Wert 1.3, bei Macis lagen die Wertungen höher. Dort erreichte das ätherische Öl der Fa. Wasserfuhr (ÄÖ W) mit 5.0 den höchsten Wert, gefolgt von dem gemahlene Gewürz der Fa. Caelo (Gewürz M) mit einem Wert von 4.6. Die positive Geruchsnote scharf bei Muskatnuß war mit Werten von 2.6 bzw. 2.3 bei den gemahlene Gewürzen der Fa. Fuchs (Gewürz F) bzw. der Fa. Ubena (Gewürz M) am stärksten ausgeprägt. Bei den anderen Aromen lagen die Werte um die 1.0. Bei Macis wurde die Geruchsnote scharf zu den negativen Noten zugeordnet. Die etwas allgemeinere Geruchsnote aromatisch schwankte bei Muskatnuß relativ gering um einen Wert von 2.5. Auch bei Macis waren die Ausprägungen sehr wenig differenziert. Hier schwankten die Werte um 2.0.

Die negativen Geruchsnoten bei Muskatnuß und Macis wurden jeweils mit dem Faktor -1 gewichtet. Die Noten erdig-dumpf, fruchtig-süßlich, wachsig-ölig, Kochnote, seifig, kühlend und phenolisch schwankten relativ gering. Bei der Geruchsnote terpenig war das ASE-Aroma aus den grob zerkleinerten Muskatnüssen der Fa. Ubena aus zweiter Extraktion (ASE U2) mit einem Wert von -0.4 mit Abstand am geringsten ausgeprägt. Bei den anderen Aromen und Gewürzen lagen die Ausprägungen zwischen -1.2 und -2.1.

Bei der Geruchsbewertung der negativen Noten von Macis gab es im Gegensatz zur Geruchsbeurteilung bei Muskatnuß zusätzlich die Note scharf. Alle negativen Aromen zeigten relativ geringe Schwankungen um den Wert -1.0. Auffallend waren lediglich eine sehr niedrige Ausprägung bei der Note erdig-dumpf von -0.4 beim ätherischen Öl der Fa. Regenbogen (ÄÖ R) sowie eine sehr starke Ausprägung der Note seifig mit -2.7 beim ätherischen Öl der Fa. Wasserfuhr (ÄÖ W).

In der Gesamtbetrachtung des Geruches fiel bei Muskatnuß auf, daß die unverarbeiteten Gewürze mit einem Qualitätswert von 12.8 bei gemahlene Muskatnüssen der Fa. Ubena (Gewürz M) sowie mit 14.0 bei den ganzen Muskatnüssen der Fa. Ubena (Gewürz G) die höchsten Wertungen erhielten, wogegen das Wasserdampfdestillat des Oleoresins der Fa. Caelo mit (WD OR) mit -1.3 deutlich abfiel. Bei Macis zeigte das SFE-Aroma der Fa. Flavex (SFE F) mit 13.1 die höchsten, das SFE-Aroma der Fa. Raps (SFE R) mit 1.2 dagegen den geringsten Qualitätswert.

Tabelle 3.8-7 Qualitätswerte Geschmack von Muskatnuß

	F	Gewürz M	Gewürz F	ÄÖ K	ÄÖ F	ÄÖ U	WD SFE	ASE F1	ASE U1	OR K	WD OR
muskat-würzig	3	11.7	10.2	4.5	6.9	6.3	7.5	6.9	11.4	9.6	4.2
frisch	1	2.0	1.6	0.7	0.9	1.0	1.2	1.2	1.6	1.7	0.8
citronig-fruchtig	1	0.9	0.4	0.5	0.7	0.8	0.6	0.8	1.6	1.0	0.3
süßlich	1	0.5	0.5	0.3	0.5	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4
aromatisch	1	2.5	2.0	1.3	1.5	1.5	1.6	1.6	2.2	2.2	1.2
kühlend	1	1.1	0.9	0.5	0.7	0.4	1.0	0.3	0.6	1.1	0.6
scharf	-1	-1.1	-1.0	-0.5	-0.9	-1.3	-0.8	-0.6	-0.4	-0.7	-0.7
erdig-dumpf	-1	-1.0	-0.7	-1.5	-1.2	-1.2	-0.8	-0.3	-0.4	-0.8	-0.7
wachsig-ölig	-1	-1.0	-1.1	-1.5	-0.9	-0.9	-1.3	-0.8	-0.8	-1.1	-1.1
terpenig	-1	-1.1	-1.2	-1.8	-1.0	-1.1	-1.2	-0.6	-0.7	-1.3	-0.6
bitter	-1	-0.4	-0.7	-1.2	-0.5	-0.8	-1.0	-0.6	-0.2	-0.8	-0.6
seifig	-1	-0.8	-0.9	-1.7	-1.3	-1.4	-1.0	-0.7	-0.7	-0.9	-1.1
phenolisch	-1	-0.5	-0.6	-1.2	-0.7	-0.8	-0.4	-0.7	-0.6	-0.9	-0.5
Kochnote	-1	-0.3	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2	-0.3	-0.1	0.0	-0.3	-0.5
Summe positiv		18.7	15.6	7.8	11.2	10.4	12.4	11.1	17.8	16.1	7.5
Summe negativ		-6.2	-6.4	-9.7	-6.8	-7.7	-6.8	-4.4	-3.8	-6.8	-5.8
Qualitätswert (Summe)	0	12.5	9.2	-1.9	4.4	2.7	5.6	6.7	14.0	9.3	1.7

Tabelle 3.8-8 Qualitätswerte Geschmack von Macis

	F	Gewürz M	ÄÖ C	ÄÖ W	SFE F	SFE K	SFE R	OR
macis-würzig	3	8.4	5.1	7.2	8.4	6.0	6.6	7.8
frisch	1	0.9	0.7	1.1	1.4	1.2	1.4	1.3
citronig-fruchtig	1	0.9	0.8	0.6	1.6	1.2	0.8	0.8
süßlich	1	0.5	0.0	0.2	0.7	0.5	0.4	0.4
aromatisch	1	1.5	1.2	1.4	1.5	1.6	1.5	1.8
kühlend	1	0.3	0.2	0.4	0.9	0.5	0.7	0.5
scharf	-1	-0.5	-0.6	-0.6	-1.1	-0.3	-0.8	-0.8
erdig-dumpf	-1	-1.0	-1.7	-2.0	-0.9	-1.3	-0.6	-0.9
wachsig-ölig	-1	-1.4	-1.9	-1.4	-1.2	-0.8	-0.9	-1.2
terpenig	-1	-1.1	-0.9	-1.3	-1.3	-0.8	-1.3	-1.1
bitter	-1	-1.0	-1.0	-1.2	-0.8	-0.8	-1.1	-0.7
seifig	-1	-1.4	-1.9	-2.0	-1.5	-1.2	-1.5	-1.6
phenolisch	-1	-0.7	-0.7	-0.8	-0.9	-0.9	-0.9	-1.1
Kochnote	-1	-0.3	-0.6	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	-0.3
Summe positiv		12.5	8.0	10.9	14.5	11.0	11.4	12.6
Summe negativ		-7.4	-9.3	-9.5	-8.1	-6.2	-7.4	-7.7
Qualitätswert (Summe)	0	5.1	-1.3	1.4	6.4	4.8	4.0	4.9

Tabelle 3.8-9 Qualitätswerte Geruch von Muskatnuß

	F																			
muskat-würzig	3	11.1	10.8	8.4	3.6	8.1	9.6	6.6	9.3	9.6	1.8	8.1	3.6	8.1	4.2					
frisch	2	3.0	3.8	2.8	3.0	3.4	3.4	2.0	2.8	3.0	0.6	3.4	1.8	3.0	2.4					
citronig	1	1.1	0.8	1.8	1.1	2.0	1.6	1.4	1.2	0.9	0.2	1.3	0.9	1.7	1.5					
scharf	1	2.3	1.4	2.6	0.4	0.5	0.8	0.6	1.7	0.8	0.2	0.6	0.6	1.3	0.8					
aromatisch	1	3.0	2.6	2.5	1.5	2.0	2.1	1.4	2.3	2.5	0.2	2.1	1.2	2.3	1.7					
erdig-dumpf	-1	-1.1	-0.9	-1.1	-0.7	-0.8	-1.7	-1.3	-1.8	-2.0	0.0	-0.9	-0.4	-1.3	-1.8					
fruchtig-süßlich	-1	-0.9	-0.7	-1.2	-1.7	-0.9	-1.8	-1.1	-1.0	-0.7	-0.6	-1.1	-1.0	-1.2	-1.6					
wachsig-ölig	-1	-0.6	-0.7	-0.7	-1.3	-1.1	-1.1	-1.0	-1.3	-1.3	-0.2	-0.7	-0.6	-1.7	-2.4					
Kochnote	-1	-0.2	-0.3	-0.4	-0.6	-0.5	-0.7	-0.7	-0.5	-0.4	-0.2	-0.4	-0.4	-0.6	-0.5					
seifig	-1	-1.2	-0.6	-1.2	-1.0	-0.8	-1.2	-0.7	-0.9	-1.3	-0.1	-0.8	-0.7	-1.2	-1.5					
terpenig	-1	-1.6	-1.2	-1.5	-1.4	-1.3	-2.0	-1.2	-1.6	-1.7	-0.1	-1.2	-0.4	-1.9	-2.1					
kühlend	-1	-1.2	-0.6	-1.0	-0.8	-0.7	-1.0	-0.6	-0.9	-1.2	-0.1	-0.9	-0.7	-1.1	-0.7					
phenolisch	-1	-0.9	-0.4	-0.6	-0.7	-0.9	-0.9	-0.6	-1.1	-1.4	-0.2	-0.8	-0.5	-1.0	-1.3					
Summe positiv		20.5	19.4	18.1	9.6	16.0	17.5	12.0	17.3	16.8	3.0	15.5	8.1	16.4	10.6					
Summe negativ		-7.7	-5.4	-7.7	-8.2	-7.0	-10.4	-7.2	-9.1	-10.0	-1.5	-6.8	-4.7	-10.0	-11.9					
Qualitätswert (Summe)	0	12.8	14.0	10.4	1.4	9.0	7.1	4.8	8.2	6.8	1.5	8.7	3.4	6.4	-1.3					

Tabelle 3.8-10 Qualitätswerte Geruch von Macis

		F	Gewürz M	Gewürz G	ÄÖ C	ÄÖ R	ÄÖ W	SFE F	SFE K	SFE R	OR
macis-würzig		3	10.5	5.7	6.3	8.7	7.5	11.1	8.4	6.6	6.3
frisch		3	4.8	1.2	3.0	5.4	7.5	6.6	3.9	2.1	3.9
citronig		2	4.6	1.8	1.8	2.6	5.0	4.4	2.4	2.2	2.6
aromatisch		1	2.3	1.0	1.7	2.2	2.6	2.2	2.2	1.9	2.0
erdig-dumpf		-1	-1.3	-1.9	-1.5	-0.4	-1.1	-0.9	-1.5	-2.3	-1.3
scharf		-1	-1.6	-0.6	-1.0	-0.8	-0.9	-1.4	-1.9	-1.3	-1.3
fruchtig-süßlich		-1	-1.3	-1.2	-1.1	-1.5	-1.9	-1.6	-1.0	-0.8	-1.9
wachsig-ölig		-1	-1.6	-1.4	-1.6	-0.8	-1.1	-1.2	-1.4	-1.6	-1.9
Kochnote		-1	-0.7	-0.7	-1.2	-0.3	-0.4	-0.4	-0.8	-1.1	-1.0
seifig		-1	-1.1	-0.6	-1.0	-1.0	-2.7	-1.5	-0.9	-0.7	-1.2
terpenig		-1	-2.0	-0.8	-1.4	-0.7	-1.8	-1.8	-1.7	-1.8	-1.8
kühlend		-1	-0.7	-0.2	-0.6	-0.9	-1.3	-1.0	-0.6	-0.3	-0.7
phenolisch		-1	-1.3	-1.0	-1.1	-0.8	-0.4	-1.4	-1.5	-1.7	-0.8
Summe positiv			22.2	9.7	12.8	18.9	22.6	24.3	16.9	12.8	14.8
Summe negativ			-11.6	-8.4	-10.5	-7.2	-11.6	-11.2	-11.3	-11.6	-11.9
Qualitätswert (Summe)		0	10.6	1.3	2.3	11.7	11.0	13.1	5.6	1.2	2.9

3.8.6 Zusammenfassung und Diskussion

Muskatnuß und Macis stellten aufgrund ihrer für Gewürze relativ hohen Fettgehalte eine Besonderheit dar. Bei der gaschromatographischen Untersuchung mußte dieser Fettgehalt berücksichtigt werden, da es sich bei Fett um ein die Analyse störendes Gemisch aus nicht bzw. schwer flüchtigen Verbindungen handelt. So mußten bei einigen Extrakten vor der gaschromatographischen Analyse Wasserdampfdestillate hergestellt werden. Da die wichtigen Inhaltsstoffe in Macis und Muskatnuß, z.B. die Phenylpropanderivate, relativ stabil sind, wirkte sich dieser zusätzliche Aufarbeitungsschritt nicht signifikant auf das Inhaltsstoffspektrum der flüchtigen Verbindungen aus. Der Beitrag des Fettes auf die Konsistenz und das Aroma muß jedoch der Beurteilung des sensorischen Gesamteindrucks beachtet werden. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie stellt bei der Analyse von fetthaltigen Extrakten eine interessante Alternative zur Gaschromatographie dar. Am Beispiel eines Macisoleoresins konnte der Zusatz von Sojaöl nachgewiesen werden. Eine genaue Quantifizierung war jedoch bei der eingesetzten Methode nicht möglich.

An ätherischem Muskatnußöl konnte gezeigt werden, daß für eine sichere gaschromatographische Trennung die Verwendung von unterschiedlich polaren GC-Kapillaren notwendig ist. Die Notwendigkeit der Analyse mit verschiedenen polaren Trennkapillaren hatte auch das ANALYTICAL METHODS COMMITTEE [1984] bei ätherischem Muskatnußöl festgestellt. Die in verschiedenen zusammenfassenden Arbeiten [u.a. OBERDIECK 1989; LAWRENCE 1990; MCKEE and HARDEN 1991; LAWRENCE 1993] beschriebenen Inhaltsstoffe des ätherischen Öls von Macis und Muskatnuß konnte bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben weitgehend bestätigt werden. Dabei konnte die Verwendung von minderwertigen Papua-Muskatnüssen bzw. Papua-Macis (*Myristica argentea* Warb.) als Ausgangsstoff der kommerziellen Aromen ausgeschlossen werden. Keine der untersuchten Proben wies den in der Literatur beschriebenen hohen Gehalt an Safrol [OBERDIECK 1989] auf. Papua-Muskatnuß wäre weiterhin durch seine geringere sensorische Qualität aufgefallen.

Als für das "typische" Aroma wichtigen Inhaltsstoff sieht man Myristicin an, der als muskatnußartig, duftig, warm, holzig und würzig beschrieben wird [ARCTANDER 1969; KOLLMANNSSBERGER und NITZ 1993; PINO et al. 1995]. Elemicin als weiteres bedeutendes Phenylpropanderivat hat hingegen ein weniger muskatnußartiges Aroma. Elemicin wird als süß, holzig, blumig, würzig und säuerlich beschrieben [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1995]. Die in geringeren Mengen vorkommenden Phenylpropanderivate weisen unterschiedliche Geruchs- und Geschmackseindrücke auf. Während Safrol mit einem als phenolisch im Geruch beschriebenen Aroma [NITZ et al. 1992] zu einer negativen Ausprägung beiträgt, ist z.B. das Methyleugenol mit einem teeartigem, würzigen Geruch und Geschmack zu den Substanzen mit positivem Eindruck zu zählen; einen ähnlichen Aromaeindruck ruft das E-Methyl-isoeugenol hervor [ARCTANDER 1969; KOLLMANNSSBERGER und NITZ 1992]. Einen nelkenartigen, blumigen Geruchseindruck rufen die beiden Verbindungen Eugenol und E-iso-Eugenol hervor, die im Geschmack zusätzlich noch als leicht brennend beschrieben werden [ARCTANDER 1969; KOLLMANNSSBERGER und NITZ 1992].

Die Aromanoten citronig bzw. citronig-fruchtig werden u.a. durch das Limonen hervorgerufen [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1990, 1995; KOLLMANNSSBERGER und NITZ 1992].

Aber auch den Verbindungen α -Terpinen, α -Phellandren, β -Phellandren, γ -Terpinen und p-Cymen wird der Aromaeindruck citronig-fruchtig zugeordnet [ARCTANDER 1969; PINO et al. 1995]. Diese Verbindungen werden auch einen Beitrag zur Aromanote frisch geleistet haben. Der Verbindung α -Fenchon wird dieser Aromaeindruck ebenfalls zugeschrieben [ARCTANDER 1969]. Die Aromanote erdig-dumpf kann u.a. durch den Gehalt an Terpinen-4-ol hervorgerufen worden sein, was als erdig, modrig-dumpf beschrieben wurde [ARCTANDER 1969; NITZ et al. 1992]. Als dumpf-würzig wurde auch der Sesquiterpenkohlenwasserstoff δ -Cadinen von KOLLMANNSSBERGER und NITZ [1993] beschrieben. Die Note terpenig wird hauptsächlich durch die Monoterpenkohlenwasserstoffe α -Pinen und β -Pinen hervorgerufen worden sein [ARCTANDER 1969; KOLLMANNSSBERGER und NITZ 1992, 1993; PINO et al. 1995].

Bei der Untersuchung von Muskatnuß und Macis konnte gezeigt werden, daß die Unterschiede im Inhaltsstoffspektrum zwischen den einzelnen Extraktionsarten sowie zwischen Muskatnuß und Macis relativ gering sind. Dieses wurde auch bei der Betrachtung der nach Inhaltsstoffgruppen gegliederten Zusammensetzung der Aromen deutlich (Abbildung 3.8-18 und Abbildung 3.8-19). Die Hauptbestandteile der Muskat- und Macisaromen waren die Monoterpenkohlenwasserstoffe mit Anteilen bis ca. 90%. Diese hohen Anteile waren hauptsächlich auf die Verbindungen α -Pinen, β -Pinen und Sabinen zurückzuführen, die jedoch in schwankenden Verhältnissen zueinander enthalten waren. Die Unterschiede zwischen Macis und Muskatnuß waren dabei gering. Die oxygenierten Monoterpene waren dagegen mit Anteilen bis zu 16.4% (ÄÖ C) von geringerer Bedeutung. Die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe hatten bei den untersuchten Muskatnuß- und Macisaromen nur eine sehr geringe Bedeutung. Oxygenierte Sesquiterpene konnten nicht nachgewiesen werden. Entscheidend für das Aroma und typisch für Muskatnuß- und Macisaromen sind jedoch die Phenylpropanderivate, die Anteile von bis zu 24.7% (SFE K) in den untersuchten Aromen erreichten. Myristicin und Elemicin machten in dieser Inhaltsstoffgruppe den jeweils größten Anteil aus. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch diverse Autoren wie z.B. LI et al. [1990] und AMIOT et al. [1992].

Auffällige Unterschiede ergaben sich nur bei Betrachtung der Fettsäuregehalte. Die kommerziellen ätherischen Öle von Macis und Muskatnuß (ÄÖ R, ÄÖ W, ÄÖ K) enthielten keine Fettsäuren, während die Wasserdampfdestillate eigener Herstellung entweder keine (ÄÖ C) oder erhöhte Anteile bis 11.2% (ÄÖ F) enthielten. Die kommerziellen und die selbst erzeugten Extrakte dagegen enthielten jeweils größere Anteile an Fettsäuren. Eine Erklärung bietet die Art der Gewinnung von kommerziellem ätherischem Muskatnußöl. Aufgrund des hohen Fettgehaltes der Gewürze [USDA 1998] kommt es bei einer Wasserdampfdestillation zu einer Maskierung des ätherischen Öls [ANALYTICAL METHODS COMMITTEE 1984], so daß nur geringe Ausbeuten erreicht werden. Die fetthaltigen Muskatnüsse sind sehr empfindlich gegenüber Insektenbefall. Befallene Muskatnüsse, welche die Bezeichnung "distillation grade" erhalten, werden als Ausgangsmaterial für die kommerzielle Produktion ätherischen Öls herangezogen. Bei dieser von Insekten befallenen Ware ist der Fettgehalt deutlich reduziert, so daß die Ausbeute an ätherischem Öl dann auf 7% bis 16% ansteigt. Die Zusammensetzung des ätherischen Öls wird durch den Insektenbefall nicht verändert [ANALYTICAL METHODS COMMITTEE 1984].

Bei der Extraktion kann im Gegensatz zur Wasserdampfdestillation ein Übertritt des Fettes in den Aromaextrakt nicht verhindert werden. Bei der Gewinnung der ätherischen Öle hingegen, kann bei entsprechenden Destillationsbedingungen oder einer vorherigen Entfettung der Gewürze, verhindert werden, daß Fettsäuren in den Aromaextrakt übergehen.

Dieses konnte auch an den selbst hergestellten Wasserdampfdestillaten kommerzieller Extrakte bestätigt werden (WD OR, WD SFE, ÄÖ C), die jeweils frei von Fettsäuren waren.

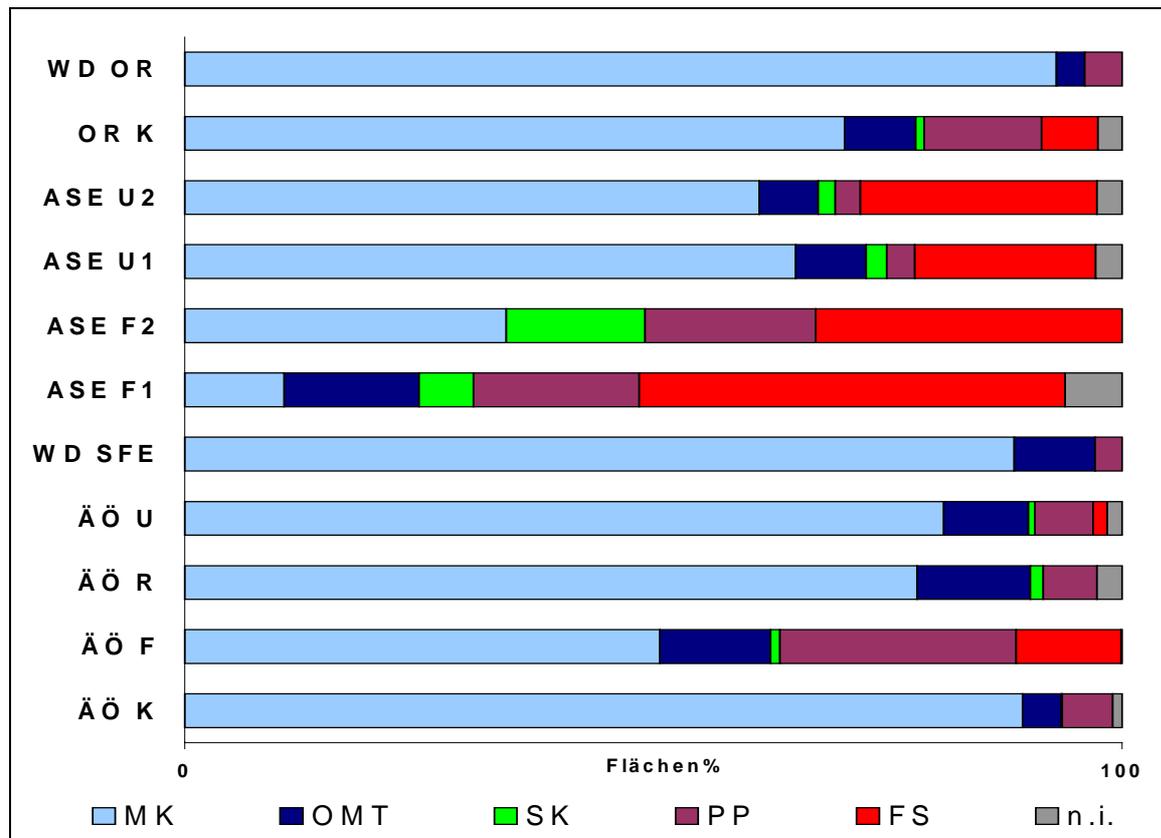


Abbildung 3.8-18 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Muskatnußaromen

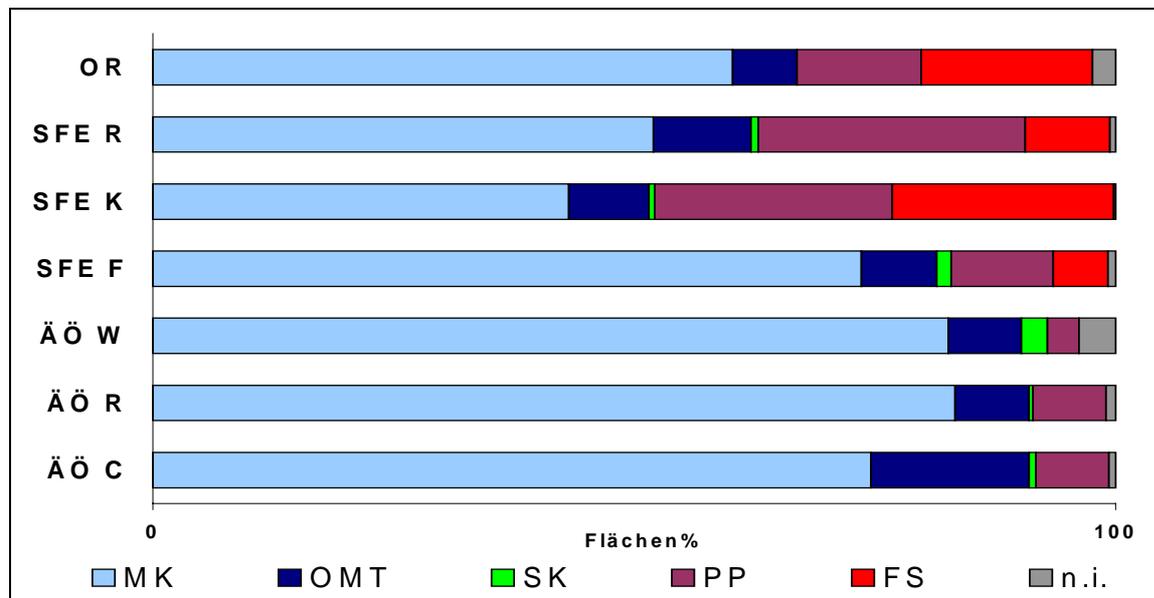


Abbildung 3.8-19 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Macisaromen

(MK = Monoterpenkohlenwasserstoffe, OMT = oxygenierte Monoterpene, SK = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, PP = Phenylpropandervative, FS u.a. = Fettsäuren und andere Verbindungen, n.i. = nicht identifiziert)

Das von der USDA [1998] ermittelte Fettsäurespektrum wurde auch in den Aromen wiedergefunden. Die in gemahlener Muskatnuß vorkommende Myristinsäure mit einem durchschnittlichen Anteil von 78.8 % an allen Fettsäuren war auch in den fettsäurehaltigen Wasserdampfdestillaten (ÄÖ F, ÄÖ U) und den Extrakten von Muskatnuß die deutlich dominierende Fettsäure. Sie liegt im Muskatnußfett hauptsächlich als Trimyristin vor [ANALYTICAL METHODS COMMITTEE 1984]. Macis dagegen wies ein von Muskatnuß abweichendes Fettsäurespektrum auf. Wie in Tabelle 3.8-11 ersichtlich, dominierte hier nicht die Myristinsäure, sondern die Ölsäure und die Palmitinsäure. Eine gute Übereinstimmung der Literaturwerte mit den eigenen Ergebnissen ergab sich bei fast allen Aromen. Beispielhaft in der Tabelle steht hier das ASE-Aroma aus Muskatnuß der Fa. Fuchs und für Macis das SFE-Aroma der Fa. Kaders.

Eine zu den untersuchten Macisaromen und den Literaturwerten für gemahlene Macis USDA [1998] abweichende Zusammensetzung wies das kommerzielle Oleoresin aus Macis der Fa. Kaders auf. Hier war der Myristinsäuregehalt mit 77.5% ähnlich hoch wie bei Muskatnuß, jedoch wich mit einem relativ hohen Linolsäuregehalt von 11.2% diese Probe von Muskatnuß ab. Da laut Hersteller in diesem Aroma zu 50% Sojaöl zugesetzt wurde, wird der erhöhte Linolsäuregehalt größtenteils auf dieses Sojaöl zurückzuführen sein. Ob es sich aufgrund des erhöhten Myristinsäuregehaltes um einen Muskatnußextrakt handelte und nicht um den deklarierten Macisextrakt, kann nicht bestätigt werden, da aufgrund der sonstigen bestimmten Inhaltsstoffe keine genaue Unterscheidung von Muskatnuß und Macis möglich ist.

Tabelle 3.8-11 Fettsäurezusammensetzung von Muskatnuß und Macis

Werte in %	Muskatnuß, gemahlen [USDA 1998]	Muskatnuß, ASE	Macis, Oleoresin	Macis, SFE	Macis, gemahlen [USDA 1998]
Laurinsäure	1.3	2.2	0.0	0.0	0.0
Myristinsäure	78.8	55.7	77.5	1.3	3.8
Palmitinsäure	7.8	7.0	0.6	29.6	31.2
Stearinsäure	0.6	4.4	10.7	6.5	1.7
Palmitoleinsäure	4.8	0.0	0.0	0.0	2.4
Ölsäure	5.5	25.6	0.0	41.7	43.0
Linolsäure	1.2	4.6	11.2	20.0	17.5
Linolensäure	0.0	0.4	0.0	0.9	0.3
Anteil der Fettsäuren in der Probe	29.0	45.4	17.8	23.0	24.6

Zusammenfassend betrachtet konnte man einen Zusammenhang zwischen den Fettsäuremustern in den untersuchten Aromen von Macis und Muskatnuß und den jeweiligen Gewürze erkennen. Es scheinen sich die freien und die gebundenen, veresterten Fettsäuren in ihren Verhältnissen zueinander weitgehend zu entsprechen. Hohe Gehalte an Myristinsäure in Aromen wiesen auf Muskatnuß als Ausgangsmaterial hin, während höhere Anteile bei den Fettsäuren mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen eher auf Macis hindeuteten.

4 Diskussion

4.1 Untersuchungsmaterial

Bei der Auswahl des Untersuchungsmaterials wurde auf die Marktbedeutung der Produkte, die Verfügbarkeit sowie analytische und sensorische Aspekte Wert gelegt. Die in ihrer Weltmarktbedeutung wichtigen ausgewählten exotischen Gewürze Pfeffer, Muskatnuß und Macis [HUSAIN 1996] bedingten durch ihr unterschiedliches Inhaltsstoffspektrum verschiedenartige analytische Ansätze. So erforderten die neben dem ätherischen Öl in Pfefferextrakten vorkommenden scharf schmeckenden und schwer flüchtigen Säureamide über die GC-Analysen hinausgehende analytische sowie eine über die Geruchsbeurteilung hinausgehende sensorische Untersuchungen. Muskatnuß und Macis besitzen zusätzlich zu ihrem aromagebenden, ätherischen Öl einen hohen Fettanteil im Gewürz bzw. den Extrakten [USDA 1998], der geruchlich nur bedingt erfaßt werden kann. Dieser Fettanteil bereitete bei der Gaschromatographie Schwierigkeiten, so daß z.B. das als Muskatbutter verkaufte Oleoresin von Muskatnuß der Fa. Caelo nicht direkt untersucht werden konnte. Von diesem Lösungsmittelextrakt ließ sich nur das aus ihm hergestellte Wasserdampfdestillat, in dem die nicht flüchtigen Lipide abgetrennt wurden, gaschromatographisch analysieren.

Die untersuchten Gewürze Basilikum, Majoran und Thymian haben auf dem Weltmarkt als Krautgewürze nur eine geringe Bedeutung. Auf dem europäischen Markt haben sie jedoch als Küchengewürz eine weite Verbreitung gefunden [GERHARDT 1994]. Sie können im Gegensatz zu Pfeffer und Muskat auch in Europa angebaut, im eigenen Garten ausgesät oder als Topfpflanze gehalten werden, so daß im Gegensatz zu den exotischen Gewürzen auch die frischen Kräuter eingesetzt werden. Basilikum und Thymian stellten aufgrund ihrer aromagebenden ätherischen Ölbestandteile an die Analytik keine speziellen Ansprüche. Die gaschromatographische Untersuchung mit Kapillarsäulen konnte für alle ätherischen Öle und Extrakte eingesetzt werden. Bei Majoran ist ebenfalls das Aroma hauptsächlich auf die Bestandteile des ätherischen Öls zurückzuführen, jedoch sind einzelne Inhaltsstoffe, wie das Z-Sabinenhydrat relativ instabil [CORNWELL et al. 1999], so daß zumindest bei den Extraktionsmethoden auf schonende Bedingungen geachtet werden mußte. Daher wurden in dieser Arbeit anhand von Majoran exemplarisch die Extraktionsverfahren Wasserdampfdestillation, Lösungsmittelextraktion, Mikrowellenextraktion, SFE und ASE miteinander sowie mit kommerziellen Extrakten und ätherischen Ölen verglichen.

Kubebenpfeffer, der in Europa nur eine geringe Bedeutung als Gewürz hat, wurde als Ergänzung zu Pfeffer in die Untersuchungen mit einbezogen. Da Kubebenpfeffer dem sensorischen Testpanel nicht bekannt war, mußte das Aroma auch ohne eine vorgeprägte Produkterwartung beurteilt werden. Vorlieben oder Abneigungen zu diesem Produkt lagen noch nicht vor, somit wurde das Ergebnis weniger subjektiv beeinflusst als bei den anderen Gewürzen. Für die analytischen Untersuchungen eignete sich besonders die Gaschromatographie, da sich keine Probleme mit Fetten oder den in der Literatur beschriebenen Säureamiden oder Harzen ergaben [GERHARDT 1994]. Im ätherischen Öl sowie in den Extrakten konnten keine schwer flüchtigen Säureamide und nur geringe Anteile an Fettsäuren nachgewiesen werden.

Auf eine genaue botanische Diskussion der untersuchten Gewürze mit einer genauen Einordnung in Subspezies, Rassen, Varietäten usw. wurde weitgehend verzichtet, da bei den meisten untersuchten Gewürzen und Aromen nicht ermittelbar war, ob das Ausgangsmaterial von einer genau definierten Pflanzenpopulation oder aus einem Gemisch verschiedener Typen hergestellt wurde. Eine genaue botanische Betrachtung ist bei einem Einsatz der Gewürze und deren Aromen im Lebensmittelbereich nur von untergeordneter Bedeutung, da die sensorischen Eigenschaften bzw. die Qualität entscheidend sind, so daß die Hersteller auf eine Kennzeichnung mit einem botanischen Herkunftsnachweis größtenteils verzichtet haben. Da es sich bei den Aromen der Fa. Raps, Flavex, Frey + Lau und Kaders jeweils um Musterproben handelte, können keine genauen Angaben über die Deklaration auf den entsprechenden Handelsprodukten gemacht werden. Die Informationen zu diesen Produkten entstammten hauptsächlich den beiliegenden Informationsblättern. Die von den Herstellern hier angegebenen Deklarationen konnten in dieser Arbeit größtenteils bestätigt werden. So konnten beispielsweise die Typ-Beschreibungen bei ätherischen Thymian- und Basilikumölen, wie der Linalool-Typ, sensorisch sowie analytisch bestätigt werden. Die Mengenangabe der Gehalte an ätherischem Öl und Scharfstoffen bei den Extrakten auf weißem und schwarzem Pfeffer der Fa. Raps konnten ebenso wie die Zusätze in den Oleoresinen der Fa. Kaders, wie am Beispiel des Macisoleoresins gezeigt, größtenteils bestätigt werden.

4.2 Extraktionsmethoden

Gewürzextrakte und Gewürzöle werden schon lange in der Lebensmittelindustrie verwendet. Die bisher üblichen Extraktionsmethoden sind die Lösungsmittlextraktion unter Normaldruck zur Gewinnung der Oleoresine sowie die Wasserdampfdestillation zur Gewinnung der ätherischen Öle. Sie werden in neuerer Zeit durch die überkritische Fluid-Extraktion mit Kohlendioxid (SFE) ergänzt [GERHARDT 1994]. Daher wurden in dieser Arbeit die kommerziell erhältlichen Extrakte sowie mit analytischen Apparaturen selbst hergestellte ätherische Öle und Extrakte untersucht. Als weitere, neue Methode, die bisher in dieser Form nur als analytische Apparatur erhältlich ist, wurde die ASETM-200 der Fa. Dionex zur Hochdruckextraktion mit organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Bei Majoran erfolgte ergänzend dazu noch die Mikrowellenextraktion nach JEAN et al. [1992].

Das Extraktionsprinzip der Lösungsmittlextraktionen beruht auf der Löslichkeit von Substanzen in den eingesetzten Extraktionsmitteln. Es werden alle im verwendeten Lösungsmittel löslichen flüchtigen und nicht flüchtigen Verbindungen extrahiert, darunter sind neben den aromagebenden flüchtigen ätherischen Ölen auch Farbstoffe, wie Chlorophyll in den Kräuterextrakten, Scharfstoffe, wie E,E-Piperin in den Pfefferextrakten, Fette und Fettsäuren, wie Myristinsäure in den Muskatnußextrakten, sowie Di- und Triterpene, Harze, Antioxidantien und weitere nicht flüchtige organische Verbindungen enthalten.

Die in den Extrakten enthaltenen Inhaltsstoffe müssen nicht unbedingt in ihrem Verhältnis zueinander dem Ausgangsgewürz entsprechen, da sich je nach Löslichkeit der Substanzen im verwendeten Lösungsmittel der Anteil im Extrakt verändern kann. Sehr deutlich zeigte sich dieses bei den untersuchten SFE-Aromen. Gerade bei überkritischer Extraktion mit Kohlendioxid können durch Variation von Temperatur und Druck sehr unterschiedliche Extrakte gewonnen werden. Kohlendioxid im überkritischen oder flüssigen Zustand wirkt wie ein organisches Lösungsmittel.

Infolge der geringen Viskosität und der guten Diffusionsfähigkeit dringt das komprimierte Gas schneller in die Matrix ein, löst die Inhaltsstoffe leichter heraus und führt zu einem schnelleren Massentransport [GERHARDT 1994].

QUIRIN et al. [1986] zeigte, daß sich bei 80°C die Löslichkeit von E,E-Piperin in überkritischem Kohlendioxid von 1 mg/g auf über 6 mg/g durch Druckerhöhung von 20 auf 60 MPa erhöhen ließ, während eine sehr gute Löslichkeit von ätherischem Öl bereits bei 6 MPa und 60°C erreicht wird. Diese Steigerung des Lösungsvermögens von Kohlendioxid bis 100 MPa und 100°C konnte mehrfach bestätigt werden [GERHARDT 1994]. Durch relativ niedrige Temperatur und niedrigen Druck werden so Selektivextrakte gewonnen, die, wie in dieser Arbeit bestätigt wurde, hauptsächlich aus ätherischem Öl bestehen und nur geringe Anteile an nicht flüchtigen Substanzen enthalten. Die Erhöhung des Druckes auf 30 MPa bei 60°C ermöglicht auch die Extraktion von höheren Terpenen, freien Fettsäuren, fetten Ölen, Wachsen, Harzen und Farbstoffen [GERHARDT 1994]. Wie beim Totalextrakt von Thymian der Fa. Flavex mit einem erhöhten Anteil an Farbstoffen und Fettsäuren sowie mit höheren Gehalten an E,E-Piperin in den Totalextrakten von weißem und schwarzem Pfeffer der Fa. Raps gezeigt wurde, kann sich das Inhaltsstoffspektrum der überkritisch gewonnenen Extrakte von einem hohen Anteil an ätherischen Ölkomponenten in den Bereich der schwer bzw. nicht flüchtigen Bestandteile verschieben.

Auch bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln läßt sich durch Variation von Temperatur und Druck das Lösevermögen verändern. Die aus der SFE stammenden Erfahrungen hat die Fa. Dionex auf organische Lösungsmittel übertragen und die ASE entwickelt. Bei der ASE kann bei erhöhtem Druck - in dieser Arbeit 14 MPa - die Siedetemperatur des Lösungsmittels deutlich erhöht und somit bei höheren Temperaturen extrahiert werden. So betrug die verwendete Extraktionstemperatur bei der ASE 100°C, während die Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel Hexan und Ethanol bei Normaldruck nur bei 69°C bzw. 78.3°C liegen. Die dadurch erreichte deutliche Steigerung der Löslichkeit gegenüber der Normaldruckextraktion mit einer Soxhlet-Apparatur führte zu einem geringeren Lösungsmittelverbrauch sowie zu einer Verringerung der notwendigen Extraktionszyklen auf ein bzw. zwei Durchgänge. Die zwar höhere, jedoch nur kurzzeitige (10 min) Temperaturbelastung hat sich weniger deutlich auf das Inhaltsstoffspektrum ausgewirkt als die wesentlich längeren Lösungsmittel-extraktionszeiten mit Soxhlet-Apparaturen (6 Stunden) bei niedrigeren Temperaturen (maximal Siedetemperatur des Lösungsmittels), wie beim Majoran gezeigt werden konnte. Da Hexan mit 69°C einen relativ hohen Siedepunkt hatte, wurde alternativ n-Pentan mit einem Siedepunkt von 36.1°C eingesetzt, was zu einer deutlich geringeren thermischen Belastung der Probe und ihrer Inhaltsstoffe führte. Außerdem ließ sich das Lösungsmittel nach der Extraktion bei niedrigeren Temperaturen entfernen.

Die Mikrowellenextraktion nach JEAN et al. [1992] wurde an Majoran mit n-Pentan durchgeführt. Beim direkten Vergleich zur Lösungsmittel-extraktion mit einer Soxhlet-Apparatur ergab sich ein höherer Anteil an Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydrataacetat mit 15.8 bzw. 3.8 Peakflächen% sowie ein geringerer Gehalt an Terpinen-4-ol mit 0.9% als beim Pentanextrakt (11.1, 2.5 bzw. 11.9%). Der erhaltene Extrakt lag damit nahe den Werten, die FISCHER et al. [1987, 1988] in genuinem Majoran bestimmten. Diese Methode eignet sich jedoch nur bei wasserhaltigen Gewürzen mit einem geringen Anteil an Sesquiterpenkohlenwasserstoffen wie JEAN et al. [1992] u.a. an Majoran, Thymian und Oregano zeigen konnten.

Auch bei der in dieser Arbeit durchgeführten Extraktion lag der Gehalt an den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen mit 1.0 Peakflächen% β -Caryophyllen und 0.4 Peakflächen% Bicyclogermacren relativ niedrig. Die in der Arbeit von JEAN et al. [1992] vorgenommene Substanzzuordnung bei Majoran muß in Frage gestellt werden. Zum einen sind so hohe Linaloolgehalte bisher in der Literatur bei Majoran nicht beschrieben worden. Zum anderen würde sich bei Richtigkeit ihrer Zuordnung zu Linalool und Z-Sabinenhydrat während der Wasserdampfdestillation anhand der relativen Gehalte zwangsläufig eine Umlagerung des Linalools zum Terpinen-4-ol ergeben, dieses wurde aber bei Majoran bisher nur dem Z-Sabinenhydrat und dem Z-Sabinenhydratacetat zugeschrieben [FISCHER et al. 1987, 1988]. Eigene Untersuchungen ergaben eine umgekehrte Reihenfolge der beiden Substanzen auf einer DB-5-Kapillare als bei JEAN et al. [1992]. Z-Sabinenhydrat eluiert nach den eigenen Erfahrungen auf dieser Kapillare vor dem Linalool bzw. wird von diesem unvollständig abgetrennt, so daß es sich bei der in dieser Publikation als Z-Sabinenhydrat bezeichneten Verbindung um das Linalool und umgekehrt handeln dürfte. Nach Berücksichtigung einer solchen Korrektur lassen sich die von JEAN et al. [1992] ermittelten Ergebnisse der Mikrowellenextraktion von Majoran durch die eigenen Untersuchungen bestätigen.

Im Gegensatz zu den Lösungsmittelextraktionen werden bei der Wasserdampfdestillation nur die flüchtigen Komponenten extrahiert. Entscheidend ist bei dieser Methode nicht die Löslichkeit der Substanzen, sondern deren Wasserdampflichkeit. Da Farbstoffe, fette Öle, Scharfstoffe und andere sonst lösliche Verbindungen nur sehr gering oder gar nicht wasserdampflich sind, ist die Wasserdampfdestillation (ätherischen Öle) als Probenvorbereitung für eine spätere gaschromatographische Analyse im Vergleich zu Extraktionen am besten geeignet. Durch die Wasserdampfdestillation werden alle flüchtigen, eventuell aromaaktiven Inhaltsstoffe aus den Gewürzen isoliert. Da nur flüchtige Verbindungen gewonnen werden können, sind die geschmacksaktiven Substanzen der Gewürze nur teilweise isolierbar. Des Weiteren ist der Einfluß der Temperatur (100°C), des pH-Wertes und des Wasserdampfes während eines längeren Zeitraumes (hier 6 Stunden) auf thermo- und hydrolyselabile Substanzen wie z.B. Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat [CORNWELL et al. 1999] zu beachten.

Die Wasserdampfdestillation führt gerade bei Majoran zu einer signifikanten Veränderung des Inhaltsstoffspektrums und der sensorischen Eigenschaften [NITZ et al. 1992]. Diese Veränderungen haben sich beim Vergleich des Wasserdampfdestillates mit dem selbst hergestellten SFE-Aroma von gerebeltem Majoran der Fa. Ubena am deutlichsten gezeigt. Während die schonende Extraktionsmethode ein SFE-Aroma mit zusammen 59% an Sabinenhydrat und -acetat erbrachte, war im Wasserdampfdestillat der Gehalt auf 26% gefallen. Im Gegenzug stieg der Gehalt an Terpinen-4-ol von 10 auf 20% an. Auch der Anteil an Monoterpenkohlenwasserstoffen, z.B. γ -Terpinen und α -Terpinen, erhöhte sich während der Wasserdampfdestillation. Daher muß man bei der Wasserdampfdestillation besonders auf labile Verbindungen achten und gegebenenfalls eine weitere Extraktionsmethode als Referenz heranziehen.

Der zeitliche Aufwand der verschiedenen Extraktionsmethoden ist sehr unterschiedlich. Als am zeitaufwendigsten stellte sich die Lösungsmittelextraktion mit einer Soxhlet-Apparatur heraus. Hier mußte nach einer mindestens vierstündigen Extraktion noch das Lösungsmittel destillativ entfernt werden. Bei der ebenfalls zeitaufwendigen Wasserdampfdestillation (mindestens 1 Stunden) kann der Arbeitsschritt, Entfernung des Lösungsmittels häufig entfallen. Es handelt sich aber in jedem Fall um deutlich geringere Anteile an Lösungsmitteln.

Neuere Extraktionsmethoden wie die SFE oder die ASE benötigen einen deutlich geringeren Zeitaufwand. Die Extraktionszeiten sind mit 20 min bei der ASE und 30 min bei der SFE vergleichsweise kurz.

Eine Entfernung des Lösungsmittels kommt jedoch bei der Betrachtung des Zeitaufwandes noch hinzu. Dieses gilt jedoch bei der SFE nur bei analytischen Extraktionsanlagen, da im großtechnischen Maßstab auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet wird. Durch den ausschließlichen Einsatz von überkritischem Kohlendioxid entfällt die Rückstandsproblematik von Lösungsmitteln. Die Mikrowellenextraktion hat zwar mit 1 min Extraktionszeit den kürzesten Zeitaufwand bei der Extraktion, jedoch ist hier auch die größte Menge an störendem Lösungsmittel nach der Extraktion zu entfernen, was den Zeitvorteil wiederum relativiert. Eine Automatisierung ist bei den verwendeten Methoden gerätebedingt nur bei der ASE und der SFE möglich.

Speziell bei der Entfernung von Lösungsmitteln in Extrakten ist zu beachten, daß es zu Verlusten an leicht flüchtigen Verbindungen und durch thermische Belastung zu Veränderungen des Aromas kommen kann. Daher ist der Einsatz von niedrig siedenden Lösungsmitteln (z.B. Pentan) den von höher siedenden (z.B. Toluol) vorteilhafter. Vor dem Entfernen der Lösungsmittel wurde über Na_2SO_4 getrocknet und auf schonende Bedingungen, verminderter Druck und Schutzgas Stickstoff, Wert gelegt, da Reste an Wasser spätere gaschromatographische Analysen stören.

Eine in dieser Arbeit nicht eingesetzte aber häufig angewandte Methode zur Gewinnung des ätherischen Öls aus Gewürzen ist die Simultane Destillation-Extraktion (SDE), die erstmalig von LIKENS und NICKERSON [1966] beschrieben wurde. WEURMAN et al. [1970] zeigte jedoch, daß sich unerwünschte Artefakte bilden könnten, die von der Probe abweichende sensorische Eigenschaften aufweisen. D.h. es treten ähnliche Probleme wie bei der eingesetzten Wasserdampfdestillation auf, wie beim Majoran gezeigt wurde. Aufgrund der Instabilität einzelner flüchtiger Verbindungen im frischen Majoran, v.a. der Hauptkomponenten Sabinenhydrat und Sabinenhydratacetat, weisen die durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öle eine andere Zusammensetzung, mit der Hauptkomponente Terpinen-4-ol, und ein abweichendes Aroma auf [NITZ et al. 1992; BLUM, KUBECZKA 1996 I, BLUM, KUBECZKA 1996 II]. Als begünstigend für die Hydrolyse ist bei der Wasserdampfdestillation die Temperaturbelastung und der pH-Wert anzusehen.

Eine weitere, in dieser Arbeit nicht eingesetzte Methode zur Aromastoffisolierung aus Gewürzen ist die direkte Vakuumdestillation des Gewürzes. Hier werden die unter einem Hochvakuum destillierten Aromastoffe in einer Kühlfalle aufgefangen. SCHLÜTER [1997] zeigte jedoch an Karpfenaromen, daß Inhaltsstoffe mit hohen Siedepunkten nicht komplett isoliert werden können. Daher ist der Einsatz gerade bei Gewürzen mit einem hohen Anteil an schwer flüchtigen Sesquiterpenen, wie die untersuchten Kubebenpfefferaromen nur eingeschränkt möglich.

4.3 Analytische Methoden

Die analytische Untersuchung von Gewürzaromen kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Am häufigsten werden die Dünnschichtchromatographie (DC) und die Gaschromatographie (GC) eingesetzt. Weitere in dieser Arbeit eingesetzte chromatographische Methoden waren die Überkritische Fluid-Chromatographie (SFC) und die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC). Zusätzlich wurde die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als weitere nicht chromatographische Methode eingesetzt.

Nach KRAUS et al. [1996] eignet sich die DC speziell bei Verwendung von miniaturisierten 5x5-cm-Dünnschichtplatten als schnelle Methode zum Screening von flüchtigen und nicht flüchtigen Substanzen aus Pflanzen. In dieser Arbeit wurde diese Form der DC u.a. zur Überprüfung der Extrakte vor einer gaschromatographischen Analyse eingesetzt, da hierbei auch nicht flüchtige, die GC-Analyse störende Substanzen detektiert werden. Weiterhin wurde sie zur schnellen Überprüfung von Fraktionierungen verwendet. Obwohl die Trennleistung beschränkt ist, können durch verschiedenartige UV- und Fluoreszenzeigenschaften und nach Besprühen mit entsprechenden Reagenzien anhand der verschiedenartigen Färbungen Rückschlüsse auf die Hauptsubstanzen gezogen werden. Speziell bei den Terpenkohlenwasserstoffen wird allerdings kaum eine Auftrennung in Einzelkomponenten erreicht. Eine Quantifizierung von Inhaltsstoffen der Gewürzaromen ist mittels DC nur sehr eingeschränkt möglich und wurde deshalb nicht durchgeführt.

Die Gaschromatographie unter Verwendung von Trennkapillaren und dem am häufigsten eingesetzten Flammenionisationsdetektor ist zur Bestimmung der Aromakomponenten prinzipiell gut geeignet. Die wichtigsten Inhaltsstoffgruppen von Gewürzen, wie die Mono- und Sesquiterpene sowie Phenylpropanderivate einschließlich der schwerer flüchtigen höheren Fettsäuren [BLUM et al. 1995] bzw. Säureamide [KOLLMANNBERGER, NITZ 1992] können in einem Analysengang bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden die flüchtigen Bestandteile der Aromen mit dieser Methode auch quantifiziert. Wie bei der Untersuchung von ätherischen Ölen üblich, wurden die Gehalte in Peakflächen% angegeben, da von zahlreichen Verbindungen keine Referenzsubstanzen für die Berechnung von Eichfaktoren verfügbar waren.

Schwierigkeiten entstanden bei den untersuchten Gewürzaromen u.a. durch die unspezifische Detektion bei Einsatz eines Flammenionisationsdetektors, da im Gegensatz zur HPLC bzw. GC-MS keine Spektraldaten erhalten werden, die u.U. eine Identifikation von spezifischen Verbindungen ermöglichen. Ein weiterer Nachteil war die teilweise unzureichende Trennung von einzelnen Substanzen im Chromatogramm, wie z.B. der Paare Z-Sabinenhydrat und Linalool bei Einsatz der Supelcowax-10-Kapillare oder Limonen und β -Phellandren bei Einsatz der DB-1-Kapillare. Dieses Problem ließ sich jedoch durch den Einsatz mehrerer, unterschiedlich selektiver Trennkapillaren umgehen. Auch bei sehr temperaturempfindlichen Substanzen, wie z.B. Germacren B, welches sich während der GC-Trennung zum Teil in das entsprechende Elementderivat umwandelt oder bei gering flüchtigen Inhaltsstoffen, wie z.B. den Säureamiden, die nur bei hoher Temperatur auf der DB-1-Kapillare chromatographierbar waren, traten weitere Schwierigkeiten auf. Diese Probleme ließen sich durch Einsatz verschiedener Trennkapillaren mit Phasen aus Polyethylenglykol (Supelcowax-10, DB-Wax) oder Polydimethylsiloxan (DB-1, CP-Sil-5), bzw. einer vorhergehenden Fraktionierung lösen.

Es wurde dazu die Trockensäulen-Fraktionierung [KUBECZKA 1973] und die semipräparative HPLC nach SCHWANBECK [1981] eingesetzt. Die Analyse von schwer bzw. nicht flüchtigen Substanzen wurde durch Herstellung geeigneter Derivate wie z.B. der Fettsäuremethylester ermöglicht.

Ein wichtiger Vorteil der GC und der GC-MS ist das Vorliegen einer großen Anzahl von Literaturdaten, welche die Zuordnung der Inhaltsstoffe auch bei nicht verfügbaren Referenzsubstanzen erleichtert. Speziell auf dem Gebiet der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe ist der Spektrenatlas von JOULAIN und KÖNIG [1998] herangezogen worden, da bislang nur wenige bzw. widersprüchliche GC-MS-Spektren auf dem Gebiet der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe in der Literatur beschrieben wurden.

Die mit der Massenspektrometrie gekoppelte Gaschromatographie (GC-MS) konnte zur Identifizierung der untersuchten Aromen am erfolgreichsten eingesetzt werden. Bei der Wahl geeigneter Trennkapillaren (DB-Wax, CP-Sil-5) konnten fast alle GC-flüchtigen Substanzen identifiziert werden. Die mit einer Polyethylenglykol-Phase versehene DB-Wax-Kapillare wurde v.a. bei der Identifizierung der Monoterpenkohlenwasserstoffe, der oxygenierten Monoterpene, der Phenylpropanderivate sowie der Fettsäuren erfolgreich eingesetzt, während die mit einer Polydimethylsiloxan-Phase belegte CP-Sil 5-Kapillare zur Analyse der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, der oxygenierten Sesquiterpene und der Säureamide gut geeignet war.

Die SFC-MS war bei den untersuchten Aromen nur mit Einschränkungen einsetzbar. Ihr Hauptvorteil gegenüber der GC-MS ist die Möglichkeit der Bestimmung von labilen und schwer flüchtigen Verbindungen [KALINOSKI et al. 1987, 1989; MURUGAVERL, VOORHEES 1993]. Mit dieser Methode war die Analyse der Hauptkomponenten der Gewürzaromen ohne weiteres möglich. Bei schwer bzw. nicht flüchtigen, aber im überkritischen Kohlendioxid löslichen Substanzen ist die SFC-MS die Methode der Wahl [BLUM, KUBECZKA 1995, 1996 II; BLUM et al. 1996 II]. Bei den untersuchten Aromen zeigte sich dieser Vorteil v.a. bei der Untersuchung der schwer flüchtigen Säureamide im Pfeffer. Eine Erfassung von Substanzen geringer Konzentration gestaltete sich im Gegensatz zur GC schwieriger [BLUM et al. 1996 I]. Zum einen konnten nicht die Trennleistungen der GC erreicht werden und zum anderen war die maximal einsetzbare Probenkonzentration im Massenspektrometer aufgrund des Kohlendioxidstromes [KALINOSKI et al. 1987] deutlich unter den Werten bei der GC-MS.

Die Kopplung des chromatographischen SFC-Systems mit den Massenspektrometern bereitete schon seit längerem Probleme [SMITH et al. 1982; KALINOSKI et al. 1987, 1989; HUANG et al. 1988; MURUGAVERL, VOORHEES 1993]. Durch die SFC-MS mit einem speziellen Interface der Fa. Mplus und eine besondere Vorsäulentchnik wurden bessere Ergebnisse als mit einer früher angewandten Methode [BLUM, KUBECZKA 1995] erreicht. Diese neue Technik wurde zur Analyse von CO₂-Thymianextrakten der Firma Flavex sowie eines ätherischen Thymianöles eingesetzt [BLUM et al. 1996 I]. Die Hauptkomponenten wie z.B. p-Cymen und Thymol konnten eindeutig identifiziert werden. Der Vergleich der Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung mit MS-Datenbanken, so daß es mit dieser Methode möglich ist, neben den Hauptkomponenten auch Substanzen ab ca. 0.5% (z. B. Carvacrolmethylether, Sesquiterpene) anhand von Vergleichsspektren zu identifizieren. Die Trennleistung im Bereich der Monoterpene war zwar nicht mit GC-Trennungen vergleichbar, doch konnten die meisten der oxygenierten Monoterpene und höheren Terpene in ausreichendem Maße getrennt und identifiziert werden.

Die Vorteile gegenüber der GC-MS liegen vor allem im Bereich hoch siedender Verbindungen. So konnten zahlreiche Spektren von schwerer flüchtigen Verbindungen erhalten werden. Eine Aufgabe von unverdünnter Probe war nur bei dem ätherischen Öl und dem Selektivextrakt möglich, während der Thymian-Totalextrakt nur verdünnt injiziert werden konnte. Die Modifier-Wirkung des Lösungsmittels (Hexan) wurde durch die neue Probenaufgabetechnik verringert. Bei den SFC-MS-Analysen von Pfefferextrakten wurden die Terpene gut von den Piperidinen getrennt. Die Auftrennung speziell der Monoterpene war jedoch im Vergleich zur GC bedeutend geringer. Die SFC-MS-Spektren der flüchtigen Bestandteile (z.B. α -Humulen) waren mit denen der GC-MS-Analysen vergleichbar. Die schwerer flüchtigen pfeffrig schmeckenden Bestandteile wurden bei relativ niedriger Temperatur getrennt (70°C). Damit trat im Vergleich zur GC-MS nur unwesentliches Säulenbluten auf. Die SFC-MS-Spektren der Säureamiden waren von guter Qualität und entsprachen weitgehend denen aus der Literatur [KOLLMANNBERGER, NITZ 1992].

Die HPLC ist im Bereich der Naturstoffanalytik seit langem etabliert. Hier gibt es im Bereich der nicht flüchtigen Inhaltsstoffe ein weites Anwendungsspektrum. So wurden beispielsweise die Säureamide des Pfeffers von WEAVER et al. [1988] erfolgreich bestimmt. Als analytische Methode für die Bestimmung flüchtiger Aromastoffe ist die Hochleistungsflüssigchromatographie weniger geeignet, da die Trennleistung sowie die Detektionsmöglichkeiten für flüchtige, z.T. nur gering UV-aktive Substanzen nicht ausreichend sind. Ihr Einsatz als Fraktionierungsmethode ist, wie in dieser Arbeit bei weißem Pfefferaroma gezeigt, dagegen möglich und sinnvoll. SCHWANBECK [1981] konnte dies ebenfalls bei verschiedenen ätherischen Ölen durch Kombination verschiedener HPLC-Säulen zeigen.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist mit Einschränkungen als Analysemethode für Aromen geeignet. Ein wichtiger Vorteil dieser Methode ist zum einen die Möglichkeit der Vermessung von flüchtigen neben nicht flüchtigen Inhaltsstoffen und zum anderen die geringe Temperaturbelastung der Probe, so daß auch empfindliche Substanzen ohne die Gefahr thermisch bedingter Umlagerungen und Zersetzungen analysiert werden können. Gerade bei gaschromatographischen Trennproblemen, die auch durch verschieden polare Phasen nicht gelöst werden können, bietet die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine mögliche Alternative [TOMI et al. 1995].

Probleme bereitete bei der eingesetzten ^{13}C -NMR-Spektroskopie u.a. die Analyse von Extrakten. Beispielsweise konnte das SFE-Aroma von Majoran der Fa. Raps nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Durch vorliegende Trübungen bzw. ungelöste Bestandteile konnte diese Probe nicht untersucht werden. Bei der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Macisoleoresin der Fa. Kaders wurden Komponenten mit Gehalten unter 3.0% nur teilweise anhand von auffallenden Signalen identifiziert, wie z.B. Elemicin mit einem Gehalt von 0.2%. Im Vergleich zu der in dieser Arbeit eingesetzten gaschromatographischen Methode mit einer Bestimmungsgrenze von 0.1% ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie in ihrer Empfindlichkeit geringer. Um auch Komponenten in geringen Konzentrationen besser zu erfassen benötigt man eine höhere Auflösung der Signale, was u.a. durch Verlängerung der Analysezeit möglich ist. Eine weitere Verbesserung kann, wie KUBECZKA [1990] am ätherischen Öl von *Cedrela odorata* zeigen konnte, durch eine Thermostatisierung während der Messung erreicht werden. So konnte er Komponenten bis zu einer Konzentration von 0.1% in diesem ätherischen Öl identifizieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführte manuelle Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren war sehr zeitaufwendig. Abhilfe kann eine Auswertung der Daten am Computer bringen, die z.B. von TOMI et al. [1995] bei der Untersuchung ätherischer Öle eingesetzt wurde.

Sie konnten Komponenten mit Gehalten bis zu 0.5% mit Hilfe eines entsprechenden Computerprogramms und von elektronisch gespeicherten Datenbanken identifizieren. Die elektronische Erkennung von substanzspezifischen Spektraldaten in Gemischen wäre unter Anwendung neuronaler Netze in deutlich kürzerer Zeit möglich [QUANZ und KUBECZKA 1998], doch sind z. Zt. noch keine entsprechenden Programme für diese Anwendung verfügbar.

4.4 Sensorik

Die gleichzeitige analytische und sensorische Beurteilung der in dieser Arbeit untersuchten Gewürzaromen erfolgte bisher meist durch Sniffing-GC [PINO et al. 1990; PINO 1992; KOLLMANNSBERGER et al. 1992; NITZ et al. 1992] oder direkte sensorische Untersuchungen [OBERDIECK 1981; GOPALAKRISHNAN et al. 1993]. Die direkte Zuordnung des Geruchseindrucks gestaltete sich bei der Sniffing-GC z.T. schwierig, da die einzelnen aromaaktiven Substanzen bei der gaschromatographischen Analyse von ätherischen Ölen und Gewürzaromen entweder schlecht getrennt, zu dicht aufeinanderfolgend oder in ihrem Geruchsschwellenwert zu unterschiedlich waren. Teilweise wurden daher in der Literatur widersprüchliche Zuordnungen getroffen. Beispielsweise wurde β -Caryophyllen von PINO et al. [1990] mit den Aromanoten holzig und würzig beurteilt, während KOLLMANNSBERGER und NITZ [1993] zum einen den Geruch mit sehr schwach terpentinartig oder aber mit krautig und süßlich beschrieben [KOLLMANNSBERGER, NITZ 1994]. Diese Autoren verwendeten eine Sniffing-GC-Apparatur bei ihrer Analyse. Bei der direkten sensorischen Beurteilung der isolierten Verbindung beschrieb ARCTANDER [1969] das Geruchsaroma von β -Caryophyllen mit den Noten holzig, würzig, trocken, anhaltend und nelkenartig, während GOPALAKRISHNAN et al. [1993] den Geruch mit warm und würzig beschrieben. Man sieht schon am Beispiel des β -Caryophyllens, wie unterschiedlich die sensorischen Beurteilungen in der Literatur ausfallen können.

Eine sensorische Analyse der isolierten Substanz ist der Sniffing-GC vorzuziehen, da zum einen der Zeitraum zur Beurteilung länger ist, Matrixeinflüsse berücksichtigt werden können und eine Beurteilung bei unnatürlich erhöhter Temperatur (Säule/Detektor) vermieden werden. Oft ist bei den Untersuchungen mit Sniffing-GC auch die Anzahl der Prüfer gering, so wurden z.B. bei der Untersuchung an SFE-Aromen von Gewürznelken nur eine Mitarbeiterin zur Sniffing-GC-Analyse eingesetzt [KOLLMANNSBERGER, NITZ 1994]. Bei nur einer Prüferperson besteht die Gefahr, daß die Beurteilung zu sehr subjektiv erfolgen, des weiteren können z.B. Krankheiten wie Schnupfen die Ergebnisse stark verfälschen. Grundsätzlich kann man bei der sensorischen Analyse nur dann annähernd objektiv beurteilen, wenn genormte Ausgangsbedingungen gewählt werden. Dazu gehören ein geschultes Testpanel in ausreichender Anzahl, ein geruchsfreier Prüfraum, standardisierte Prüfbedingungen, wie Prüfbögen, Spülmöglichkeiten, Prüfgläser, Riechstreifen, Neutralisationsmittel, gleiche Prüfzeiten u.a., wie sie z.B. in diversen DIN-Normen empfohlen werden [FLIEDNER, WILHELMI 1993]. Eine statistische Auswertung kann die subjektiven individuellen Einflüsse eliminieren und damit zu einem objektiven Ergebnis führen.

4.4.1 Sensorische Prüfverfahren

Da es bei einer sensorischen Analyse im verstärkten Maße auf die sensorischen Fähigkeiten der Prüfer ankommt [FLIEDNER, WILHELMI 1993], wurde in dieser Arbeit ein nach DIN-Normen sowie nach FLIEDNER und WILHELMI [1993] sensorisch geschultes Testpanel eingesetzt. Da kein Prüfer gleich riecht, schmeckt und die Eindrücke mit gleichlautenden Begriffen besetzt, ist eine genügend hohe Anzahl an Prüfern bei der Beurteilung heranzuziehen und vorher zu schulen. Die zehn Prüfpersonen wurden aus einer Schulungsgruppe von 60 Personen nach ihren sensorischen Fähigkeiten und ihrer Verfügbarkeit ausgewählt. Von den nach DIN und ISO genormten sensorischen Prüfverfahren wurde die Einfach beschreibende Prüfung (Norm DIN 10964) zur Schulung, zur Einführung und zur Standardisierung der Aromabegriffe der untersuchten ätherischen Öle, Extrakte und Gewürze herangezogen. Nach FLIEDNER und WILHELMI [1993] hat sich dieses Prüfverfahren bei der Erstellung von Spezifikationen für Rohwaren und Zutaten sowie produktspezifischen Merkmalsbeschreibungen nach Norm DIN 10952 Teil 2 und Merkmalsprofilen (Profilprüfung) bewährt. Das Prinzip des Prüfverfahrens beruht auf der Beschreibung der Merkmalseigenschaften mit frei gewählten positiven und negativen "beschreibenden Ausdrücken". Einige Begriffe wurden bei der Beurteilung der Gewürze und deren Aromen aus der Norm DIN 10964 entnommen, die Begriffsvorschläge enthält, andere wurde je nach Gewürz individuell vom Testpanel festgelegt. Entscheidend bei der Festlegung war, daß die Teilnehmer des Testpanel bei jedem Aromaeindruck die gleichen Vorstellungen hatten.

Die Einfach beschreibende Prüfung lieferte die positiven und negativen Aromabegriffe, die nun noch quantifiziert und gewichtet werden müssen. Da die bisher beschlossenen Normen speziell zur Aromabeschreibung von Gewürzen nicht genügend Aussagen bündelten, wurde die Profilprüfung zur Quantifizierung ausgewählt, die sich z. Zt. noch im Entwurfsstadium befindet (Norm E DIN 10964). Bei diesem Prüfverfahren werden die Geruchs- und Geschmackscharakteristika mit Noten einer Intensitätsskala bewertet. In dieser Arbeit wurde die Skale 0-5 ausgewählt. Aus der Literatur lagen schon einige Erfahrungen über die Eignung dieses Prüfverfahrens vor, die z.B. von TIETZ et al. [1991 I] zur Beurteilung von Majoranaromen herangezogen wurde. Dieses Prüfverfahren stellt relativ hohe Anforderungen und erfordert ausgewählte, sehr gut geschulte und spezialisierte Prüfer [FLIEDNER, WILHELMI 1993].

Neben der Beschreibung der Intensität der einzelnen Aromanoten sollte auch die Bedeutung der einzelnen Noten beurteilt werden. Hierzu wurde ein an die gewichtete Profilanalyse von Majoran nach TIETZ et al. [1991 I] angelehntes Verfahren ausgewählt. Die Intensitätsbenotungen der 10 Prüfer wurden gemittelt, dabei wurde auf Ausreißer geachtet und diese gegebenenfalls eliminiert. Den gemittelten Werten wurden je nach Bedeutung der jeweiligen Aromanote Wichtungsfaktoren vom Testpanel zugeordnet. Positiv gewertete Aromanoten (aromaprägend) bekamen dabei ein positives Vorzeichen und negativ gewertete (Off-Flavor) ein negatives. Damit erfolgte im Gegensatz zu dem Verfahren von TIETZ et al. [1991 I], der die Eindrücke drei Gruppen zuordnete (majoran-typisch, Aroma abrundend, Off-Flavor), eine Zweiteilung. Die Produkte aus Intensitätsnote und Wichtungsfaktor wurden summiert, diese Summe wurde dann als Qualitätswert bezeichnet. Mit diesem Verfahren war es möglich, den Geruch und den Geschmack leichter unter den einzelnen Gewürzen und Aromen zu vergleichen.

Eine Auswahl der sensorisch ermittelten Qualitätswerte für den Geschmack und den Geruch von ASE- und SFE-Aromen neben den entsprechenden Gewürzen sind in Tabelle 4.4-1 und Tabelle 4.4-2 zusammengestellt. Eine nähere Diskussion der einzelnen Gewürze ist den jeweiligen Kapiteln der Gewürzpflanzen zu entnehmen.

Tabelle 4.4-1 Zusammenfassung ausgewählter Qualitätswerte Geschmack

	Gewürz (frisch; ungemahlen)	Gewürz (gemahlen; gerebelt)	SFE (selektiv)	SFE (total)	ASE (Hexan)	ASE (Ethanol)
Pfeffer, schwarz	-	18.8	10.3	9.6	16.4	10.2
Pfeffer, weiß	-	13.8	11.2	7.4	8.9	12.8
Pfeffer, grün	-	18.4	3.5	-	13.8	19.9
Muskatnuß	-	12.5	-	5.6 ¹	14.0	-
Macis	-	5.1	6.4	4.8	-	-
Thymian	-	9.9	1.3	5.7	15.4	-
Basilikum	12.2	12.8	9.4	-	18.8	-
Majoran	11.3	7.1	5.5	3.7	13.1	-
Kubebenpfeffer	-	2.0	5.4	-	-	-

Tabelle 4.4-2 Zusammenfassung ausgewählter Qualitätswerte Geruch

	Gewürz (frisch; ungemahlen)	Gewürz (gemahlen; gerebelt)	SFE (selektiv)	SFE (total)	ASE (Hexan)	ASE (Ethanol)
Pfeffer, schwarz	16.7	9.4	8.6	8.5	14.8	7.1
Pfeffer, weiß	8.3	19.2	7.5	-0.3	6.3	3.4
Pfeffer, grün	11.2	9.8	8.6	-	13.3	9.3
Muskatnuß	14.0	12.8	-	8.2 ²	8.7	-
Macis	1.3	10.6	13.1	5.6	-	-
Thymian	-	15.0	5.8	6.8	10.9	-
Basilikum	15.2	5.9	11.2	-	6.5	-
Majoran	15.7	6.5	10.5	0.9	13.1	-
Kubebenpfeffer	2.7	5.9	4.6	-	-	-

Die ASE- und SFE-Aromen schnitten im Vergleich zu den Gewürzen beim Geruch besser ab als im Geschmack. Bei den hohen Werten der ASE-Aromen muß beachtet werden, daß nicht der komplette Extrakt zur sensorischen Analyse herangezogen wurde, denn es wurden vorher die ausgefallenen Bestandteile dekantiert. Ebenso kann es bei der Entfernung des Lösungsmittels Hexan zu Verlusten an leicht flüchtigen Monoterpenkohlenwasserstoffen gekommen sein, die meist eine terpenige Note und damit einen negativen Aromaeindruck erzeugen. Die höheren Qualitätswerte bei den ASE-Aromen sprechen für diese Annahme, da bei den ASE-Aromen, die mit Ethanol gewonnen wurden, auf eine Abtrennung des Lösungsmittels verzichtet wurde. Hier lagen die Wertungen im Geruch entsprechend niedriger.

¹ Wasserdampfdestillat des Extraktes

² Wasserdampfdestillat des Extraktes

Zusammenfassend betrachtet sind die ASE und die SFE aufgrund ihres weitgehenden Ausschlusses von Sauerstoff und geringen thermischen Belastung gut als Extraktionsmethoden geeignet. Der ASE-Extrakt des Majorans wies die beste sensorische Qualität auf, während das ätherische Öl in seiner Qualität am stärksten abfiel. Der SFE-Extrakt wies die stärkste positive Geschmackswertung auf, die jedoch durch einige negative Noten, wie z. B.: parfümig, wieder abgewertet wurden. Auch bei der Extraktion von Pfeffer, Muskatnuß, Thymian und Basilikum wiesen die ASE- bzw. SFE-Gewürzextrakte hohe Qualitätswerte auf. Die Zersetzung einzelner aromagebender Inhaltsstoffe ist im Vergleich zum Majoran weniger ausgeprägt. Bei Majoran unterliegen die empfindlichen Hauptkomponenten Z-Sabinenhydrat und Z-Sabinenhydratacetat [FISCHER et al. 1988] einem partiellen Ab- bzw. Umbau während der Extraktion, wodurch sich die Zusammensetzung des ätherischen Öls bzw. Extraktes gegenüber dem Ausgangsmaterial ändert. Es steigt vor allem der Gehalt an Terpinen-4-ol bei der Extraktion und besonders bei der Wasserdampfdestillation an, was auch bei ätherischem Teebaumöl festgestellt werden konnte [CORNWELL et al. 1999]. Im Vergleich zu der genuinen Zusammensetzung haben sich die Komponentenspektren der ätherischen Öle und des Oleoreins am stärksten verändert.

4.4.2 Zusammenhang zwischen Analytik und Sensorik

Um eine bessere Zuordnung der gaschromatographisch bestimmten Aromastoffe zu ihrem sensorischen Eindruck zu ermöglichen, bietet sich die Sniffing-GC an. Wie SCHLÜTER [1997] bei der Untersuchung von Karpfenaromen zeigte, lassen sich mit dieser Methode die einzelnen, gaschromatographisch getrennten Substanzen eines Gemisches olfaktorisch beurteilen. Eine Erfassung der Geschmacksnoten ist jedoch nur bei einem gleichzeitig vorliegendem retronasalen Eindruck mit Einschränkungen möglich. Durch Einsatz einer Sniffing-GC-Apparatur [SCHLÜTER 1997] ist es auch eher möglich, die von BELITZ und GROSCH [1987] beschriebenen 'Character Impact Compound' (CIC) der einzelnen Aromen leichter zu finden. Zu den CIC werden die typischen, aromapragenden Aromastoffe gezählt. So wird z.B. bei Muskatnuß das Myristicin, bei Thymian das Thymol, bei Majoran das Z-Sabinenhydrat bzw. mit Einschränkungen das Z-Sabinenhydratacetat und bei Pfeffer das E,E-Piperin als CIC genannt. Die Aromen können jedoch auch durch Spurenkomponenten beeinflusst werden, denn einige Aromastoffe, wie z.B. das schwefelhaltige Methional mit einem in Wasser bestimmten Geruchsschwellenwert von 11 µg/kg [SCHLÜTER 1997], können auch bei einer sehr geringen Konzentration im Aroma entscheiden Einfluß ausüben. D.h. eine analytisch als Hauptkomponente bestimmte Verbindung muß nicht zwangsläufig für das Aroma eine ebenso große Bedeutung haben, während eine mit den vorliegenden analytischen Möglichkeiten nicht erfaßte Substanz für die Aromagestaltung einen entscheidenden Einfluß haben kann. So konnte z.B. beim weißen Pfeffer die ausgeprägte negative Geruchs- und Geschmacksnote Kuhstallnote keinen definierten Verbindungen zugeordnet werden. Bei der Fraktionierung eines SFE-Aromas der Fa. Raps mittels semipräparativer HPLC ließ sich diese Aromanote in der zweiten Fraktion sensorisch feststellen, die auch oxygenierte Monoterpene enthält. Vom geruchlichen Eindruck her dürfte es sich allerdings um eine oder mehrere stickstoff- bzw. schwefelhaltige Verbindungen gehandelt haben.

Die Aromanoten bitter, herb und süß werden meist durch nicht flüchtige Substanzen hervorgerufen, die bei der analytischen Untersuchung der Aromen nicht erfaßt wurden. Eine genauere Analyse dieser Aromastoffe muß daher weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben, da auch sie für die Beurteilung des Geschmackes eine wichtige Bedeutung haben. Die Bitterstoffe in den Krautgewürzen sind teilweise schon bekannt [GERHARDT 1994], doch konnten in dieser Arbeit aus den gleichen Gründen keine Aussagen über deren Extraktionsverhalten gemacht werden. Ebenso waren zum sensorischen Beitrag dieser Substanzen zum Aromaeindruck in dieser Arbeit keine Aussagen möglich. Die Bestimmung der Aromawerte derartiger Verbindungen ist erst nach entsprechender Isolierung der Substanzen möglich, da es zur Zeit noch kein analytisches Verfahren gibt, daß, wie bei der Geruchsbeurteilung mit der Sniffing-GC, eine Beurteilung des Geschmackseindrucks in Kombination mit einer analytischen Trennung ermöglicht.

Als Ergänzung zu den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wäre es sinnvoll, neben den Characteristic Impact Compounds, die durch Sniffing-GC bzw. spezielle Isolierungsmethoden gewonnen und beurteilt werden müßten, auch die sensorischen Eigenschaften der untersuchten Extrakte und ätherischen Öle in realen Lebensmitteln bzw. modellhaften Lebensmittelmatrices, beispielsweise Kartoffelbrei, Pflanzenöl, zu beurteilen. Die in dieser Arbeit verwendeten Riechstreifen sowie wäßrigen Lösungen können deshalb nur als Anhaltspunkte dienen. Wie stark der Einfluß eines Lebensmittels auf sensorische Eindrücke ausfallen kann, ist bei Vergleich der Geruchsschwellenwerte von Aromastoffen in Wasser und Bier gezeigt worden [BELITZ und GROSCH 1987].

4.5 Einsatzmöglichkeiten der untersuchten Aromen

Die Bedeutung der sensorischen und analytischen Ergebnisse ist bezogen auf das Einsatzgebiet sehr unterschiedlich. Beim Einsatz in der Parfümerie, als Parfümierung von Kosmetika, als Raumduft oder zur Parfümierung von Bedarfsgegenständen gelten die aus dem LMBG abgeleiteten Rechtsnormen wie z.B. die Kosmetikverordnung. Im Kosmetikbereich gilt das Erlaubnisrecht mit Verbotsvorbehalt. Somit bedürfen die untersuchten Extrakte und ätherischen Öle keiner speziellen Zulassung, nur die gesundheitliche Unbedenklichkeit muß gewährleistet werden. Allgemein muß zum Schutz der Verbraucher beachtet werden, daß Chemikalien und Naturstoffe ein allergenes Potential besitzen können; ebenso können aufgrund der Gehalte an reizenden Stoffen, wie dem E,E-Piperin in den untersuchten Pfefferextrakten, Irritationen der Haut auftreten [MONTAG 1997].

Eine geschmackliche Bedeutung hat die Aromatisierung von Kosmetika, Bedarfsgegenständen und Parfüm nur bei den Mundkosmetika wie Zahncreme, Lippenstift, Mundwasser oder ähnlichem. Ansonsten ist die geruchliche Qualität der Aromen von entscheidender Bedeutung. Die Qualität des Duftes ist somit entscheidend für den Einsatz. Eine analytische Betrachtung der Aromen ist für den Parfümeur nachrangig, da es in erster Linie auf die sensorische Qualität und den Preis des Rohstoffes ankommt [JELLINEK 1994]. Beispielsweise sind SFE-Aromen teurer als die entsprechenden ätherischen Öle, wie ein Vergleich der Preislisten der Fa. Flavex und Raps mit denen von Herstellern ätherischer Öle ergab.

Der Einsatz von Gewürzextrakten und ätherischen Ölen zur Aromatisierung von Lebensmitteln bedarf höheren Anforderungen [PESCHKE 1997]. Da hier die Stoffe mit verzehrt werden, bedürfen sie, auf mögliche gesundheitliche Gefahren bezogen, einer höheren Qualität als im Bereich der äußerlich angewendeten aromatisierten Kosmetika. Während im Bereich der Kosmetika meist technische Eigenschaften der Aromen im Vordergrund stehen, wie z.B. Klarheit, Löslichkeit, Aussehen, stehen im Lebensmittelbereich die hygienischen Eigenschaften im Vordergrund [GERHARDT 1994]. Erst in zweiter Hinsicht sind technische Erwägungen von Bedeutung. In der Parfümerie können Gewürze aus diesen Gründen nicht direkt verwendet werden. Im Bereich der Lebensmittel besteht jedoch nicht zwingend die Notwendigkeit, auf Gewürzextrakte bzw. ätherische Öle zurückzugreifen. Die hygienischen Probleme bei unbehandelten Gewürzen bzw. technische Probleme bei der industriellen Fertigung von Lebensmitteln haben jedoch den Einsatz von Gewürzaromen und ätherischen Ölen, wie den hier untersuchten, notwendig gemacht. Eine Standardisierung der Fertigung und eine gleichbleibende Qualität der Lebensmittel können bei ausschließlichem Einsatz von unverarbeiteten Gewürzen ungleich schwerer erfolgen [GERHARDT 1994; PESCHKE 1997].

Im Lebensmittelbereich muß man zwischen einzelnen Aromastoffen bzw. Aromen sowie Zusatzstoffen unterscheiden, die dem Verbotsprinzip unter Erlaubnisvorbehalt unterstehen. Für die Aromen gilt die Aromenverordnung, die weniger strenge Regelungen enthält als das Zusatzstoffrecht. Hier werden vor allem nur die Kennzeichnung und die erlaubten Rückstände näher geregelt. Bei der Kennzeichnung ist zu beachten, ob es sich um natürliche, naturidentische oder künstliche Aromastoffe handelt. Die in dieser Arbeit untersuchten Aromen sind bei vollständiger Entfernung der im Endprodukt nicht zugelassenen Lösungsmittel, wie Hexan oder Pentan, als natürliche Aromen einzustufen. Ihr Einsatz in Lebensmitteln ist daher mit der Kennzeichnung „natürliche Aromastoffe“ möglich. Bei einem Einsatz sind die speziellen Grenzwerte für Rückstände sowie die Zusatzstoffregelungen zu beachten. Wichtig ist derzeit noch, daß die rechtlichen Regelungen in der Aromenverordnung sowie die Richtlinien der „Leitsätze für Gewürze und andere würzende Mittel“ neuere Arten von Aromaextrakten, wie die SFE-Aromen, noch nicht erfaßt haben. So ist die überkritische Extraktion von Gewürzen zwar schon seit längerem ein übliches Verfahren, doch eine spezielle gesetzliche Regelung steht bisher aus. Die Lebensmittelbuchkommission nach § 33 LMBG ist daher aufgefordert, entsprechende Leitsätze zu verfassen bzw. die Leitsätze für Gewürze und andere würzende Mittel entsprechend zu ergänzen. Bei Einsatz von Aromaextrakten, wie den in dieser Arbeit untersuchten, ist zu Beachten, daß sie meist in verdünnter Form zum Einsatz kommen [PESCHKE 1997]. Bei der Rückstandsbewertung müßte man daher berücksichtigen, daß es sich bei Aromen nicht um reine Gewürze, sondern um Konzentrate handelt, die in geringer Dosierung zum Einsatz kommen. Eine Rückstandsbetrachtung müßte diese im Vergleich zum Gewürz abweichende Dosierung berücksichtigen. Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Extraktionen können auch Schadstoffe wie Pestizide aus den Gewürzen isoliert werden, so ist z.B. die ASE in den USA schon für einige Extraktionen im Bereich der Rückstandsanalytik amtlich zugelassen worden [DIONEX 1998]. Die möglicherweise entstehenden geringen Überschreitungen der Grenzwerte können umgegangen werden, wenn nicht der unbearbeitete Extrakt, sondern ein verarbeitetes Produkt auf den Markt gebracht wird. Dafür sollte das Aroma z.B. auf Dextrine aufgezogen [PESCHKE 1997] oder in Pflanzenöl gelöst sein, wie bei dem in dieser Arbeit untersuchten Macisoleoresin der Fa. Kaders mit einem 50%igen Anteil an Sojaöl und weiteren Zusatzstoffen.

Des Weiteren besteht ein Unterschied zwischen aromatisierten Lebensmitteln und parfümierten Kosmetika bzw. Bedarfsgegenständen. Während bei einer Parfümierung auf ausgewogene Geruchseigenschaften Wert gelegt wird, tritt bei einer Aromatisierung von Lebensmittel auch der Geschmack in den Vordergrund. Der Duft eines Lebensmittels spielt auch retronasal beim Schmecken eine Rolle [FLIEDNER und WILHELMI 1993], so daß ein positives Geruchsempfinden meist auch einen positiven Geschmack hervorruft. Jedoch können die geruchlich nicht erfaßbaren Geschmacksnoten wie süß, salzig, bitter, sauer, metallisch, adstringierend und scharf oder deren Abarten für ein Aroma entscheidender sein.

Bei den untersuchten Gewürzaromen spielten die Noten salzig, sauer und metallisch keine Rolle. Dagegen waren die Noten scharf beim Pfeffer und bitter beim Thymian erwünscht, während sie bei den anderen Aromen eher negativ bewertet wurden. Bei der Note süß zeigte sich ein uneinheitliches Bild. Bei Pfeffer überwiegt die Bedeutung der Geschmacksnote scharf und deren Abkömmlingen wie z.B. pfeffrig gegenüber dem Geruchsempfinden, so daß die ätherischen Pfefferöle nur als Ergänzung zu Pfefferextrakten eingesetzt werden können, da ihnen die scharf schmeckenden Säureamide fehlen. Hingegen ist es bei Geschmacksfehlern eines Extraktes möglich, statt dessen nur das ätherische Öl des Gewürzes zu nehmen.

Bei Betrachtung der Einsatzmöglichkeiten der untersuchten Extrakte und ätherischen Öle in Lebensmitteln ist auch deren Löslichkeit von Bedeutung. Sämtliche ätherischen Öle und Extrakte sind in Fett löslich bzw. dispergierbar, so daß dem Einsatz in fetthaltigen Lebensmitteln nichts entgegensteht. In fettarmen oder fettfreien Lebensmitteln können solche ätherischen Öle und Extrakte nur mikroverkapselt oder emulgiert eingesetzt werden [PESCHKE 1997]. Gerade bei den untersuchten Pfefferextrakten mit hohem Piperingehalt, SFE-Totalextrakten und Oleoresinen, ist neben einer genauen Dosierung die gleichmäßige Verteilung im Lebensmittel wichtig. Bei ausgeprägten Fehleraromen kann es zu Einschränkungen in den Einsatzmöglichkeiten kommen. Die Aromen mit starker parfümiger Note, wie z.B. das SFE-Aroma von Basilikum der Fa. Flavex, sind nur bedingt für Lebensmittel geeignet. Ebenso sollte der Einsatz von Aromen mit einer ausgeprägten seifigen Note, wie z.B. bei dem untersuchten Oleoresin von Majoran der Fa. Kaders oder dem ätherischen Macisöl der Fa. Wasserfuhr, vermieden werden. Aromen mit der sensorisch festgestellten Note ranzig, wie beim Wasserdampfddestillat von grünem Pfeffer der Fa. Ubena, enthalten meist Verbindungen, die ein Ranzigwerden des Fettes im Lebensmittel katalysieren könnten, daher ist auch hier von ihrem Einsatz abzuraten. Ob die Fehleraromen im endgültigen Lebensmittel maskiert werden und damit ein Einsatz möglich wäre, müßte jeweils einzeln geprüft werden.

Bei Verwendung der untersuchten Gewürze und Aromen in Pharmazeutika sind strengere Regelungen als beim Einsatz im Lebensmittelbereich zu beachten. Da es sich in einem solchen Fall bei den Aromen um Phytopharmaka handeln würde, sind diverse nationale und europäische Regelungen zu beachten [MEIER und LINNENBRINK 1996]. Grundsätzlich unterliegen Arzneimittel dem Zulassungsvorbehalt, d.h. das Inverkehrbringen kann erst nach Zulassung durch das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte in Berlin (BfArM) erfolgen. Bei der Zulassung von Naturstoffextrakten ist neben der genauen botanischen Herkunft auch das Extraktionsverfahren von Bedeutung [MEIER und LINNENBRINK 1996]. Bei Extraktion mit neueren Methoden, wie z.B. der SFE, muß der gewonnene Extrakt neu zugelassen werden, auch wenn entsprechende Lösungsmittelextrakte bzw. ätherische Öle der gleichen Pflanze bereits zugelassen wurden. Inwieweit die untersuchten Aromen für pharmazeutische Zwecke eingesetzt werden können, soll in dieser Arbeit nicht beurteilt werden.

5 Zusammenfassung/Summary

Zusammenfassung

Neben den Gewürzen werden industriell zunehmend ätherische Öle und Extrakte eingesetzt. Deren Vorteil liegt in ihrer reproduzierbaren Qualität und der mikrobiologischen Stabilität. Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Analytik und Sensorik ätherischer Öle und Extrakte von Basilikum, Kubebenpfeffer, Macis, Majoran, Muskatnuß, Thymian sowie schwarzem, weißem und grünem Pfeffer. Es wurden verschiedene Methoden der Aromagewinnung miteinander verglichen. Zu ihnen zählten die Wasserdampfdestillation, die Lösungsmittelextraktion sowie die überkritische Fluid-Extraktion (SFE). Die SFE ist zur Zeit die industriell am besten geeignete Extraktionsmethode für Lebensmittelaromen, da durch Verwendung von überkritischem Kohlendioxid keine Lösungsmittelrückstände zurückbleiben. Ergänzend zu den industriell erzeugten Aromen wurden im Labormaßstab hergestellte Extrakte und ätherische Öle untersucht. Dazu kam als neue Extraktionsmethode die Hochdruckflüssigextraktion (Accelerated Solvent Extraction - ASE) zum Einsatz. Aufgrund des geringen Zeitaufwandes und der schonenden Bedingungen erwies sich die ASE zur Extraktion von Gewürzaromen als besonders gut geeignet.

Die aus Gewürzen gewonnenen Aromen hatten teilweise unterschiedliche Inhaltsstoffgruppen. Sie enthielten neben flüchtigen z.T. auch nicht oder schwer flüchtige Anteile, so daß verschiedene Analysemethoden eingesetzt werden mußten. Die Dünnschichtchromatographie wurde für Voruntersuchungen als Screening-Methode für die Aromen eingesetzt. Die flüchtigen Verbindungen konnten nach einer gaschromatographischen Trennung erfolgreich identifiziert und quantifiziert werden. Die schwerer flüchtigen Säureamide der Pfefferextrakte ließen sich mit einer apolaren, temperaturstabileren Trennphase (DB-1) kapillargaschromatographisch analysieren. Mit polaren Trennkapillaren (DB-Wax, Supelcowax-10) ließen sich die Fettsäuren der Aromen von Muskatnuß und Macis bestimmen. Die gaschromatographische Analyse erwies sich somit als die geeignetste Methode zur Bestimmung der Inhaltsstoffe der untersuchten Aromen.

Zur Analyse von gering bzw. nicht flüchtigen Verbindungen der Gewürze wurde auch die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) eingesetzt, die sich jedoch als weniger effizient bei der Analyse flüchtiger Komponenten erwies. Sie wurde deshalb ausschließlich für die Fraktionierung verwendet. Weitere angewandte analytische Methoden waren die überkritische Fluid-Chromatographie (SFC) und die ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR). Durch apparative Veränderungen bei der SFC-MS-Probeaufgabe wurde eine bessere Abtrennung des Lösungsmittels erreicht und damit eine genauere Identifizierung der einzelnen Komponenten ermöglicht. Diese Methode wurde u.a. bei einem ätherischen Öl und Extrakten von Thymian erfolgreich eingesetzt. Der Vorteil der SFC lag im Bereich der instabilen und nicht bzw. schwer flüchtigen Komponenten, wobei allerdings die Auftrennung niedrig siedender Anteile geringer als bei den GC-Analysen war. Bei der Analyse der Säureamide des Pfeffers erwies sich jedoch SFC-MS im Vergleich zur GC-MS als besser geeignet.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte erfolgreich zur Analyse von lipidhaltigen Aromaextrakten eingesetzt werden. Ein Zusatz von Sojaöl zu einem kommerziellen Extrakt von Macis ließ sich sicher neben den einzelnen Komponenten des ätherischen Öls in einem Analysengang bestimmen.

Die sensorische Beurteilung der Qualität der Gewürze, der ätherischen Öle und der Extrakte erfolgte durch ein speziell geschultes Testpanel. Mit Profilprüfungen wurde jeweils der Geruch und der Geschmack beurteilt. Die Aromanoten wurden in positive und negative Begriffe mit unterschiedlicher Wichtung aufgeteilt. Aus den einzelnen Noten ergab sich dann ein Qualitätswert.

Es konnten deutliche Qualitätsunterschiede unter den diversen Aromen der Gewürze festgestellt werden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Aromaeindruck ließ sich besonders bei den Aromen der Kräuter feststellen. Bei Majoran fiel ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an *Z*-Sabinenhydrat und der Aromanote majoran-würzig auf. Die ätherischen Öle und Aromen mit einem niedrigen Gehalt an dieser Komponente zeigten ein untypisches Aroma. Bei Basilikum wurden die Hauptkomponenten Linalool, Methylchavicol und Eugenol eindeutig sensorisch identifiziert. Eugenol wurde als negativ beurteilt und führte zur Abwertung bei der Qualität. In Thymian ließ sich ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Thymol und der positiv gewerteten Aromanote thymian-würzig feststellen. Generell zeigten die durch ASE gewonnenen Aromen hohe Qualitätswerte, so daß diese Methode eine mögliche Alternative zur industriellen Aromagewinnung mit überkritischem Kohlendioxid (SFE) darstellt.

Summary

Spice extracts and essential oils have an increasing importance in industry. They represent an alternative to spices. Industrial flavours are micro-biologically stable and have a consistent quality. This work is a contribution to the analysis and the sensory of essential oils and extracts of basil, marjoram, mace, nutmeg, and thyme, as well as black, white, green and cubeb pepper. Different methods of the extraction of flavours were compared to each other. Hydro-distillation, solvent extraction and supercritical fluid extraction (SFE) were used. In industry the highest quality of food flavours is obtained by supercritical fluid extraction using carbon dioxide (SFE), since solvent residues remaining in the final product. In addition to industrial essential oils and extracts prepared in laboratory scale have been investigated. As a new method the high pressure liquid extraction (Accelerated Solvent Extraction - ASE) was used for the preparation of aroma extracts. Due to the speed and the gentle conditions, the ASE proved to be a particularly well suitable method of extraction of spice flavours.

The obtained flavours from spices partially exhibited different compositions. In addition to volatile components, sometimes non or low volatile components were presented. To analyse this complex mixture, different analytically methods had to be used. Thin layer chromatography (TLC) was only used as a screening method. The best method to analyse the volatile components of flavours was gas chromatography. The low volatile amides of the pepper extracts had to be analysed on a non-polar stationary phase with high temperature stability (DB-1). The fatty acids of the flavours of nutmeg and mace were separated on a polar phase (DB-Wax, Supelcowax-10). In summary gas chromatography proved to be the most suitable method for the qualitative and quantitative analysis of the investigated flavours.

For the analysis of low or non-volatile components of the spices the high performance liquid chromatography (HPLC) was used. However, this method was less efficient in the analysis of the volatile components. Therefore this method was only used for pre-separation of the flavours. Further applied analytically methods were the supercritical fluid chromatography (SFC) and the carbon-13 nuclear resonance spectroscopy (carbon-13 NMR). Due to instrumental improvements of the injector of a SFC-MS device, a better separation of the solvent was obtained, resulting in an improved identification of individual constituents. This method was used successfully, among others, for the essential oils and extracts of thyme. SFC proved to be advantageous in the field of unstable or low volatile components, however, separation efficiency was significantly lower for highly volatile components when compared with GC. In contrary, for the analysis of the amides of the pepper SFC-MS yielded better results in comparison to GC-MS.

The carbon-13 NMR spectroscopy was successfully used for the analysis of flavour extracts containing lipids. An addition of soy oil to a commercial extract of mace could be determined unequivocally together with the individual volatile constituent in one analytically run.

The sensory determination of the quality of the spices, the essential oils and the extracts were performed by a specially trained test panel. The smell and the taste were judged by profile tests. The flavour notes were grouped into positive and negative definitions with various strengths. From the single notes a quality value was formed.

Significant quality differences could be observed among the various flavours of the spices. A correlation between the chemical composition and the flavour impression was formed particularly in the flavours of the herbs. Investigation of marjoram exhibited a correlation between the content of Z-sabinene hydrate and the flavour note marjoram-like. The essential oils and flavours with a low content of this component showed a non-typical flavour. In basil the main constituents linalol, methylchavicol and eugenol were identified sensorially important. Eugenol was judged negatively yielding a reduced quality value. Furthermore, a correlation was found between the content of thymol and the positively judged flavour note thyme-like in thyme.

Finally, the flavours obtained by ASE exhibited high values of quality, therefore, this method represents a possible alternative to the industrial flavour extraction using supercritical carbon dioxide (SFE).

6 Material und Methoden

6.1 Untersuchungsmaterial

Bei der Auswahl des Untersuchungsmaterials wurde Wert auf handelsübliche Proben gelegt, die in der Industrie eingesetzt oder an den Verbraucher direkt verkauft werden. Dieses wurde im Handel käuflich erworben bzw. von den entsprechenden Firmen als Muster bereitgestellt. Von den erworbenen Kräutern und Gewürzen wurden unter Standardbedingungen eigene Extrakte bzw. Wasserdampfdestillate hergestellt. Das eingesetzte Untersuchungsmaterial ist in Tabelle 6.1-1 bis 6.1-3 zusammengefasst worden. Im Feld Bemerkung sind zusätzliche Angaben der Hersteller vermerkt.

Tabelle 6.1-1 Untersuchte ätherische Handelsöle

Handelsbezeichnung	Firma / Firmensitz	Charge	Bemerkungen / Herkunft
Basilikumöl	Spinnrad, Gelsenkirchen	308098	Herkunft Comoren
Basilikumöl	Kaders, Hamburg	950790	Typ Eugenol
Basilikumöl	Kaders, Hamburg	950308	Typ Linalool
Basilikumöl	Kaders, Hamburg	950306	Typ Methylchavicol
Macisöl	Regenbogen, Frankfurt	-	Herkunft Sri Lanka
Majoranöl	Frey + Lau, Norderstedt/Hamburg	03/94	-
Majoranöl	Regenbogen, Frankfurt	-	Herkunft Spanien
Muskatnußöl	Frey + Lau, Norderstedt/Hamburg	03/94	-
Oleum Macidis rectific.	Wasserfuhr, Bonn	32719.02604	DAB 6 (Macisöl)
Pfefferöl	Frey + Lau, Norderstedt/Hamburg	03/94	-
Thymianöl	Regenbogen, Frankfurt	-	Herkunft Spanien
Thymianöl	Spinnrad, Gelsenkirchen	308047	Herkunft Spanien; (<i>Thymus zygis</i>)
Thymianöl	AOC, Gelsenkirchen	307271	Typ Geraniol; Herkunft Frankreich
Thymianöl	AOC, Gelsenkirchen	309941	Typ Linalool; Herkunft Frankreich
Thymianöl	AOC, Gelsenkirchen	307002	Typ Thymol; Herkunft Frankreich
Thymianöl	AOC, Gelsenkirchen	310630	Herkunft Marokko; (<i>Thymus satureioides</i>)

Tabelle 6.1-2 Untersuchte Handelsextrakte

Handelsbezeichnung	Firma / Firmensitz	Charge	Bemerkungen / Herkunft
HD-Macisextrakt	Raps, Kulmbach	36010	CO ₂ , ÄÖ 30 mL/100g
HD-Majoranextrakt	Raps, Kulmbach	36012	CO ₂ , ÄÖ 13 mL/100g; Herkunft Deutschland
HD-Muskatnußextrakt	Raps, Kulmbach	36051	CO ₂ , ÄÖ 15 mL/100g
HD-Pfefferaromaöl, schwarz	Raps, Kulmbach	36015	CO ₂ , ÄÖ 80 mL/100g; Herkunft Sri Lanka, Vietnam
HD-Pfefferaromaöl, weiß	Raps, Kulmbach	36018	CO ₂ , ÄÖ 90 mL/100g; Herkunft Indonesien
HD-Pfefferextrakt, schwarz	Raps, Kulmbach	36016	40/10; CO ₂ , ÄÖ 10 mL/100g; Herkunft Sri Lanka, Vietnam
HD-Pfefferextrakt, weiß	Raps, Kulmbach	36019	40/10, CO ₂ , ÄÖ 10 mL/100g; Herkunft Indonesien
Oleoresin Macis	Kaders, Hamburg	960881	-
Oleoresin Majoran	Kaders, Hamburg	960879	-
Oleoresin Muskatnuß	Kaders, Hamburg	960882	-
Oleoresin Pfeffer, schwarz	Kaders, Hamburg	960883	-
Oleoresin Pfeffer, weiß	Kaders, Hamburg	960888	-
Oleoresin Thymian	Kaders, Hamburg	960880	-
Oleum Nucistae	Caesar & Loretz, Hilden	16742083	DAB 6 (Muskatbutter)
Selektivextrakt Basilikum	Flavex, Rehlingen	65911	CO ₂ , Ausbeute 0,52%; Herkunft Ägypten
Selektivextrakt Macis	Kaders, Hamburg	8863	-
Selektivextrakt Macis	Flavex, Rehlingen	04942	CO ₂ , Ausbeute 11%; Herkunft Westindien
Selektivextrakt Majoran	Flavex, Rehlingen	43942	CO ₂ , Ausbeute 1,8%; Herkunft Tunesien
Selektivextrakt Thymian	Flavex, Rehlingen	57391	CO ₂ ; Herkunft Spanien
Totalextrakt Thymian	Flavex, Rehlingen	92922	CO ₂ ; Herkunft Spanien

Tabelle 6.1-3 Untersuchte Gewürze

Handelsbezeichnung	Firma / Firmensitz	Charge	Bemerkungen / Herkunft
Basilikum	Wochenmarkt, Hamburg	Mai 1996	frische Ware; Herkunft Dänemark
Basilikum	Ubena, Bremen	JDDCFAC	gerebelt
Fructus Cubebae tot.	Caesar & Loretz, Hilden	30529034	DAB 6 (Kubebenpfeffer)
Macis tot.	Caesar & Loretz, Hilden	21563493	EB 6
Majoran	Wochenmarkt, Hamburg	-	Auspflanzung 5.95, Ernte 9.95, Lagerung -18°C, Hamburg
Majoran	Wochenmarkt, Hamburg	Mai 1996	frische Ware
Majoran	Fuchs, Dissen	D6011	gerebelt
Majoran	Ubena, Bremen	JD6LCAC	gerebelt
Majoran	Wagner Gewürze, Schwäb. Gmünd	-	gerebelt
Muskatnuß	Ubena, Bremen	JDMCFBG	ganz
Muskatnuß	Fuchs, Dissen	C5305	gemahlen
Muskatnuß	Ubena, Bremen	JDPFDBC	gemahlen
Pfeffer, grün,	Ubena, Bremen	JDXGEAZ	ganz
Pfeffer, grün	Wagner Gewürze, Schwäb. Gmünd	-	gefriergetrocknet
Pfeffer, schwarz	Fuchs, Dissen	C6073	ganz
Pfeffer, schwarz	Wagner Gewürze, Schwäb. Gmünd	-	gemahlen
Pfeffer, schwarz	Wochenmarkt, Hamburg	Mai 1994	ganz
Pfeffer, weiß	Fuchs, Dissen	A6031	ganz
Pfeffer, weiß	Wagner Gewürze, Schwäb. Gmünd	-	gemahlen
Thymian	Wochenmarkt, Hamburg	Mai 1996	frische Ware
Thymian	Fuchs, Dissen	D5338	gerebelt
Thymian	Ubena, Bremen	JDECFBC	gerebelt

6.2 Extraktionsmethoden

6.2.1 Wasserdampfdestillation (WD)

Zur Gewinnung des Wasserdampfdestillates wurde das Untersuchungsmaterial in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten 2-L-Rundkolben in einer nach SPRECHER [1963] modifizierten Karlsruher Apparatur einer 6stündigen Destillation unterzogen. Die organischen Inhaltsstoffe des Wasserdampfdestillates wurden in 1 mL vorgelegtem Pentan aufgefangen. Nach Ablassen der Pentanlösung wurde die Apparatur zweimal mit jeweils 1 mL Pentan gespült. Die vereinigten Lösungen mit dem darin gelösten ätherischen Öl wurden entweder direkt analysiert oder auf die für die Analyse erforderliche Konzentration (z.B. 10% für die Gaschromatographie) durch Einengen bzw. Verdünnen gebracht und bei 6°C im Kühlschrank gelagert.

6.2.2 Lösungsmittlextraktion

Die Lösungsmittlextraktion wurde in einer Soxhlet-Apparatur unter den in Tabelle 6.2-1 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Der Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 40°C unter vermindertem Druck auf die für die Analyse erforderliche Konzentration (z.B. 10%) eingengt und bei 6°C im Kühlschrank gelagert.

Tabelle 6.2-1 Extraktionsbedingungen der Lösungsmittlextraktion

Einwaage	20 g
Kolbengröße	250 mL Kolben
Lösungsmittel	150 mL Pentan oder 150 mL Ethanol
Extraktionszeit	6 Stunden

6.2.3 Mikrowellenextraktion

Nach den Angaben von JEAN et al. [1992] wurde von Majoran eine Lösungsmittlextraktion unter Zuhilfenahme eines Mikrowellengerätes (Moulinex Quickchef 650 W) unter den in Tabelle 6.2-2 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Der Extrakt wurde filtriert, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 40°C unter vermindertem Druck auf ca. 10% eingengt und bei 6°C im Kühlschrank gelagert.

Tabelle 6.2-2 Extraktionsbedingungen der Mikrowellenextraktion

Einwaage	50 g
Extraktionsgefäß	800 mL Becherglas
Lösungsmittel	200 mL Pentan
Leistung	650 Watt
Extraktionszeit	60 sec

6.2.4 Hochdruck-Lösungsmittlextraktion (ASE)

Die Hochdruckextraktion wurde unter den in Tabelle 6.2-3 zusammengefaßten Extraktionsbedingungen mit einer Dionex ASE™-200-Apparatur durchgeführt. Die gewonnenen Extrakte hatten nur teilweise eine für die Analytik ausreichende Konzentration. Es wurden durch Entfernen des Lösungsmittels konzentriertere Extrakte gewonnen. Die ethanolschen Pfefferextrakte konnten direkt für die sensorischen Prüfungen eingesetzt werden, während die Hexanextrakte vor den Prüfungen von ihrem Lösungsmittel komplett befreit werden mußten.

Tabelle 6.2-3 Extraktionsbedingungen der ASE

Extraktionszelle	33 mL (22 mL ¹)
Extraktionsmittel	Hexan (Ethanol ²)
Extraktionstemperatur	100°C
Extraktionsdruck	140 bar (14 MPa)
Aufheizphase	5 min
Statische Extraktionsphase	5 min
Statische Zyklen	1
Spülung (Extraktionsmittel)	ca. 20 mL (60%)
Spülung (Stickstoff)	200 s
Auffanggefäß	60 mL

6.2.5 Überkritische Fluid Extraktion (SFE)

Die Überkritische Fluid Extraktion wurde unter den in Tabelle 6.2-4 angegebenen Extraktionsbedingungen mit einer Suprex PrepMaster®-Apparatur durchgeführt. Die gewonnenen Extrakte wurden durch Einengen auf die zur Analyse notwendige Konzentration gebracht. Für die sensorischen Prüfungen mußten sie zuvor von ihrem Lösungsmittelanteilen befreit werden

Tabelle 6.2-4 Extraktionsbedingungen der SFE

Extraktionszelle	1 mL
Extraktionsmittel	Kohlendioxid
Extraktionstemperatur	80°C
Extraktionsdruck	400 bar (40 MPa)
Statische Extraktionsphase	10 min
Dynamische Extraktionsphase	20 min
Flußrate	2 mL/min
Restriktor	70°C
Trap (Sammlung)	-10°C
Trap (Desorption)	50°C
Desorptionslösungsmittel	1.5 mL Dichlormethan

¹ bei Muskatnuß, gemahlen

² bei Pfefferproben zusätzlich

6.3 Analytische Methoden

6.3.1 Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten unter standardisierten Bedingungen mit einem Varian 3700-Gaschromatographen (Tabelle 6.3-1). Es wurden zwei polare sowie eine unpolare Trennkapillare eingesetzt. Die entsprechenden GC-Trennparameter sind in Tabelle 6.3-2 aufgeführt.

Tabelle 6.3-1 GC-System

Injektorsystem	Splitinjektor
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Integrator	HP 3396A, Speicherung auf externem Computer
Computerprogramme	HP Peak96; HP Chemstation-Auswertesoftware

Tabelle 6.3-2 GC-Trennparameter

	DB-Wax	Supelcowax-10	DB-1
Hersteller	J & W Scientific	Supelco	J & W Scientific
Trennphase	Polyethylenglykol	Polyethylenglykol	Polydimethylsiloxan
Säulenlänge	30 m	30 m	30 m
Innendurchmesser	0.25 mm	0.25 mm	0.25 mm
Filmdicke	0.25 µm	0.25 µm	0.25 µm
Trägergas	1 mL/min N ₂	1 mL/min N ₂	1 mL/min N ₂
Splitverhältnis	1:15	1:15	1:15
Injektor	220°C	260°C	250°C
Detektor	220°C	260°C	350°C
Temperaturprogramm	45°C bis 220°C, 3°C/min, 220°C isotherm	45°C bis 260°C, 3°C/min, 260°C isotherm	60°C bis 350°C, 3°C/min, 350°C isotherm

Zur Quantifizierung mußten die vom Integrator automatisch erzeugten Daten korrigiert werden, da teilweise bei der Integration die Grundlinie falsch gesetzt wurde. Die Korrektur erfolgte nach Export aus dem zur Speicherung verwendeten Programm HP Peak96 mit dem Programm HP Chemstation. Die Weiterverarbeitung der Integrationsergebnisse wurde daraufhin in dem Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft Excel durchgeführt.

Die Anteile der Einzelkomponenten wurden als unkorrigierte Flächenprozentage angegeben. Ihre Identifizierung erfolgte mittels Referenzsubstanzen, Retentionsindices¹ und GC-MS.

¹ Für die Berechnung der Retentionsindices dienten homologe Reihen von n-Alkanen.

6.3.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten der ätherischen Öle und Extrakte erfolgte mittels GC-MS-Analysen. Zum Einsatz kamen die in Tabelle 6.3-3 aufgeführten Trennkapillaren. Die Kapillare mit der polaren Phase Polyethylenglykol diente als Vergleich zu den in der Gaschromatographie verwendeten DB-Wax- und Supelcowax-10-Kapillaren. Des weiteren wurde eine CP Sil 5-Kapillare mit unpolarer Polydimethylsiloxan-Phase eingesetzt. Sie entsprach in ihren Trenneigenschaften der in der Gaschromatographie eingesetzten DB-1-Kapillare. Die jeweils verwendeten GC-MS-Systeme sind Tabelle 6.3-3 zu entnehmen. Die zugehörigen GC-MS-Trennparameter sind in Tabelle 6.3-4 aufgeführt.

Tabelle 6.3-3 GC-MS-Systeme

	für DB-Wax	für CP Sil 5
Chromatograph	HP GC 5890A Serie II	HP GC 5890A Serie II
Injektorsystem	Splitinjektor	Splitinjektor
Detektionssystem	HP MSD 5970 B	VG Analytical 70s
Elektronenstoßionisation	70 eV	70 eV
Datenstation	HP-UX Serie 9000 Modell 340	VG Analytical 250S

Tabelle 6.3-4 GC-MS-Trennparameter

	DB-Wax	CP Sil 5 B
Hersteller	J & W Scientific	Chrompack
Trennphase	Polyethylenglykol	Polydimethylsiloxan
Säulenlänge	60 m	25 m
Innendurchmesser	0.25 mm	0.25 mm
Filmdicke	0.25 µm	0.25 µm
Trägergas	0.9 mL/min He	1 mL/min He
Splitverhältnis	1:16	1:15
Injektor	220°C	200°C
Transferline	220°C	230°C
Temperaturprogramm	45°C bis 220°C, 3°C/min, 220°C isotherm	80°C bis 270°C, 10°C/min, 270°C isotherm bzw. 80°C bis 270°C, 10°C/min, 280°C isotherm ¹

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Vergleich der erhaltenen Massenspektren und Retentionszeiten mit denen von Referenzsubstanzen. Darüber hinaus wurden Literaturdaten über Massenspektren und Retentionsindices ergänzend zur Identifizierung herangezogen.

¹ nur bei Pfefferextrakten zur Erfassung der Säureamide

6.3.3 Überkritische Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie (SFC-MS)

Die Untersuchungen der ätherischen Öle und Extrakte mit einer überkritischen Fluid Chromatographie-Massenspektrometrie erfolgte mit dem in Tabelle 6.3-5 beschriebenen SFC-MS-System. Die eingesetzten SFC-Trennkapillaren bzw. -parameter sind in Tabelle 6.3-6 zusammengefaßt. Die Proben wurden jeweils mit einer Probenschleife direkt injiziert.

Tabelle 6.3-5 SFC-MS-System

Chromatograph	Dionex SFC Serie 600
Injektorsystem	pneumatisch kontrolliertes Rheodyne 7256 (VICI)
Probenschleife	0.2 µl
Interface	beheizbares SFC-MS-Interface (Mplus)
Restriktor	SFC-MS-Frit-Restriktor (Dionex)
Massenspektrometer	Finnigan 4500 Quadrupol MS mit 70 eV

Tabelle 6.3-6 SFC-MS-Trennparameter

	SB-Biphenyl-30	SB-Methyl-100
Hersteller	Dionex	Dionex
Trennphase	30% Biphenyl, 70% Methyl	100% Methyl
Säulenlänge	10 m	10 m
Innendurchmesser	50 µm	50 µm
Filmdicke	0.25 µm	0.25 µm
Mobile Phase	SFC/SFE-grade Kohlendioxid	SFC/SFE-grade Kohlendioxid
Ofen	70°C isotherm	100°C isotherm
Transferline	70°C	100°C
Restriktor	250°C	225°C
Injektionszeit	0.1 sec bei reinem Extrakt 1 sec bei 10%ig in Hexan	0.1 sec bei reinem Extrakt 1 sec bei 10%ig in Hexan
Vorsäule	-	4.40 m unbeschichtet und deaktivierte Vorsäule, 50 µm Innendurchmesser (BGB-Analytik): 40 cm bei RT (unterkritisch) + 4 m bei 100°C (überkritisch)
Druckprogramm	100 bar 1 min isobar; 10 bar/min bis 200 bar; 200 bar 2 min isobar; 20 bar/min bis 450 bar; 450 bar 5 min isobar	80 bar 1 min isobar; 3 bar/min bis 150 bar; 20 bar/min bis 200 bar; 200 bar 10 min isobar

6.3.4 Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR)

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit einem amx-400- bzw. drx-500-Kernresonanzspektroskop der Fa. Bruker unter den in Tabelle 6.3-7 beschriebenen Bedingungen. Von den Extrakten und ätherischen Ölen wurden ihrer Lös-

lichkeit entsprechend möglichst konzentrierte klare Lösungen mit den verwendeten deuterierten Lösungsmitteln hergestellt (20-80 Gew%). Zur Messung der Referenzsubstanzen wurden jeweils ca. 20 mg in 800 μL CDCl_3 bzw. C_6D_6 eingesetzt.

Tabelle 6.3-7 Meßbedingungen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Lösungsmittel	CDCl_3 , C_6D_6
Proberöhrchen	5 mm \varnothing 178 mm Länge
Auswertung	Win-NMR-Software (Bruker)

6.3.5 Dünnschichtchromatographie (DC)

Die dünnschichtchromatographischen Trennungen erfolgten unter den in Tabelle 6.3-8 zusammengestellten Bedingungen auf 10×10 bzw. 5×5 cm-DC-Fertigplatten.

Tabelle 6.3-8 Parameter der Dünnschichtchromatographie

Format	10×10 cm	5×5 cm
Hersteller	Merck	Merck
Sorbens	Kieselgel 60 F ₂₅₄	Kieselgel 60 F ₂₅₄
Schichtdicke	0.25 mm	0.25 mm
Auftragsmenge	2 μL 10%ige Lösung	1 μL 10%ige Lösung
Trennflüssigkeit	Hexan/Diethylether (8/2 v/v)	Hexan/Diethylether (8/2 v/v)
Trennstrecke	8 cm	3.5 cm
Kammer	Doppeltrogkammer (Camag)	H-Trennkammer (Desaga)
Detektion I	Fluoreszenzminderung bei 254 nm	Fluoreszenzminderung bei 254 nm
Detektion II	Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz ¹	Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz

6.3.6 Trockensäulen-Chromatographie (TSC)

Zur Fraktionierung der ätherischen Öle und Extrakte wurde eine modifizierte Trockensäulen-Chromatographie nach KUBECZKA [1973] eingesetzt. Das in dieser Methode verwendete Benzol wurde durch ein Pentan/Diethylether-Gemisch ersetzt. Die genauen Bedingungen für die Fraktionierungen sind in Tabelle 6.3-9 zusammengestellt. Es wurde jeweils 1 mL einer 10%igen Lösung fraktioniert. Die Lösungen wurde anschließend unter vermindertem Druck und Stickstoff als Schutzgas bei 40°C eingengt.

¹ Platte besprühen mit Reagenz (9 Teile 0.2% Vanillin in Methanol + 1 Teil 50%ige Schwefelsäure in Methanol (v/v)), dann 3minütiges Erhitzen bei 120°C . Detektion durch Farbbildung.

Tabelle 6.3-9 Parameter der Trockensäulen-Chromatographie

	Trennung in 2 Fraktionen	Trennung in 5 Fraktionen
Trennsäule	Glasrohr, verschlossen mit abnehmbarer Fritte	Glasrohr, verschlossen mit abnehmbarer Fritte
InnenØ	1.5 cm	3 cm
Sorbens	Kieselgel ICN Silica TSC 60A	Kieselgel ICN Silica TSC 60A
Füllhöhe	10 cm	10 cm
Fraktion 1	Spülung mit 50 mL Pentan	Spülung mit 150 mL Pentan
Fraktion 2	Spülung mit 40 mL Pentan/ Diethylether (8/2 v/v)	Spülung mit 65 mL Pentan/ Diethylether (8/2 v/v)
Fraktion 3	-	unterste 4 cm der Säulenfüllung: 40 mL Pentan/Diethylether (8/2 v/v) ¹
Fraktion 4	-	mittlere 3 cm der Säulenfüllung: 40 mL Pentan/Diethylether (8/2 v/v) ¹
Fraktion 5	-	oberste 3 cm der Säulenfüllung: 40 mL Pentan/Diethylether (1/1 v/v) ¹

6.3.7 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) wurde unter den in Tabelle 6.3-10 genannten Bedingungen mit 2 parallel geschalteten UV-Detektoren bei unterschiedlicher Wellenlänge durchgeführt. Die HPLC-Fraktionen wurden vor der weiteren Aufarbeitung sensorisch beurteilt. Unter Zusatz von 40 mL Wasser wurden die einzelnen Fraktionen zweimal mit jeweils 20 mL Pentan ausgeschüttelt, die Pentanphasen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck unter Stickstoff als Schutzgas bei 40°C bis auf 1 mL eingengt. Zur weiteren gaschromatographischen Analyse wurde eine polare Kapillarsäule (DB-Wax) unter den in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Bedingungen eingesetzt.

Tabelle 6.3-10 Parameter der HPLC

Konzentration der Proben	20% in Methanol
Probenschleife	500 µL
HPLC-Pumpe	Merck-Hitachi L-6000 Pump
HPLC-Säule	Merck LiChrospher RP18, 5 µm, 250 mm × 10 mm
Fließmittel	Methanol/Wasser 92/8 (v/v); 4.0 mL/min
HPLC-Detektoren	2 × Merck-Hitachi 655 A Variable Wavelength UV Monitor
Wellenlängen	215 nm und 254 nm
Schreiber	2 × Goerz Electro Potentiometerschreiber Servogor 5 b
Fraktionssammler	LKB 2070 Ultrarac® II
Fraktionierungsrate	alle 1.3 min, Sammlung von 2 Durchgängen ca. 10 mL

¹ Es wurde die ausgeschabte Säulenfüllung in 20 mL Lösungsmittelgemisch suspendiert und wurde dann mit Wasser bis zur Sättigung des Kieselgels versetzt. Das organische Lösungsmittelgemisch wurde abdekantiert. Das Kieselgel wurde darauf hin zweimal mit jeweils 10 mL Lösungsmittelgemisch nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden vereinigt und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet.

6.4 Sensorische Methoden

6.4.1 Schulung zu Prüfern (DIN 10950)

Im Rahmen der frei angebotenen sensorischen Lehrveranstaltung "Lebensmittelsensorik" im Institut für Pharmazie der Universität Hamburg wurden Studenten und Doktoranden der Lebensmittelchemie und der Pharmazie zu Prüfern ausgebildet. Prüfer sind gemäß Norm DIN 10950, Teil 2, 5.12 in der gültigen Fassung - Januar 1993 - Prüfpersonen, die durch ihre Qualifikation und ihren Einsatz bei der Prüfung charakterisiert werden und zur sachverständigen Planung, Durchführung und Auswertung der Ergebnisse lebensmittelsensorischer Prüfungen befähigt sind. In dieser Veranstaltung wurden die in die Lebensmittelsensorik theoretisch eingeführt sowie allgemeine und produktbezogene Prüfverfahren in der Praxis geübt. Im Anhang zeigt Tabelle 7.3-1 eine Übersicht über den Lehrstoff der Lehrveranstaltung „Lebensmittelsensorik“. Diese Schulung wurde innerhalb einer Woche ganztägig durchgeführt. Die erbrachten Leistungen in Theorie und Praxis sowie einer Klausur und einem Fachpraktischen Versuch mit Protokoll und Prüfbericht wurden bescheinigt.

Von diesen ausgebildeten Prüfern wurden zehn geeignete Personen ausgewählt und der Wissensstand über Gewürze durch eine Produktschulung verbessert und angeglichen. Spezielle für die Gewürze wichtige Standardsubstanzen wurden praktisch geschult (DIN 10959, DIN 10961 (1/2)).

6.4.2 Einfach beschreibende Prüfung (DIN 10964)

Die Einfach beschreibende Prüfung (DIN 10964) diente der Begriffsfindung für die Aromabeschreibung der Gewürze und Gewürzextrakte sowie der Schulung der Prüfergruppe (Testpanel) auf die zu untersuchenden Proben. Es wurden die positiven und negativen Beschreibungen für den Geruch und den Geschmack von einer Auswahl von Gewürzen und Extrakten in Einzel- und Gruppenarbeit bestimmt und zusammengefaßt. Ein Formblatt ist im Anhang in Abbildung 7.3-1 dargestellt.

6.4.3 Profilprüfung (E DIN 10967-1)

Die endgültige sensorische Beurteilung der Proben erfolgte mittels einer Profilprüfung (Norm E DIN 10967-1; FLIEDNER; WILHELMI 1993). Die mittels Einfach beschreibender Prüfung erhaltenen Geruchs- und Geschmacksbeschreibungen wurden in die Formblätter (Anhang Abbildung 7.3-2 und Abbildung 7.3-3) übernommen und durch zusätzliche Eindrücke während der praktischen Prüfung ergänzt. Die Prüfungen erfolgten regelmäßig jede Woche innerhalb von zwei Stunden. Es wurden jeweils bis zu 19 Proben verkostet bzw. abgerochen.

Der Geschmack und Geruch der verschiedenen Gewürze und Gewürzextrakte wurden mittels Profilprüfung mit einer Skale von 0-5 in ihrer Intensität beurteilt, wobei die Skale von 0 = nicht erkennbar bis 5 = stark ausgeprägt reichte. Die Skalenwerte wurden von der Prüfergruppe gemeinsam in positive und negative Eindrücke eingeteilt und gewichtet. Aus der Wichtung ergaben sich bei positiven Eindrücken Faktoren von +1 bis +4 und bei negativen Eindrücken Faktoren von -1 bis -2, wobei die Summe aller Faktoren 0 ergeben mußte. Aus den gewichteten Skalenwerten summierte sich der Qualitätswert:

$$Q = \sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^n S k_i \times W_i \right)_j$$

$S k_i$ = Skalenwerte pro Aromaeindruck

W_i = Wichtung des Aromaeindruckes

n = Anzahl der Prüfer

m = Anzahl der Aromaeindrücke

Q = Qualitätswert

Zubereitung der Proben

Geruch:

- Die frischen und getrockneten Gewürze wurden direkt abgerochen.
- Ätherische Öle und Extrakte wurden in unvergälltem Ethanol 10%ig gelöst und auf Riechstreifen übertragen.

Geschmack:

Die Gewürze und Extrakte wurden in 0.1%iger NaCl-Lösung in folgenden Konzentrationen angesetzt.

- | | |
|---|-----------|
| • gerebelte Kräuter: | 4000 mg/L |
| • gemahlene Muskatnuß und Macis: | 2000 mg/L |
| • gemahlener grüner, schwarzer und weißer Pfeffer sowie Kubebenpfeffer: | 1200 mg/L |
| • ASE der Kräuter: | 500 mg/L |
| • SFE-Aromaextrakte und SFE-Aromaöle der Kräuter: | 400 mg/L |
| • Extrakte der Kräuter: | 400 mg/L |
| • SFE-Aromaextrakte und SFE-Aromaöle der Muskatnuß und der Macis: | 200 mg/L |
| • SFE-Aromaextrakte des grünen, schwarzen und weißen Pfeffers: | 200 mg/L |
| • Extrakte der Muskatnuß und der Macis: | 200 mg/L |
| • Extrakte des grünen, schwarzen und weißen Pfeffers: | 200 mg/L |
| • ASE der Muskatnuß: | 125 mg/L |
| • SFE-Aromaöle des schwarzen und weißen Pfeffers: | 100 mg/L |
| • ASE des grünen, schwarzen und weißen Pfeffers: | 100 mg/L |
| • ätherische Öle: | 100 mg/L |

6.5 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge für im Rahmen der Arbeit verwendete Gefahrstoffe

Gefahrstoff CAS-Nummer	Gefahrenmerkmal	R-Satz	S-Satz
Aceton 67-64-1	leichtentzündlich	11	(2)-9-16-23-33
Acetonitril 75-05-8	leichtentzündlich	11-23/24/25	(1/2)-16-27-45
Ammoniaklösung 10% 1336-21-6	ätzend	34-37	(1/2)-7-26-45
Benzol-d ₆ 1076-43-3	Krebserzeugend Kategorie 1, giftig	45-11-48/23/ 24/25-51/53	53-45-61
Chloroform 67-66-3	gesundheitsschädlich, reizend, krebserzeugend Kategorie 3	22-38-40- 48/20/22	(2)-36/37
Chloroform-d 865-49-6	gesundheitsschädlich, reizend, krebserzeugend Kategorie 3	22-38-40- 48/20/22	(2)-36/37
Dichlormethan 75-09-2	gesundheitsschädlich, krebser- zeugend Kategorie 3	40	(2)-23-24/25- 36/37
Diethylether 60-29-7	hochentzündlich	12-19	(2)-9-16-29-33
Essigsäure 99% 64-19-7	entzündlich, ätzend	10-35	(1/2)-23-26-45
Ethanol absolut 64-17-5	leichtentzündlich	11	(2)-7-16
Ethylacetat 141-78-6	leichtentzündlich	11	(2)-16-23-29-33
n-Hexan 110-54-3	leichtentzündlich, gesundheits- schädlich	11-48/20	(2)-9-16-24/25- 29-51
Methanol 67-56-1	leichtentzündlich, giftig	11-23/25	(1/2)-7-16-24-25
Natriumcarbonat 497-19-8	reizend	36	(2)-22-26
Natriumhydroxid 7646-69-7	ätzend	15	(2)-7/8-24/25-43
n-Pentan 109-66-0	leichtentzündlich	11	(2)-21-23-24/25
Salzsäure 36% 7647-01-0	ätzend, reizend	34-37	(1/2)-26-45
Schwefelsäure 97% 7664-93-9	ätzend	35	(1/2)-26-30-45
Toluol 108-88-3	leichtentzündlich, gesundheits- schädlich	11-20	(2)-16-25-29-33

Die angegebenen Gefahrenhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze) sind der Gefahrstoffverordnung - GefStoffV vom 30. Oktober 1993 bzw. den Hinweisen auf den Etiketten entnommen und sollten in jedem Labor zugänglich sein.

Die in der Arbeit verwendeten ätherischen Öle, Pflanzenextrakte, Terpene, Phenylpropane und Säureamide sind teilweise gesundheitsschädlich (Pinen) bis giftig (z. B. Piperin) beim Einatmen und beim Verschlucken. Die Berührung mit den Augen ist zu vermeiden. Bei einem Unfall oder Unwohlsein ist unverzüglich ein Arzt zu holen. Die Substanzen sind daher unter Verschluss aufzubewahren. Zudem können ätherische Öle und Gewürzextrakte die Haut reizen bzw. sensibilisieren.

7 Anhang

7.1 Massenspektren

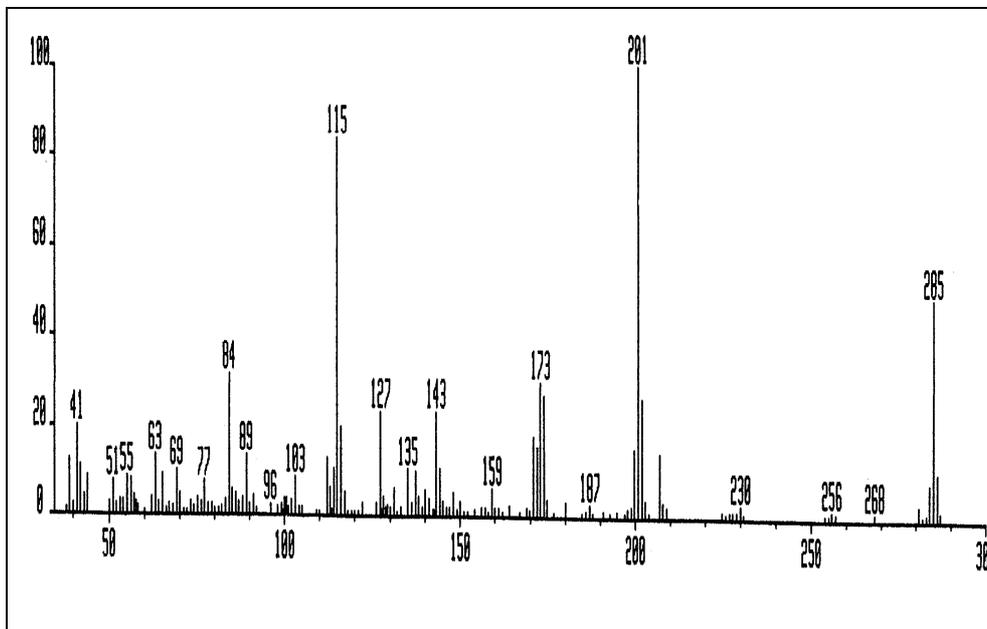


Abbildung 7.1-1 GC-MS-Spektrum von E,E-Piperin

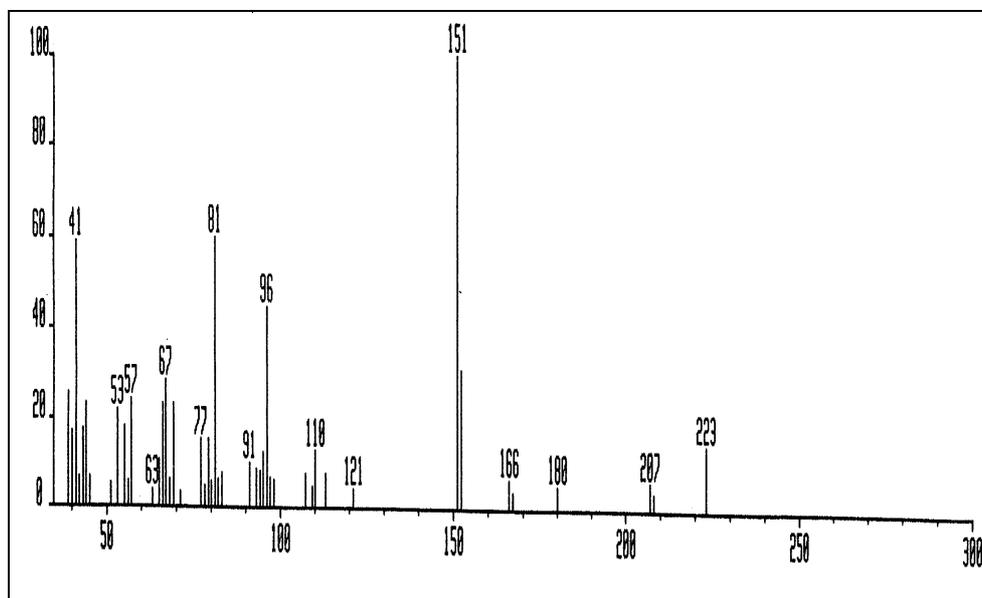


Abbildung 7.1-2 GC-MS-Spektrum von Pellitorin

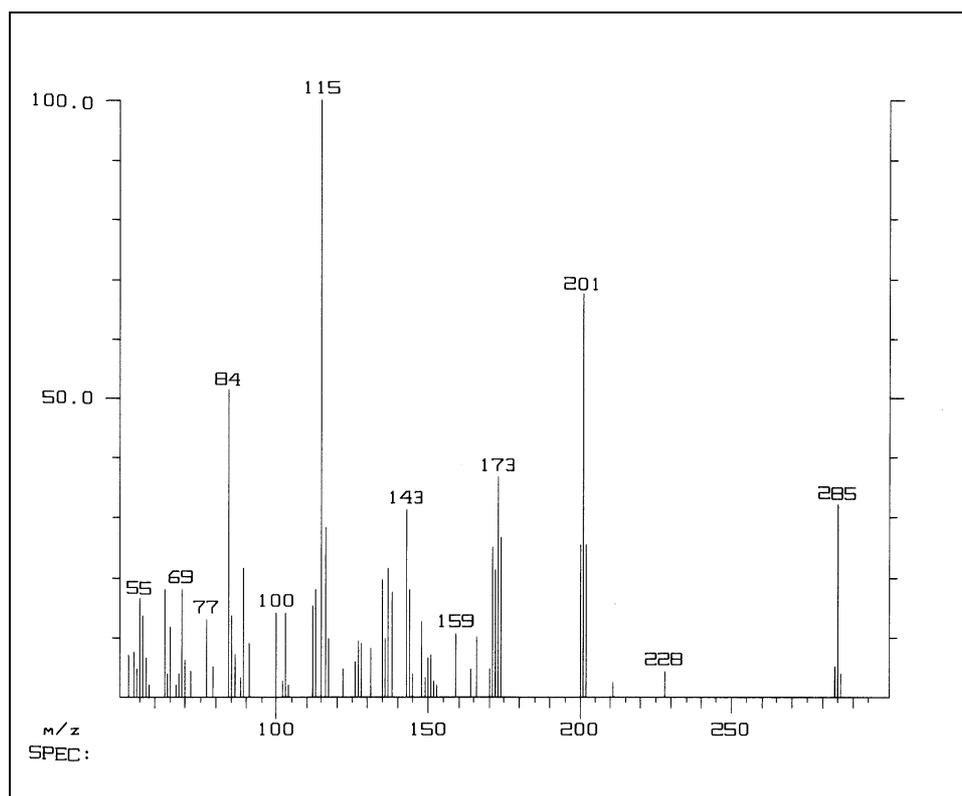


Abbildung 7.1-3 SFC-MS-Spektrum von E,E-Piperin

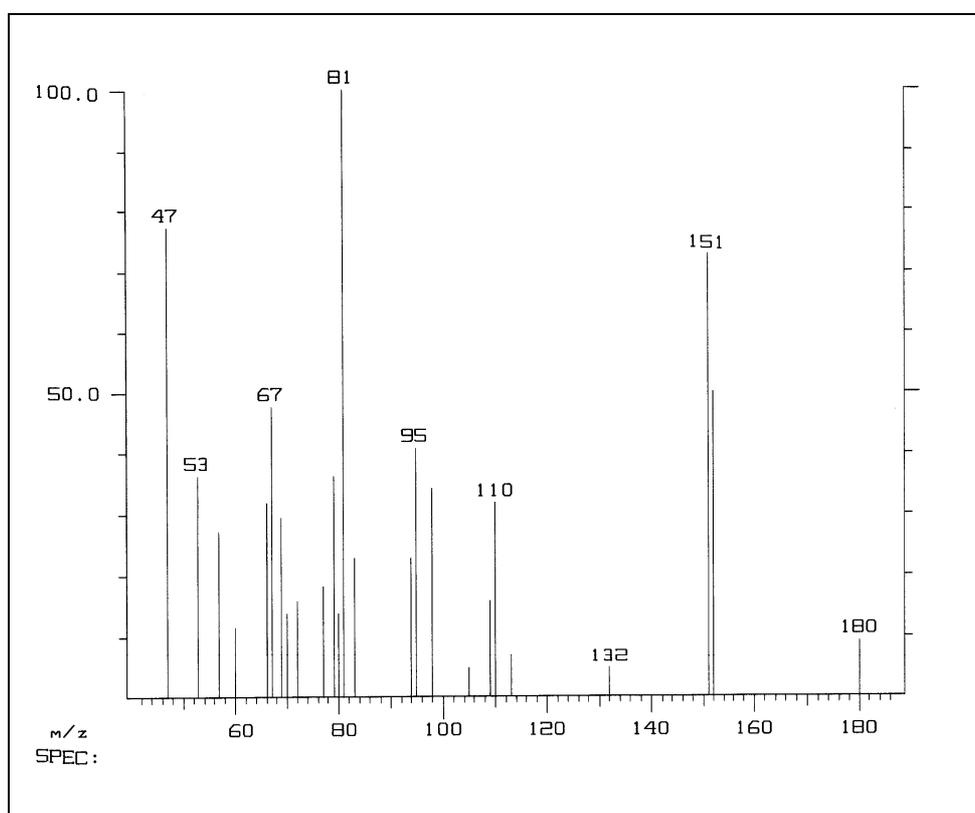


Abbildung 7.1-4 SFC-MS-Spektrum von Pellitorin

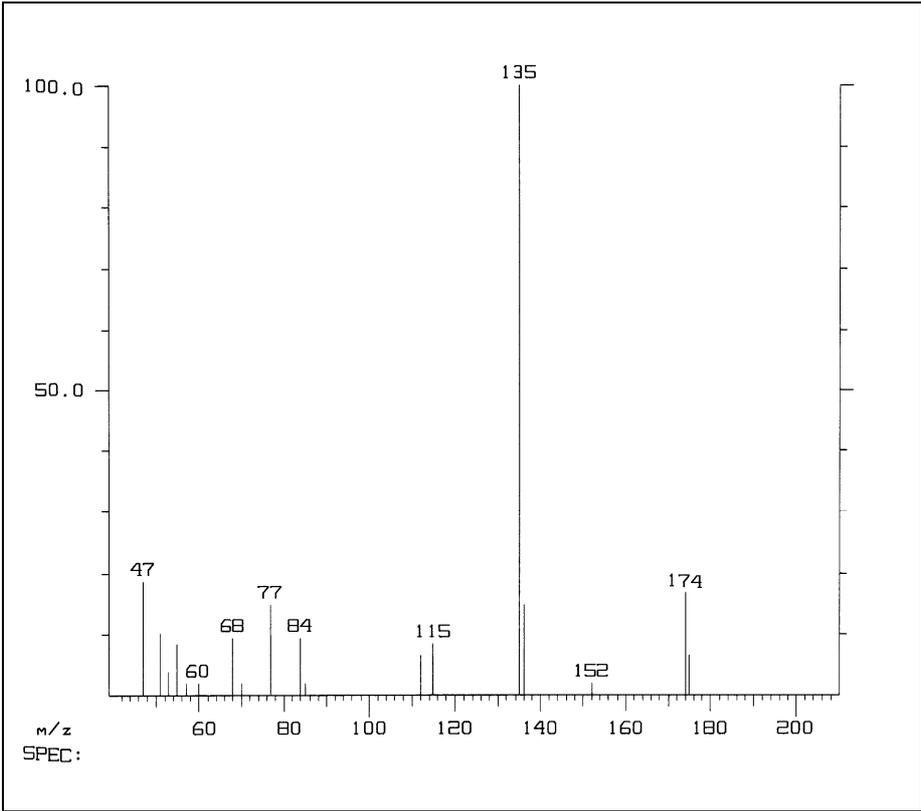


Abbildung 7.1-5 SFC-MS-Spektrum von Piperanin

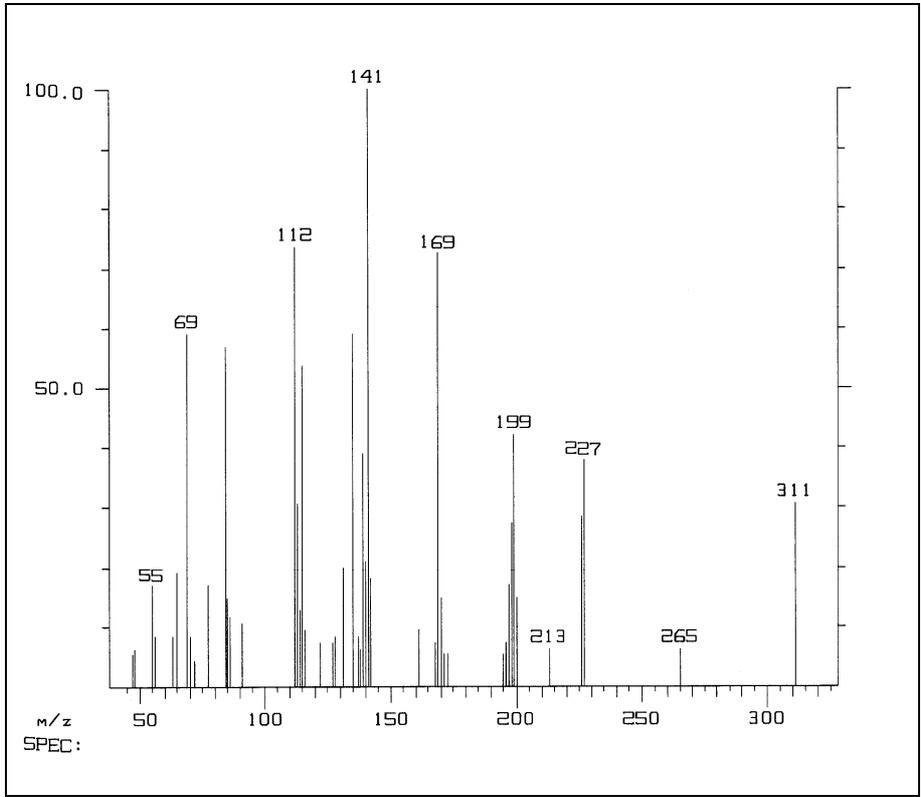


Abbildung 7.1-6 SFC-MS-Spektrum von Piperettin

7.2 Kernresonanzspektroskopische Daten (^{13}C -NMR)

Die Substanzen wurden in CDCl_3 unter den Bedingungen in Kapitel 6.3.4 vermessen.

Tabelle 7.2-1 ^{13}C -NMR-Daten von Monoterpenkohlenwasserstoffen

α -Pinen			β -Pinen			Sabinen			Δ^3 -Caren			Terpinolen			p-Cymen		
PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.
144.5	29	s	152.3	17	s	154.5	29	s	131.4	28	s	134.3	21	s	145.9	11	s
116.0	69	d	105.9	77	t	101.5	100	t	119.4	70	d	128.9	16	s	135.1	20	s
47.1	50	d	51.8	42	d	36.6	8	s	28.3	81	q	120.8	71	sd	129.0	78	dd
40.7	77	d	40.6	16	s	32.6	67	d	24.8	100	t	31.4	99	t	126.3	98	dd
38.0	15	s	40.4	59	t	30.1	85	d	23.7	73	d	29.5	100	t	33.7	30	dd
31.5	99	t	26.4	5	d	29.0	78	t	20.8	68	t	26.6	97	t	24.1	100	qq
31.3	65	t	26.1	80	t	27.4	99	t	18.5	69	d	23.4	72	q	20.9	33	q
26.4	99	q	23.6	100	t	19.8	85	q	16.7	35	s	20.2	54	q			
23.0	100	q	23.0	5	q	19.7	85	q	16.7	57	q	19.8	64	q			
20.8	98	q	21.8	67	q	16.0	91	t	13.2	66	q						

Tabelle 7.2-2 ^{13}C -NMR-Daten von Monoterpenkohlenwasserstoffen und Aliphaten

3-Octanol			Limonen			Camphen			Oct-1-en-3-ol		
PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.
73.3	86	d	150.3	29	s	166.5	17	s	141.3	60	d
36.9	87	t	133.8	32	s	99.0	76	t	114.5	78	t
30.9	24	t	120.6	42	t	48.1	87	d	73.3	51	d
30.1	97	t	108.3	100	d	46.9	51	d	37.0	100	t
25.3	90	t	41.1	60	t	41.8	21	s	31.7	68	t
22.6	100	q	30.8	75	q	37.4	95	t	25.0	99	t
14.0	95	q	30.6	58	q	29.4	88	q	22.6	94	t
9.8	99	q	27.9	59	d	28.9	100	t	14.0	85	q
			23.5	51	t	25.9	87	q			
			20.8	70	t	23.8	82	t			

Tabelle 7.2-3 ^{13}C -NMR-Daten von oxygenierten Monoterpenen I

Linalool			Linalylacetat			Z-Sabinen-hydrat			Z-Sabinen-hydrataacetat			Terpinen-4-ol			α -Terpineol		
PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.
145.0	77	d	169.0	11	s	79.4	37	s	169.7	17	s	133.9	20	s	134.0	34	s
132.0	33	s	142.4	30	d	36.1	95	t	87.9	28	s	118.4	89	d	120.5	70	d
124.3	90	d	131.5	12	s	33.5	57	d	34.8	100	t	71.7	24	s	72.7	40	s
111.7	76	t	124.5	33	d	33.2	35	s	33.5	41	s	36.7	55	d	45.0	100	d
73.5	28	s	113.0	39	t	32.5	65	d	32.8	80	d	34.6	73	t	31.0	79	t
42.0	100	t	82.6	14	s	28.0	96	q	32.0	78	d	30.7	100	t	27.4	85	t
27.9	90	q	39.7	51	t	25.4	79	t	24.9	64	q	27.0	92	t	26.9	90	t
25.7	78	q	25.8	40	q	19.6	100	q	24.3	74	t	23.3	85	q	26.2	88	q
22.8	86	t	23.9	46	q	19.5	89	q	19.7	80	q	16.8	73	q	24.0	78	t
17.7	62	q	22.9	40	t	11.1	81	t	19.5	83	qq	16.8	96	q	23.3	94	q
			21.7	63	q				12.3	92	t						
			17.6	26	q												

Tabelle 7.2-4 ¹³C-NMR-Daten von oxygenierten Monoterpenen II

1,8-Cineol			Thymol			Carvacrol			Geraniol			Fenchon			Citronellol		
PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.
73.6	12	s	152.4	20	s	155.3	19	s	139.8	29	s	223.4	18	s	131.2	21	s
69.8	11	s	136.5	19	s	150.8	18	s	131.7	23	s	54.1	46	s	124.7	71	d
32.9	48	d	131.4	16	s	126.2	13	d	123.8	54	d	47.4	22	s	61.2	66	t
31.5	100	tt	126.2	50	d	121.6	9	s	123.3	65	d	45.3	88	d	39.9	89	t
28.9	89	qq	121.7	38	d	119.9	52	d	59.4	75	t	41.6	86	t	37.2	92	t
27.6	52	q	116.0	58	d	113.5	54	d	39.5	63	t	31.8	100	t	29.1	61	d
22.8	89	tt	26.6	44	d	33.9	35	d	26.3	100	t	24.9	86	t	25.7	66	q
			22.6	100	qq	23.8	100	qq	25.7	86	q	23.3	68	t	25.4	74	t
			20.8	25	q	18.7	4	q	17.7	67	q	21.7	66	q	19.5	100	q
									16.2	46	q	14.6	58	q	17.6	51	q

Tabelle 7.2-5 ¹³C-NMR-Daten von Phenylpropanen

Estragol			Safrol			Eugenol			Methyleugenol			Elemicin			Myristicin		
PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.
158.0	10	s	147.6	14	s	146.4	22	s	148.8	27	s	153.1	37	ss	148.8	16	s
137.9	31	d	145.8	12	s	143.9	21	s	147.3	19	s	137.2	31	d	143.5	28	s
132.1	15	s	137.6	48	d	137.8	49	d	137.7	57	d	136.2	6	s	137.3	53	d
129.5	100	dd	133.9	31	s	131.9	34	s	132.6	34	s	135.8	25	s	134.6	25	s
115.4	39	t	121.3	88	d	121.1	100	d	120.3	90	d	116.0	36	t	133.4	18	s
113.8	74	dd	115.7	65	t	115.5	74	t	115.6	78	t	105.4	96	dd	115.8	60	t
55.2	33	q	109.1	67	d	114.2	95	d	111.8	77	d	60.8	41	q	107.6	66	d
39.3	51	t	108.2	63	d	111.1	87	d	111.2	100	d	56.0	100	qq	102.6	100	d
			100.8	100	t	55.8	69	q	55.9	72	q	40.5	59	t	101.2	74	t
			39.9	85	t	39.9	65	t	55.7	77	q				56.5	74	q
									39.8	84	t				40.2	85	t

Tabelle 7.2-6 ¹³C-NMR-Daten von Piperin, β-Caryophyllen und Caryophyllenoxid

Piperin in C ₆ D ₆			Piperin			β-Caryophyllen			Caryophyllen- oxid		
PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.	PPM	%Int.	M.
164.8	40	s	165.1	47	s	154.7	29	s	151.8	42	s
148.6	39	s	147.9	46	s	135.6	34	s	112.7	79	t
148.4	32	s	147.8	33	s	124.3	85	t	63.8	63	d
142.7	83	d	142.1	88	d	111.6	94	d	59.9	26	s
138.1	93	d	137.8	88	d	53.5	79	t	50.7	47	t
131.6	44	s	130.7	45	s	48.5	88	t	48.7	61	d
125.9	99	d	125.1	76	d	40.3	100	d	39.7	78	t
122.8	100	d	122.2	88	d	39.9	97	t	39.1	61	t
120.9	82	d	119.9	81	d	34.8	87	d	34.0	35	s
108.6	92	d	108.2	87	d	33.0	32	s	30.9	100	d
106.0	100	d	105.4	74	d	30.1	73	t	30.2	78	t
101.2	92	t	101.0	78	t	29.3	86	q	29.8	71	t
46.4	4	t	46.6	9	t	28.4	93	q	27.2	68	t
43.2	5	t	42.9	9	t	22.6	72	t	21.6	56	q
26.7	6	t	26.4	9	t	16.3	55	q	17.0	78	q
25.9	6	t	25.4	9	t						
24.8	96	t	24.4	100	t						

Tabelle 7.2-7 ¹³C-NMR-Daten von Extraktzusätzen, Sojaöl und Fettsäuren

E 471		E 472 c		Sojaöl				Myristinsäure		Linolsäure		Linolensäure	
PPM	%Int.	PPM	%Int.	PPM	%Int.	PPM	%Int.	PPM	%Int.	PPM	%Int.	PPM	%Int.
174.4	15	174.4	8	173.1	25	29.3	25	180.9	34	180.5	45	180.4	49
174.0	6	174.0	6	130.0	55	29.2	59	34.2	74	130.1	54	131.8	41
70.2	27	70.2	13	129.8	25	29.2	24	32.3	73	129.9	58	130.1	53
68.3	4	68.2	4	129.8	36	29.1	49	30.1	96	128.0	71	128.2	76
65.1	17	65.0	13	129.8	29	29.0	80	30.1	100	127.9	77	128.1	78
65.0	7	65.0	11	127.9	40	29.0	50	30.0	84	34.1	69	127.7	89
63.3	25	63.3	12	127.8	50	28.9	36	29.8	96	31.5	75	127.0	57
34.1	25	34.1	15	68.8	29	27.1	100	29.8	89	29.5	92	34.0	83
34.1	8	34.1	10	62.0	44	25.5	55	29.6	64	29.3	79	29.5	93
31.9	35	31.9	32	34.0	28	24.7	45	29.3	74	29.1	79	29.1	95
29.7	100	29.7	100	33.9	22	24.7	44	24.9	84	29.0	99	29.0	100
29.6	53	29.6	56	33.9	46	22.6	36	23.1	65	29.0	92	29.0	98
29.6	27	29.6	25	31.8	25	22.5	55	14.3	53	27.2	95	27.1	94
29.4	28	29.4	21	31.8	29	14.0	32			27.1	100	25.6	79
29.3	31	29.3	37	31.4	61	14.0	45			25.6	88	25.5	82
29.2	29	29.2	20	29.7	26					24.6	89	24.6	93
29.1	26	29.1	15	29.6	67					22.5	75	20.5	61
24.9	25	24.9	17	29.6	48					14.0	75	14.2	68
22.7	26	22.7	38	29.5	43								
14.1	28	14.1	26	29.4	31								

7.3 Sensorische Prüfungen

7.3.1 Schulung des Testpanels

In der nachfolgenden Tabelle sind neben den theoretischen Grundlagen die Ausbildungsinhalte zur Prüferschulung zusammengefasst. Die spezielle Produktschulung ‘‘Gewürzsensirik‘‘ wurde bei den zehn am besten geeigneten Teilnehmern zusätzlich durchgeführt.

Tabelle 7.3-1 Übersicht über den Lehrstoff der Lehrveranstaltung Lebensmittelsensirik

Erkennen der 4 Grundgeschmacksarten	Norm DIN 10959/Norm DIN 10961
Schwellenprüfung	Norm DIN 10959/Norm DIN 10961
Geruchserkennungsprüfung	Norm DIN 10961
Einfach beschreibende Prüfung	Norm DIN 10964
Bewertende Prüfung mit Skale	Norm DIN 10952 (1/2)
Einzelprobenprüfung (Skale 9-1)	FLIEDNER; WILHELMI 1993
Profilprüfung	Norm E DIN 10967-1/FLIEDNER; WILHELMI 1993
Verdünnungsprofilprüfung	JELLINEK 1981/FLIEDNER; WILHELMI 1993
Erweiterte Dreiecksprüfung	Norm DIN ISO 4120
Paarweise Vergleichsprüfung	Norm DIN 10954
Rangordnungsprüfung	Norm DIN 10963/Norm DIN 10961
Hedonische Prüfung	FLIEDNER; WILHELMI 1993
Beschreibende Prüfung	FLIEDNER; WILHELMI 1993

7.3.2 Formblätter

Die folgenden Formblätter dienen als Vorlagen zur sensorischen Prüfung von Gewürzen und Gewürzextrakten. Die Begriffsbestimmung erfolgte mit der Einfach beschreibenden Prüfung

©Carsten Blum 1996

Einfach beschreibende Prüfung

Bitte sammeln Sie Ihre Geruchs- und Geschmackseindrücke und tragen Sie diese in die entsprechenden Spalten ein.

Gewürzpflanze	Zubereitung	Herkunft	Firma	Geruchseindrücke	Geschmackseindrücke	Bemerkungen
Basilikum						
Majoran						
Thymian						
Pfeffer, grün						
Pfeffer, schwarz						
Pfeffer, weiß						
Kubebenpfeffer						
Muskatnuß						
Macis						

Abbildung 7.3-1 Formblatt der Einfach beschreibenden Prüfung

Profilprüfung		Muskatnuß	Macis	Thymian	Basilikum
Prüfgut: _____ Name: _____ Datum: _____ Geruch ... Riechstreifen ... Geschmack ... unverdünnt ... Textur ... Rotuli ... Farbe ... in Salzwasser ... _____ ... in Öl ... _____ ... _____ Sie haben vor sich verschiedene anonymisierte Proben. Bitte übertragen Sie die Zufallszahlen der Proben in die vorgesehenen Felder. Es sind Ihnen einige Begriffe vorgegeben, weitere werden in der Gruppe erarbeitet. Bitte vergeben Sie Skalennwerte für diese Eindrücke. Die Skale reicht von 0 für nicht erkennbar bis 5 sehr deutlich hervortretend. Skale 0 = nicht erkennbar 1 = sehr schwach ausgeprägt 2 = schwach ausgeprägt 3 = ausgeprägt 4 = deutlich hervortretend 5 = sehr deutlich hervortretend Die Proben werden nacheinander sensorisch beurteilt und der Skalenswert eingetragen, ein Rückfragen oder Rückschmecken sollte vermieden werden. Bitte verwenden Sie je nach Problemstellung die bereitgestellten Neutralisationsmittel. Sollten Sie weitere Fragen haben, wenden Sie sich bitte an den Prüfungsleiter. Vielen Dank für Ihre Bemühungen! Gewürzsensork © Carsten Blum 1996		Probennummer Eindruck muskatnuß-würzig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... citronig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... frisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... erdig-dümpf 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... scharf 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... fruchtig-süßlich 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... wachsig-ölig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... Kochnote 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... seifig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... aromatisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... terpenig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... kühlend 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... phenolisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ...	Probennummer Eindruck macis-würzig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... citronig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... frisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... erdig-dümpf 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... scharf 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... fruchtig-süßlich 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... wachsig-ölig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... Kochnote 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... seifig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... aromatisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... terpenig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... kühlend 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... phenolisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ...	Probennummer Eindruck thymian-würzig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... frisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... scharf 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... holzig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... terpenig (harzig) 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... blumig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... bitter 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... aromatisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... grün 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... pfefferminzartig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... heuartig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... brennend 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... adstringierend 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... herb 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... erdig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ...	Probennummer Eindruck basilikum-würzig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... frisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... scharf 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... lakritzartig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... grün 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... blumig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... Kochnote 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... aromatisch 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... süß 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... bitter 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... krautig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... eukalyptusartig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... nelkenartig (Eugenol) 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... muffig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... parfümig 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ... _____ 0 ... 1 ... 2 ... 3 ... 4 ... 5 ...

Abbildung 7.3-2 Formblatt der Profilprüfung (Teil I)

<p>Profilprüfung</p> <p>Prüfzut: _____</p> <p>Name: _____</p> <p>Datum: _____</p> <p>Geruch ... Riechstreifen ...</p> <p>Geschmack ... unverdünnt ...</p> <p>Textur ... Rotuli ...</p> <p>Farbe ... in Salzwasser ...</p> <p>... in Öl ...</p> <p>Sie haben vor sich verschiedene anonymisierte Proben. Bitte übertragen Sie die Zufallszahlen der Proben in die vorgesehenen Felder. Es sind Ihnen einige Begriffe vorgegeben, weitere werden in der Gruppe erarbeitet. Bitte vergeben Sie Skalenergebnisse für diese Eindrücke. Die Skale reicht von 0 für nicht erkennbar bis 5 sehr deutlich hervortretend.</p> <p>Skale</p> <p>0 = nicht erkennbar</p> <p>1 = sehr schwach ausgeprägt</p> <p>2 = schwach ausgeprägt</p> <p>3 = ausgeprägt</p> <p>4 = deutlich hervortretend</p> <p>5 = sehr deutlich hervortretend</p> <p>Die Proben werden nacheinander sensorisch beurteilt und der Skalenergebnisse eingetragen, ein Rückriechen oder Rückschmecken sollte vermieden werden. Bitte verwenden Sie je nach Problemstellung die bereitgestellten Neutralisationsmittel. Sollten Sie weitere Fragen haben, wenden Sie sich bitte an den Prüfungsleiter. Vielen Dank für Ihre Bemühungen!</p> <p>Gewürzensensorik © Carsten Blum 1996</p>	<p>Probeart Probennummer Eindruck pfeffrig-würzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>frisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>scharf 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>muffig-erdig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>fettig-ranzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>blumig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>citrusartig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>aromatisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>terpenig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>bitter 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>grün 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>_____</p>	<p>Probeart Probennummer Eindruck pfeffrig-würzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>frisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>scharf 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>muffig-erdig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>fettig-ranzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>blumig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>Kochnote 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>aromatisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>Kuhstallnote 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>bitter 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>	<p>Probeart Probennummer Eindruck pfeffrig-würzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>frisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>scharf 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>muffig-erdig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>fettig-ranzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>blumig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>Kochnote 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>aromatisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>Kuhstallnote 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>bitter 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>terpenig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>	<p>Probeart Probennummer Eindruck majoran-würzig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>frisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>scharf 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>seifig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>terpenig (harzig) 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>blumig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>bitter 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>aromatisch 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>grün 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>eukalyptusartig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>krautig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>Kochnote 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>parfümig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>herb 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>heuartig 0 ...1 ...2 ...3 ...4 ...5 ...</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>
---	--	---	--	---

Abbildung 7.3-3 Formblatt der Profilprüfung (Teil II)

7.3.3 Aromawerte

Nachfolgend sind die ungewichteten gemittelten Aromawerte aus den einzelnen Profilprüfungen der Gewürze und Aromen aufgeführt. Die Skale reichte von 0 = nicht erkennbar bis 5 = sehr stark ausgeprägt. Normal geschriebene Aromabeschreibungen stellen vom Testpanel definierte positive Eindrücke dar, während die *kursiv* geschriebenen Aromabeschreibungen negative Eindrücke darstellen. Die Abkürzungen wurden bei der Diskussion der einzelnen Gewürze und Aromen in den jeweiligen Kapiteln verwendet.

Tabelle 7.3-2 Geschmackswerte von Majoran

	frischer Majoran, eigener Anbau, Lagerung -18°C	gererbelter Majoran, Fa. Fuchs	gererbelter Majoran, Fa. Ubena	gererbelter Majoran, Fa. Wagner	kommerzielles ätherisches Öl Majoran, Fa. Frey + Lau	Wasserdampfdestillat von gererbelttem Majoran, Fa. Ubena	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt von Majoran, Fa. Raps	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Majoran, Fa. Flavex	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Majoran, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gererbelttem Majoran, Fa. Fuchs	Pentanextrakt von gererbelttem Majoran, Fa. Fuchs	Mikrowellenextrakt von frischem Majoran, eigener Anbau, Lagerung -18°C
Abkürzung	Gewürz G	Gewürz F	Gewürz U	Gewürz W	ÄÖ K	ÄÖ U	SFE R	SFE F	OR	ASE	Extrakt P	Extrakt M
majoran-würzig	2.3	2.4	2.6	2.4	2.6	2.6	2.3	3.1	1.9	2.2	2.4	3.2
frisch	1.8	1.0	0.8	0.9	1.4	1.0	0.8	1.4	1.4	1.8	1.2	1.7
aromatisch	1.9	1.6	1.8	2.0	2.8	2.1	1.5	2.6	1.9	1.9	1.1	1.8
blumig	1.1	1.1	0.8	0.9	1.0	1.4	1.0	1.6	1.6	1.0	0.8	1.3
süß	1.1	1.0	0.4	0.4	0.1	0.1	0.0	0.1	0.3	0.8	0.3	0.3
<i>scharf</i>	<i>0.0</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.3</i>	<i>1.9</i>	<i>1.5</i>	<i>0.6</i>	<i>1.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.2</i>	<i>0.2</i>
<i>seifig</i>	<i>1.0</i>	<i>1.1</i>	<i>1.8</i>	<i>1.4</i>	<i>1.9</i>	<i>2.1</i>	<i>1.5</i>	<i>2.9</i>	<i>1.9</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>1.1</i>
<i>terpenig (harzig)</i>	<i>0.6</i>	<i>0.9</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>2.4</i>	<i>2.8</i>	<i>1.8</i>	<i>2.3</i>	<i>1.6</i>	<i>0.8</i>	<i>0.3</i>	<i>0.8</i>
<i>bitter</i>	<i>0.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.3</i>	<i>0.8</i>	<i>1.8</i>	<i>0.4</i>	<i>0.9</i>	<i>0.3</i>	<i>0.6</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>
<i>grün</i>	<i>1.1</i>	<i>1.0</i>	<i>0.9</i>	<i>1.0</i>	<i>0.5</i>	<i>1.0</i>	<i>0.9</i>	<i>1.1</i>	<i>0.8</i>	<i>0.9</i>	<i>0.3</i>	<i>0.9</i>
<i>eukalyptusartig</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.0</i>	<i>1.4</i>	<i>2.9</i>	<i>2.1</i>	<i>1.3</i>	<i>2.1</i>	<i>1.8</i>	<i>0.7</i>	<i>0.2</i>	<i>0.6</i>
<i>krautig</i>	<i>2.0</i>	<i>2.8</i>	<i>2.5</i>	<i>2.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.9</i>	<i>1.9</i>	<i>1.8</i>	<i>1.9</i>	<i>1.2</i>	<i>0.9</i>	<i>1.7</i>
<i>Kochnote</i>	<i>0.6</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.6</i>	<i>0.2</i>	<i>0.2</i>	<i>0.0</i>
<i>parfümig</i>	<i>0.5</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>1.8</i>	<i>1.3</i>	<i>0.9</i>	<i>2.0</i>	<i>0.9</i>	<i>0.6</i>	<i>0.2</i>	<i>1.1</i>
<i>herb</i>	<i>0.1</i>	<i>0.6</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>	<i>0.9</i>	<i>2.3</i>	<i>0.6</i>	<i>1.5</i>	<i>1.0</i>	<i>0.3</i>	<i>0.1</i>	<i>0.8</i>
<i>heuartig</i>	<i>1.8</i>	<i>1.6</i>	<i>1.5</i>	<i>1.6</i>	<i>1.3</i>	<i>1.5</i>	<i>1.5</i>	<i>1.4</i>	<i>0.9</i>	<i>0.7</i>	<i>0.6</i>	<i>0.7</i>
Summe	17.5	17.9	17.3	17.5	24.0	26.0	17.5	26.8	19.3	14.4	9.2	16.3

Tabelle 7.3-3 Geruchswerte von Majoran (Teil I)

	frischer Majoran, Wochenmarkt	frischer Majoran, eigener Anbau, Lagerung -18°C	gerebelter Majoran, Fa. Fuchs	gerebelter Majoran, Fa. Ubena	gerebelter Majoran, Fa. Wagner	Wasserdampfdestillat von gerebeltem Majoran, Fa. Ubena	kommerzielles ätherisches Öl Majoran, Fa. Frey + Lau	kommerzielles ätherisches Öl Majoran, Fa. Frey + Lau, Fraktion 1	kommerzielles ätherisches Öl Majoran, Fa. Frey + Lau, Fraktion 2
Abkürzung	Gewürz WM	Gewürz G	Gewürz F	Gewürz U	Gewürz W	ÄÖ U	ÄÖ K	ÄÖ K F1	ÄÖ K F2
majoran-würzig	3.5	2.4	2.5	2.6	2.4	2.4	2.4	1.5	3.0
frisch	2.6	1.5	1.2	1.0	1.3	2.2	2.2	1.7	2.4
blumig	1.7	0.9	0.9	0.8	1.1	1.7	2.1	1.3	1.6
aromatisch	3.4	2.6	2.1	2.0	2.1	2.2	2.9	1.6	3.1
terpenig	2.4	1.8	1.7	1.7	2.0	2.8	2.9	2.6	1.1
eukalyptusartig	2.6	1.2	1.7	1.3	0.9	2.1	3.1	0.8	2.0
grün	1.9	2.0	1.3	0.7	1.1	1.4	1.0	0.7	1.6
krautig	1.6	2.5	2.2	2.5	2.3	1.8	1.2	0.5	1.4
scharf	0.7	0.2	0.5	0.5	0.5	1.6	1.9	0.3	0.8
parfümig	1.4	0.9	0.8	0.9	0.9	2.2	2.5	1.6	1.9
heuartig	0.8	1.9	2.5	2.4	2.6	2.1	1.1	0.2	1.0
Kochnote	0.1	0.5	0.1	0.4	0.3	0.7	0.4	0.2	0.3
muffig	0.8	0.6	0.8	0.5	0.3	0.7	0.6	0.6	0.4
seifig	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.7	0.4	1.4	1.1
Summe	24.0	19.6	18.9	17.8	18.4	24.6	24.7	15.0	21.7

Tabelle 7.3-4 Geruchswerte von Majoran (Teil II)

	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von Majoran, Fa. Raps	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Majoran, Fa. Flavex	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Majoran, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gere- beltem Majoran 1. Extrak- tion, Fa. Fuchs	ASE (Hexan) von gere- beltem Majoran 2. Extrak- tion, Fa. Fuchs	Pentanextrakt von gere- beltem Majoran, Fa. Fuchs	Mikrowellenextrakt von fri- scher Majoran, eigener Anbau, Lagerung -18°C, 1. Extraktion	Mikrowellenextrakt von fri- scher Majoran, eigener Anbau, Lagerung -18°C, 2. Extraktion
Abkürzung	SFE R	SFE F	OR	ASE 1	ASE 2	Extrakt P	Extrakt MW1	Extrakt MW2
majoran-würzig	1.8	2.6	3.8	3.1	0.8	2.9	1.6	1.0
frisch	1.1	2.8	2.4	1.8	0.6	0.9	1.5	0.8
blumig	1.4	2.4	2.5	1.9	0.5	1.2	1.9	1.2
aromatisch	2.3	3.0	2.8	2.2	0.7	2.1	1.5	1.2
terpenig	2.4	3.0	2.7	1.4	0.6	0.6	0.2	0.2
eukalyptusartig	1.4	2.1	2.8	0.9	0.3	0.9	0.1	0.1
grün	1.0	1.7	1.4	1.2	0.6	0.6	2.1	1.6
krautig	1.9	1.7	1.5	1.3	0.7	1.8	1.4	1.0
scharf	1.1	1.7	1.1	0.5	0.2	0.8	0.0	0.0
parfümig	2.0	3.0	1.8	1.2	0.8	0.9	0.7	0.9
heuartig	1.8	0.9	1.7	1.5	0.7	1.6	1.8	1.2
Kochnote	0.8	0.0	0.7	0.4	0.1	0.4	0.4	0.2
muffig	1.6	1.1	0.5	0.4	0.1	0.3	0.3	0.3
seifig	1.2	1.3	2.3	1.0	0.2	0.3	0.5	0.4
Summe	21.8	27.3	28.0	18.8	6.9	15.3	14.0	10.1

Tabelle 7.3-5 Geschmackswerte von Thymian

	gererbter Thymian, Fa. Fuchs	gererbter Thymian, Fa. Ubena	kommerzielles ätherisches Öl Thymian, Fa. Regenbogen	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Thymian, Fa. Flavex	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von Thymian, Fa. Flavex	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Thymian, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gere- beltem Thymian, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz F	Gewürz U	ÄÖ	SFE S	SFE T	OR	ASE
thymian-würzig	2.9	3.8	2.3	2.6	3.0	1.5	3.4
frisch	0.8	1.4	0.9	0.5	0.8	1.1	1.2
aromatisch	2.0	2.4	2.1	2.3	1.9	1.8	1.9
herb	0.8	0.9	1.8	1.6	1.4	0.9	1.0
blumig	1.1	0.9	1.1	1.1	0.9	2.0	0.6
scharf	0.1	0.3	2.0	2.6	1.4	0.6	0.7
holzig	1.6	1.0	1.6	1.4	1.6	0.6	1.3
terpenig (harzig)	1.6	2.3	3.3	2.6	2.6	2.3	1.2
bitter	0.5	0.4	1.6	1.8	1.8	0.4	0.3
grün	1.5	1.5	0.5	0.6	0.9	1.5	0.6
pfefferminzartig	1.1	1.5	1.9	1.5	1.5	1.4	0.4
heuartig	1.4	1.1	1.5	1.0	1.5	1.8	1.1
brennend	0.4	0.1	3.1	3.0	1.1	0.6	0.2
adstringierend	0.1	0.4	3.0	2.5	1.6	0.9	0.4
erdig	0.3	0.1	0.3	0.1	0.5	0.3	0.4
seifig	1.4	1.0	2.1	1.9	0.9	1.5	0.4
Summe	17.6	19.1	29.1	27.1	23.4	19.2	15.1

Tabelle 7.3-6 Geruchswerte von Thymian

	frischer Thymian, Wochenmarkt	gererbter Thymian, Fa. Fuchs	gererbter Thymian, Fa. Ubena	kommerzielles ätherisches Öl Thymian, Fa. Regenbogen	kommerzielles ätherisches Öl Thymian Typ Thymol, Fa. AOC	kommerzielles ätherisches Öl Thymian Typ Linalool, Fa. AOC	kommerzielles ätherisches Öl Thymian Typ Geraniol, Fa. AOC	kommerzielles ätherisches Öl Thymian T. zygis, Fa. Spinnrad	kommerzielles ätherisches Öl Thymian T. saturoideus, Fa. AOC	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Thymian, Fa. Flavex	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von Thymi- an, Fa. Flavex	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Thymian, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gerebeltem Thymian, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz WM	Gewürz F	Gewürz U	ÄÖ R	ÄÖ TT	ÄÖ TL	ÄÖ TG	ÄÖ Z	ÄÖ S	SFE S	SFE T	OR	ASE
thymian-würzig	4.1	3.0	3.0	3.9	3.5	1.4	1.0	3.1	2.4	3.1	2.8	4.0	3.4
frisch	2.8	0.9	1.3	1.8	1.8	1.0	2.4	1.5	1.7	1.1	1.7	1.7	1.6
herb	1.9	1.6	1.5	2.2	1.9	0.7	0.2	2.0	1.4	1.6	2.0	2.1	1.8
aromatisch	3.2	2.4	2.7	2.9	2.6	2.0	2.5	2.6	2.6	2.4	2.5	3.0	2.6
blumig	1.9	1.7	1.5	1.6	1.1	2.0	2.8	1.1	1.0	2.0	1.9	1.5	1.7
grün	1.7	1.1	1.3	1.6	1.0	1.0	1.2	0.6	1.0	1.1	1.4	1.8	1.3
terpenig	2.7	2.0	2.6	2.7	1.3	1.3	0.7	1.6	1.4	2.2	2.1	1.9	1.4
holzig	0.9	1.4	1.3	2.1	1.9	0.9	0.3	1.8	1.9	2.2	2.2	2.3	2.2
pfefferminzig	1.4	0.8	0.9	0.7	0.9	0.4	0.5	0.4	0.9	0.8	0.8	0.9	0.3
pfeffrig	0.8	1.1	1.1	0.9	0.6	0.3	0.0	0.2	0.5	0.8	0.9	0.9	0.6
heuartig	0.4	1.5	1.8	0.8	1.0	1.0	0.6	1.1	1.4	1.5	1.8	1.8	1.1
Kochnote	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4	0.1	0.3	0.5	0.7	0.4	0.6	0.1
Summe	21.9	17.8	19.3	21.5	17.8	12.4	12.3	16.3	16.7	19.5	20.5	22.5	18.1

Tabelle 7.3-7 Geschmackswerte von Basilikum

	frischer Basilikum, Wochenmarkt, Herkunft Dänemark	gerebelter Basilikum, Fa. Ubena	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum, Fa. Spinnrad	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Basilikum, Fa. Flavex	ASE (Hexan) von gerebeltem Basilikum, Fa. Ubena
Abkürzung	Gewürz W	Gewürz U	ÄO	SFE	ASE
basilikum-würzig	2.8	2.9	1.6	2.3	3.4
frisch	1.4	1.1	1.1	1.4	2.1
aromatisch	1.8	2.4	2.6	2.6	2.1
lakritzartig	0.9	1.8	4.3	2.1	2.1
süß	0.5	0.5	3.5	1.1	0.1
scharf	0.0	0.3	1.1	1.6	0.1
grün	1.1	0.6	0.3	1.0	0.8
blumig	1.5	1.3	0.9	1.5	1.0
Kochnote	0.4	0.5	0.4	0.3	0.1
bitter	0.3	0.5	0.1	0.9	0.4
krautig	1.8	2.0	0.3	1.5	0.7
eukalyptusartig	0.6	1.1	1.4	1.6	0.2
nelkenartig	0.5	0.9	0.4	0.9	1.2
muffig	0.0	0.5	0.0	0.1	0.6
parfümig	0.6	0.4	0.8	1.6	0.3
Summe	14.2	16.8	18.8	20.5	15.2

Tabelle 7.3-8 Geruchswerte von Basilikum

	frischer Basilikum, Wochenmarkt, Herkunft Dänemark	gerebelter Basilikum, Fa. Ubena	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum, Fa. Spinnrad	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum Typ Menthylchavicol, Fa. Kaders	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum Typ Linalool, Fa. Kaders	kommerzielles ätherisches Öl Basilikum Typ Eugenol, Fa. Kaders	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl von Basilikum, Fa. Flavex	ASE (Hexan) von gerebeltem Basilikum, Fa. Ubena
Abkürzung	Gewürz W	Gewürz U	ÄO S	ÄO TM	ÄO TL	ÄO TE	SFE	ASE
basilikum-würzig	3.6	3.0	1.9	3.2	3.3	0.9	2.8	2.8
blumig	1.6	1.1	1.2	1.2	2.6	1.2	2.0	1.5
frisch	2.9	1.1	2.6	1.6	2.5	1.1	2.2	1.7
lakritzartig	1.3	2.6	4.6	3.8	0.8	1.0	2.8	0.9
grün	2.6	1.0	1.1	0.7	1.6	0.4	1.2	1.0
aromatisch	3.0	2.7	3.3	3.1	3.0	2.6	2.8	2.2
eukalyptusartig	1.0	1.4	1.9	1.9	1.2	0.6	2.0	1.0
krautig	1.2	1.6	0.9	0.9	1.8	0.7	0.9	1.2
heuartig	0.4	1.1	0.6	0.4	1.9	0.9	0.4	1.0
Kochnote	0.0	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.3
scharf	0.5	1.7	0.6	0.8	0.7	0.5	0.9	1.1
nelkenartig	1.6	1.1	1.1	0.4	0.4	4.7	0.9	1.5
parfümig	0.8	1.2	1.1	1.3	1.7	1.2	1.8	1.0
Summe	18.1	17.7	18.8	17.8	19.6	10.0	18.0	14.7

Tabelle 7.3-9 Geschmackswerte von schwarzem Pfeffer

	gemahlener schwarzer Pfeffer, Wochenmarkt	gemahlener schwarzer Pfeffer, Fa. Fuchs	kommerzielles ätherisches Öl Pfeffer, Fa. Frey + Lau	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von schwarzem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von schwarzem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzielles (Extrakt) schwarzer Pfeffer, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gemahlenem schwarzem Pfeffer, Fa. Fuchs	ASE (Ethanol) von gemahlenem schwarzem Pfeffer, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz W	Gewürz F	ÄÖ	SFE S	SFE T	OR	ASE H	ASE E
pfeffrig-würzig	3.6	3.8	3.1	3.1	2.9	2.6	3.9	2.2
scharf	3.5	4.7	2.2	2.5	2.0	2.7	3.6	3.0
frisch	1.2	1.5	1.8	0.8	0.8	1.4	1.8	1.3
aromatisch	2.0	2.2	1.8	2.0	1.7	1.6	2.6	1.4
muffig-erdig	0.7	0.4	0.7	1.1	0.7	0.7	0.6	0.4
fettig-ranzig	0.6	0.1	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3
blumig	0.5	0.1	0.8	0.3	0.3	0.4	0.8	1.0
Kochnote	0.2	0.2	0.3	0.5	0.1	0.4	0.3	0.4
Kuhstallnote	0.5	0.7	1.0	1.1	1.0	0.8	0.3	0.2
bitter	0.1	0.4	0.0	0.2	0.1	0.3	0.6	0.6
Summe	12.9	14.1	12.1	12.1	10.1	11.3	14.9	10.8

Tabelle 7.3-10 Geruchswerte von schwarzem Pfeffer

	gemahlener schwarzer Pfeffer, Fa. Fuchs	ganzer schwarzer Pfeffer, Fa. Fuchs	gemahlener schwarzer Pfeffer, Wochenmarkt	ganzer schwarzer Pfeffer, Wochenmarkt	kommerzielles ätherisches Öl Pfeffer, Fa. Frey + Lau	Wasserdampfdestillat gemahlener schwarzer Pfeffer, Wochenmarkt	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl (SFE) von schwarzem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt (SFE) von schwarzem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl (SFE) von schwarzem Pfeffer, Fa. Kaders	kommerzieller Extrakt schwarzer Pfeffer, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gemahlenem schwarzem Pfeffer, Fa. Fuchs	ASE (Ethanol) von gemahlenem schwarzem Pfeffer, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz M	Gewürz G	Gewürz WM	Gewürz WG	ÄÖ K	ÄÖ W	SFE S	SFE T	SFE K	OR	ASE H	ASE E
pfeffrig	2.2	2.7	2.9	1.6	2.8	2.5	1.8	1.6	2.4	2.5	3.0	1.8
frisch-scharf	1.3	1.6	2.2	0.4	2.7	2.2	1.7	1.3	1.4	1.6	1.8	1.2
würzig	2.3	3.0	2.7	1.0	3.4	2.6	2.1	2.5	1.7	1.7	2.1	1.5
aromatisch	2.4	3.0	2.7	1.0	3.4	2.7	2.1	2.4	1.4	2.0	1.9	1.6
frisch-blumig	2.0	1.5	1.6	0.2	2.3	1.9	1.8	2.9	0.7	1.1	1.1	1.5
mastig-erdig	0.7	0.7	0.8	2.1	0.4	1.2	1.1	1.0	1.7	1.8	0.5	0.5
fettig	0.6	0.1	0.2	0.2	0.2	0.5	0.7	0.7	1.2	1.7	0.4	0.7
muffig	0.6	0.5	0.5	2.9	0.2	0.6	0.9	0.1	1.4	0.8	0.5	0.5
Kochnote	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.5	0.3	0.4	0.7	0.5	0.4	0.5
ranzig	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5	0.0	0.3	1.5	0.8	0.3	0.5
Kuhstallnote	1.1	0.3	0.4	0.3	0.0	0.2	1.1	0.5	3.0	0.8	0.2	0.7
anisartig	1.4	0.2	1.8	0.0	1.3	1.0	0.6	0.4	0.3	0.9	0.5	0.4
Summe	15.0	13.9	16.2	10.3	17.1	16.4	14.2	14.1	17.4	16.2	12.7	11.4

Tabelle 7.3-11 Geschmackswerte von weißem Pfeffer

	gemahlener weißer Pfeffer, Fa. Fuchs	Wasserdampfdestillat von weißem Pfeffer, Fa. Wagner	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl (SFE) von weißem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt (SFE) von weißem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) weißer Pfeffer, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gemahlenem weißem Pfeffer, Fa. Fuchs	ASE (Ethanol) von gemahlenem weißem Pfeffer, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz	ÄÖ	SFE S	SFE T	OR	ASE H	ASE E
pfeffrig-würzig	3.1	3.3	3.3	2.4	2.8	3.1	3.6
scharf	4.2	2.5	2.5	1.4	2.3	2.9	3.7
frisch	1.3	1.5	1.5	1.1	1.0	1.1	1.3
aromatisch	1.8	2.2	2.2	1.2	1.5	1.8	1.9
muffig-erdig	0.8	1.0	1.0	0.5	0.6	0.7	0.6
fettig-ranzig	0.3	0.2	0.2	0.3	0.6	0.9	0.6
blumig	0.5	1.3	1.3	0.5	0.6	0.6	0.6
Kochnote	0.2	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.7
Kuhstallnote	1.7	0.8	0.8	0.8	0.6	3.0	2.2
bitter	0.4	0.3	0.3	0.0	0.1	0.4	0.3
Summe	14.3	13.6	13.6	8.6	10.6	14.9	15.5

Tabelle 7.3-12 Geruchswerte von weißem Pfeffer

	gemahlener weißer Pfeffer, Fa. Fuchs	ganzer weißer Pfeffer, Fa. Fuchs	Wasserdampfdestillat von weißem Pfeffer, Fa. Wagner	Wasserdampfdestillat von weißem Pfeffer, Fa. Fuchs	kommerzielles Hochdruck-Aromaöl (SFE) von weißem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt (SFE) von weißem Pfeffer, Fa. Raps	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) weißer Pfeffer, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gemahlenem weißem Pfeffer, Fa. Fuchs	ASE (Ethanol) von gemahlenem weißem Pfeffer, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz M	Gewürz G	ÄÖ W	ÄÖ F	SFE S	SFE T	OR	ASE H	ASE E
pfeffrig	3.6	2.4	2.9	2.1	2.5	1.5	2.5	2.5	1.9
frisch-scharf	3.0	1.2	2.6	1.2	1.9	0.6	1.2	1.5	0.8
würzig	2.7	1.9	2.8	2.1	2.3	1.4	2.2	1.6	1.3
aromatisch	2.5	1.8	3.0	1.5	2.1	1.7	2.1	1.4	1.4
frisch-blumig	1.0	0.3	1.8	0.2	0.8	1.2	0.6	0.1	0.7
mastig-erdig	0.8	1.0	1.1	2.3	1.6	1.5	2.0	1.4	1.1
fettig	0.5	0.3	0.2	1.7	0.5	1.5	1.6	0.8	0.8
muffig	0.6	1.0	0.7	1.7	1.4	1.6	1.9	1.2	1.3
Kochnote	0.3	0.4	0.4	1.2	0.5	1.2	1.6	0.6	0.7
ranzig	0.3	0.2	0.2	1.3	0.3	1.1	1.2	0.6	0.7
Kuhstallnote	1.9	3.7	1.7	2.8	2.3	2.3	3.7	3.9	2.2
anisartig	0.1	0.0	0.5	0.4	0.0	0.1	0.1	0.2	0.4
Summe	17.3	14.2	17.9	18.5	16.2	15.7	20.7	15.8	13.3

Tabelle 7.3-13 Geschmackswerte von grünem Pfeffer

	gemahlener grüner Pfeffer, Fa. Ubena	Wasserdampfdestillat von grünem Pfeffer, Fa. Wagner	SFE von grünem Pfeffer, Fa. Ubena	ASE (Hexan) von gemah- lenem grünem Pfeffer, Fa. Ubena	ASE (Ethanol) von ge- mahlenem grünem Pfeffer, Fa. Ubena
Abkürzung	Gewürz M	ÄÖ	SFE	ASE H	ASE E
pfeffrig-würzig	3.3	3.1	0.7	3.0	3.7
scharf	4.6	1.6	0.6	2.6	4.4
frisch	1.3	2.0	0.4	1.8	1.8
aromatisch	1.9	1.7	0.6	2.2	2.3
<i>muffig-erdig</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>
<i>fettig-ranzig</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.0</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>
<i>blumig</i>	<i>0.6</i>	<i>1.1</i>	<i>0.2</i>	<i>1.1</i>	<i>0.8</i>
<i>Kochnote</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.6</i>
<i>Kuhstallnote</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.0</i>	<i>0.6</i>	<i>0.6</i>
<i>bitter</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.6</i>
<i>terpenig</i>	<i>0.8</i>	<i>1.2</i>	<i>0.2</i>	<i>1.1</i>	<i>0.8</i>
Summe	15.0	13.2	3.1	14.0	16.3

Tabelle 7.3-14 Geruchswerte von grünem Pfeffer

	gemahlener grüner Pfeffer, Fa. Ubena	ganzer grüner Pfeffer, Fa. Ubena	Wasserdampfdestillat von grünem Pfeffer, Fa. Ubena	Wasserdampfdestillat von grünem Pfeffer, Fa. Wagner	SFE von grünem Pfeffer, Fa. Ubena	ASE (Hexan) von gemahlenem grü- nem Pfeffer, Fa. Ubena, 1. Extraktion	ASE (Hexan) von gemahlenem grü- nem Pfeffer, Fa. Ubena, 2. Extraktion	ASE (Ethanol) von gemahlenem grünem Pfeffer, Fa. Ubena, 1. Extraktion	ASE (Ethanol) von gemahlenem grünem Pfeffer, Fa. Ubena, 2. Extraktion
Abkürzung	Gewürz M	Gewürz G	ÄÖ U	ÄÖ W	SFE	ASE H1	ASE H2	ASE E1	ASE E2
pfeffrig	1.7	1.9	1.8	1.6	1.6	2.6	1.6	2.1	1.8
frisch-scharf	1.7	1.6	0.9	1.6	0.7	1.4	0.7	1.5	0.9
würzig	2.4	2.6	1.9	2.5	2.0	2.1	1.0	1.9	1.0
aromatisch	2.2	2.8	1.5	3.1	1.5	2.4	1.0	2.1	1.4
<i>frisch-blumig</i>	<i>1.8</i>	<i>2.1</i>	<i>0.6</i>	<i>3.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.5</i>	<i>0.8</i>	<i>2.0</i>	<i>1.6</i>
<i>mastig-erdig</i>	<i>0.8</i>	<i>0.6</i>	<i>2.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.4</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>	<i>0.6</i>	<i>0.6</i>
<i>fettig</i>	<i>0.2</i>	<i>0.3</i>	<i>2.0</i>	<i>0.4</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>
<i>muffig</i>	<i>0.7</i>	<i>0.6</i>	<i>1.8</i>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>	<i>0.2</i>	<i>0.2</i>	<i>0.5</i>	<i>0.2</i>
<i>Kochnote</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>1.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>0.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.4</i>
<i>ranzig</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>	<i>1.9</i>	<i>0.2</i>	<i>0.0</i>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>	<i>0.2</i>	<i>0.1</i>
<i>Kuhstallnote</i>	<i>0.3</i>	<i>0.0</i>	<i>3.6</i>	<i>0.0</i>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>	<i>0.6</i>	<i>1.0</i>	<i>0.3</i>
<i>terpenig</i>	<i>1.1</i>	<i>1.5</i>	<i>1.7</i>	<i>2.0</i>	<i>0.4</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>
Summe	13.7	14.6	21.1	15.5	8.9	12.4	7.6	13.5	9.5

Tabelle 7.3-15 Geschmackswerte von Kubebenpfeffer

	gemahlener Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	Wasserdampfdestillat von Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	SFE von Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	Ethanolextrakt von gemahlenem Kubebenpfeffer, Fa. Caelo
Abkürzung	Gewürz M	ÄÖ	SFE	Extrakt
pfeffrig-würzig	2.1	2.6	1.9	3.1
frisch	0.7	1.5	1.3	1.7
scharf	1.2	1.0	0.7	1.6
citrusartig	0.1	0.4	0.9	0.8
aromatisch	1.3	1.9	2.0	1.8
<i>muffig-erdig</i>	<i>1.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.6</i>	<i>1.0</i>
<i>fettig-ranzig</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>	<i>0.9</i>	<i>0.9</i>
<i>blumig</i>	<i>1.1</i>	<i>1.4</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>
<i>terpenig</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>	<i>0.3</i>	<i>1.0</i>
<i>bitter</i>	<i>0.8</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.8</i>
<i>grün</i>	<i>0.7</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.3</i>
Summe	10.9	11.8	10.1	13.8

Tabelle 7.3-16 Geruchswerte von Kubebenpfeffer

	gemahlener Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	ganzer Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	Wasserdampfdestillat von Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	SFE von Kubebenpfeffer, Fa. Caelo	Ethanolextrakt von gemahlenem Kubebenpfeffer, Fa. Caelo
Abkürzung	Gewürz M	Gewürz G	ÄÖ	SFE	Extrakt
pfeffrig	1.4	0.9	1.0	2.2	1.9
würzig	2.8	2.1	2.2	2.0	2.0
frisch-scharf	1.7	1.0	1.4	1.1	1.8
citrusartig	2.2	0.7	2.2	1.3	1.9
aromatisch	3.1	1.9	2.7	2.0	2.4
<i>frisch-blumig</i>	<i>2.3</i>	<i>0.9</i>	<i>3.0</i>	<i>1.3</i>	<i>2.1</i>
<i>mastig-erdig</i>	<i>0.8</i>	<i>1.1</i>	<i>0.8</i>	<i>1.0</i>	<i>0.3</i>
<i>fettig</i>	<i>0.7</i>	<i>0.5</i>	<i>0.9</i>	<i>1.2</i>	<i>0.6</i>
<i>muffig</i>	<i>0.4</i>	<i>0.6</i>	<i>0.1</i>	<i>1.0</i>	<i>0.3</i>
<i>terpenig</i>	<i>2.9</i>	<i>1.6</i>	<i>3.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.3</i>
<i>grün</i>	<i>1.7</i>	<i>0.7</i>	<i>1.9</i>	<i>1.0</i>	<i>0.3</i>
<i>pilzig</i>	<i>0.7</i>	<i>1.5</i>	<i>1.2</i>	<i>1.6</i>	<i>0.2</i>
Summe	20.7	13.5	20.5	16.8	15.1

Tabelle 7.3-17 Geschmackswerte von Muskatnuß

	gemahlene Muskatnuß, Fa. Ubena	gemahlene Muskatnuß, Fa. Fuchs	kommerzielles ätherisches Öl Muskatnuß, Fa. Frey+Lau	Wasserdampfdestillat von Muskatnuß, Fa. Fuchs	Wasserdampfdestillat von Muskatnuß, Fa. Ubena	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von Muskatnuß, Fa. Raps	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Muskatnuß, Fa. Kaders	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Muskatnuß (Muskatbutter), Fa. Caelo	ASE (Hexan) von gemah- lener Muskatnuß, Fa. Ubena	ASE (Hexan) von gemah- lener Muskatnuß, Fa. Fuchs
Abkürzung	Gewürz U	Gewürz F	ÄÖ K	ÄÖ F	ÄÖ U	SFE	OR K	OR C	ASE U	ASE F
muskat-würzig	3.9	3.4	1.5	2.3	2.1	2.5	3.2	1.4	3.8	2.3
frisch	2.0	1.6	0.7	0.9	1.0	1.2	1.7	0.8	1.6	1.2
citronig-fruchtig	0.9	0.4	0.5	0.7	0.8	0.6	1.0	0.3	1.6	0.8
süßlich	0.5	0.5	0.3	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3
aromatisch	2.5	2.0	1.3	1.5	1.5	1.6	2.2	1.2	2.2	1.6
kühlend	1.1	0.9	0.5	0.7	0.4	1.0	1.1	0.6	0.6	0.3
scharf	1.1	1.0	0.5	0.9	1.3	0.8	0.7	0.7	0.4	0.6
erdig-dumpf	1.0	0.7	1.5	1.2	1.2	0.8	0.8	0.7	0.4	0.3
wachsig-ölig	1.0	1.1	1.5	0.9	0.9	1.3	1.1	1.1	0.8	0.8
terpenig	1.1	1.2	1.8	1.0	1.1	1.2	1.3	0.6	0.7	0.6
bitter	0.4	0.7	1.2	0.5	0.8	1.0	0.8	0.6	0.2	0.6
seifig	0.8	0.9	1.7	1.3	1.4	1.0	0.9	1.1	0.7	0.7
phenolisch	0.5	0.6	1.2	0.7	0.8	0.4	0.9	0.5	0.6	0.7
Kochnote	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.5	0.0	0.1
Summe	17.1	15.2	14.5	13.4	13.9	14.2	16.5	10.5	14.0	10.9

Tabelle 7.3-18 Geruchswerte von Muskatnuß

	gemahlene Muskatnuß, Fa. Ubena	ganze Muskatnuß, Fa. Ubena	gemahlene Muskatnuß, Fa. Fuchs	kommerzielles ätherisches Öl Muskatnuß, Fa. Frey + Lau	Wasserdampfdestillat von Muskatnuß, Fa. Fuchs	Wasserdampfdestillat von Muskatnuß, Fa. Ubena	kommerzielles ätherisches Öl von Muskatnuß, Fa. Regenbogen	kommerzieller Hochdruck-Aromaextrakt (SFE) von Muskatnuß, Fa. Raps	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Muskatnuß (Muskatbutter), Fa. Caelo	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Muskatnuß, Fa. Kaders	ASE (Hexan) von gemahlener Muskatnuß, Fa. Fuchs, 1. Extraktion	ASE (Hexan) von gemahlener Muskatnuß, Fa. Fuchs, 2. Extraktion	ASE (Hexan) von ganzer Muskatnuß, Fa. Ubena, 1. Extraktion	ASE (Hexan) von ganzer Muskatnuß, Fa. Ubena, 2. Extraktion
Abkürzung	Gewürz M	Gewürz G	Gewürz F	ÄÖ K	ÄÖ F	ÄÖ U	ÄÖ R	SFE	OR C	OR K	ASE F1	ASE F2	ASE U1	ASE U2
muskat-würzig	3.7	3.6	2.8	1.2	3.2	2.2	2.7	3.1	1.4	2.7	3.2	0.6	2.7	1.2
frisch	1.5	1.9	1.4	1.5	1.7	1.0	1.7	1.4	1.2	1.5	1.5	0.3	1.7	0.9
citronig	1.1	0.8	1.8	1.1	1.6	1.4	2.0	1.2	1.5	1.7	0.9	0.2	1.3	0.9
scharf	2.3	1.4	2.6	0.4	0.8	0.6	0.5	1.7	0.8	1.3	0.8	0.2	0.6	0.6
aromatisch	3.0	2.6	2.5	1.5	2.1	1.4	2.0	2.3	1.7	2.3	2.5	0.2	2.1	1.2
erdig-dumpf	1.1	0.9	1.1	0.7	1.7	1.3	0.8	1.8	1.8	1.3	2.0	0.0	0.9	0.4
fruchtig-süßlich	0.9	0.7	1.2	1.7	1.8	1.1	0.9	1.0	1.6	1.2	0.7	0.6	1.1	1.0
wachsig-ölig	0.6	0.7	0.7	1.3	1.1	1.0	1.1	1.3	2.4	1.7	1.3	0.2	0.7	0.6
Kochnote	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4	0.2	0.4	0.4
seifig	1.2	0.6	1.2	1.0	1.2	0.7	0.8	0.9	1.5	1.2	1.3	0.1	0.8	0.7
terpenig	1.6	1.2	1.5	1.4	2.0	1.2	1.3	1.6	2.1	1.9	1.7	0.1	1.2	0.4
kühlend	1.2	0.6	1.0	0.8	1.0	0.6	0.7	0.9	0.7	1.1	1.2	0.1	0.9	0.7
phenolisch	0.9	0.4	0.6	0.7	0.9	0.6	0.9	1.1	1.3	1.0	1.4	0.2	0.8	0.5
Summe	19.3	15.7	18.8	13.9	19.8	13.8	15.9	18.8	18.5	19.5	18.9	3.0	15.2	9.5

Tabelle 7.3-19 Geschmackswerte von Macis

	gemahlener Macis, Fa. Caelo	kommerzielles ätherisches Öl Macis, Fa. Wasserführ	Wasserdampfdestillat von Macis, Fa. Caelo	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Macis, Fa. Kaders	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Macis, Fa. Flavex	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von Macis, Fa. Raps	kommerzielles Oleoresin (Extrakt) Macis, Fa. Kaders
Abkürzung	Gewürz M	ÄÖ K	ÄÖ C	SFE K	SFE F	SFE R	OR
macis-würzig	2.8	2.4	1.7	2.0	2.8	2.2	2.6
frisch	0.9	1.1	0.7	1.2	1.4	1.4	1.3
citronig-fruchtig	0.9	0.6	0.8	1.2	1.6	0.8	0.8
süßlich	0.5	0.2	0.0	0.5	0.7	0.4	0.4
aromatisch	1.5	1.4	1.2	1.6	1.5	1.5	1.8
kühlend	0.3	0.4	0.2	0.5	0.9	0.7	0.5
scharf	0.5	0.6	0.6	0.3	1.1	0.8	0.8
erdig-dumpf	1.0	2.0	1.7	1.3	0.9	0.6	0.9
wachsig-ölig	1.4	1.4	1.9	0.8	1.2	0.9	1.2
terpenig	1.1	1.3	0.9	0.8	1.3	1.3	1.1
bitter	1.0	1.2	1.0	0.8	0.8	1.1	0.7
seifig	1.4	2.0	1.9	1.2	1.5	1.5	1.6
phenolisch	0.7	0.8	0.7	0.9	0.9	0.9	1.1
Kochnote	0.3	0.2	0.6	0.1	0.4	0.3	0.3
Summe	14.3	15.6	13.9	13.2	17.0	14.4	15.1

Tabelle 7.3-20 Geruchswerte von Macis

	gemahlener Macis, Fa. Caelo	ganzer Macis, Fa. Caelo	kommerzielles ätherisches Öl Macis, Fa. Wasserführ	Wasserdampfdestillat von Macis, Fa. Caelo	kommerzielles ätherisches Öl von Macis, Fa. Regenbogen	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Macis, Fa. Kaders	kommerzielles Hochdruck- Aromaöl (SFE) von Macis, Fa. Flavex	kommerzieller Hochdruck- Aromaextrakt (SFE) von Macis, Fa. Raps	kommerzieller Oleoresin (Extrakt) Macis, Fa. Kaders
Abkürzung	Gewürz M	Gewürz G	ÄÖ K	ÄÖ C	ÄÖ R	SFE K	SFE F	SFE R	OR
macis-würzig	3.5	1.9	2.5	2.1	2.9	2.8	3.7	2.2	2.1
frisch	1.6	0.4	2.5	1.0	1.8	1.3	2.2	0.7	1.3
citronig	2.3	0.9	2.5	0.9	1.3	1.2	2.2	1.1	1.3
aromatisch	2.3	1.0	2.6	1.7	2.2	2.2	2.2	1.9	2.0
erdig-dumpf	1.3	1.9	1.1	1.5	0.4	1.5	0.9	2.3	1.3
scharf	1.6	0.6	0.9	1.0	0.8	1.9	1.4	1.3	1.3
fruchtig-süßlich	1.3	1.2	1.9	1.1	1.5	1.0	1.6	0.8	1.9
wachsig-ölig	1.6	1.4	1.1	1.6	0.8	1.4	1.2	1.6	1.9
Kochnote	0.7	0.7	0.4	1.2	0.3	0.8	0.4	1.1	1.0
seifig	1.1	0.6	2.7	1.0	1.0	0.9	1.5	0.7	1.2
terpenig	2.0	0.8	1.8	1.4	0.7	1.7	1.8	1.8	1.8
kühlend	0.7	0.2	1.3	0.6	0.9	0.6	1.0	0.3	0.7
phenolisch	1.3	1.0	0.4	1.1	0.8	1.5	1.4	1.7	0.8
Summe	21.3	12.6	21.7	16.2	15.4	18.8	21.5	17.5	18.6

7.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.2-1 Lebensmittelrecht für Gewürze und Extrakte	1-5
Abbildung 1.10-1 Monoterpenkohlenwasserstoffe	1-16
Abbildung 1.10-2 oxygenierte Monoterpene.....	1-16
Abbildung 1.10-3 Sesquiterpenkohlenwasserstoffe	1-16
Abbildung 1.10-4 oxygenierte Sesquiterpene.....	1-16
Abbildung 1.10-5 Phenylpropanderivate.....	1-17
Abbildung 1.10-6 Säureamide des Pfeffers	1-18
Abbildung 1.10-7 Antioxidantien in Gewürzen	1-19
Abbildung 1.11-1 Teilfaktoren bei der Ausbildung von Aroma und Flavor	1-19
Abbildung 1.11-2 Aromagramm nach Ney [1987].....	1-20
Abbildung 1.11-3 Längsschnitt durch die menschliche Nase.....	1-20
Abbildung 1.11-4 Zonen der Geschmacksempfindung	1-21
Abbildung 3.3-1 Majoran (Pflanze).....	3-27
Abbildung 3.3-2 Wasserdampfdestillationsapparatur	3-28
Abbildung 3.3-3 Soxhlet-Apparatur	3-31
Abbildung 3.3-4 Schematischer Aufbau der ASE-Apparatur	3-35
Abbildung 3.3-5 Löslichkeitsisothermen von Piperin in verdichtetem CO ₂	3-38
Abbildung 3.3-6 Schematischer Aufbau des SFE-Gerätes.....	3-39
Abbildung 3.3-7 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Majoran (Fa. Ubena; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-39
Abbildung 3.3-8 Gaschromatogramm eines Wasserdampfdestillates von Majoran (Fa. Ubena; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-39
Abbildung 3.3-9 Dünnschichtchromatogramm eines SFE-Aromas (5er-Fractionen) und eines Wasserdampfdestillates von Majoran.....	3-41
Abbildung 3.3-10 Gaschromatogramm einer homologen Alkanreihe (DB-Wax-Kapillare)	3-43
Abbildung 3.3-11 Gaschromatogramm einer homologen Alkanreihe (Supelcowax-10-Kapillare).....	3-44
Abbildung 3.3-12 Gaschromatogramm einer homologen Reihe von Fettsäuren (DB-Wax-Kapillare).....	3-45
Abbildung 3.3-13 Gaschromatogramm einer homologen Reihe von Fettsäuren (Supelcowax-10-Kapillare).....	3-46
Abbildung 3.3-14 Gaschromatogramm eines ASE-Aromas von Majoran (Fa. Fuchs; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-48
Abbildung 3.3-15 Geschmacksprofile frischen Majorans und eines ASE-Aromas	3-52
Abbildung 3.3-16 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Majoranaromen	3-56
Abbildung 3.4-1 Thymian (<i>Thymus vulgaris</i>)	3-60
Abbildung 3.4-2 Schema des SFC-MS-Interfaces.....	3-62
Abbildung 3.4-3 Schema der Vorsäulenkonstruktion	3-62
Abbildung 3.4-4 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (ohne Vorsäulentchnik).....	3-63
Abbildung 3.4-5 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (mit Vorsäulentchnik).....	3-63
Abbildung 3.4-6 SFC-MS-Spektrum von p-Cymen (ohne Vorsäulentchnik)	3-64
Abbildung 3.4-7 SFC-MS-Spektrum von p-Cymen (mit Vorsäulentchnik).....	3-64
Abbildung 3.4-8 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (Fa. Flavex;).....	3-65

Abbildung 3.4-9 SFC-MS-RIC eines SFE-Aromas von Thymian (Fa. Flavex; enhanced)...	3-65
Abbildung 3.4-10 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Thymian (Fa. Flavex; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-66
Abbildung 3.4-11 Geruchsprofile ätherischer Thymianöle	3-70
Abbildung 3.4-12 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Thymianaromen	3-75
Abbildung 3.5-1 Basilikum (Pflanze).....	3-76
Abbildung 3.5-2 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Basilikum (Fa. Flavex; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-78
Abbildung 3.5-3 Geruchsprofile ätherischer Basilikumöle	3-81
Abbildung 3.5-4 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Basilikumaromen	3-86
Abbildung 3.6-1 Pfeffer (Pflanze)	3-87
Abbildung 3.6-2 Pfeffer (Rispe)	3-87
Abbildung 3.6-3 GC-MS-TIC eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer	3-90
Abbildung 3.6-4 SFC-MS-TIC eines ASE-Aromas von schwarzem Pfeffer	3-91
Abbildung 3.6-5 Formel des E,E-Piperin mit NMR-Spektraldaten in CDCl ₃	3-93
Abbildung 3.6-6 Formel des E,E-Piperin mit NMR-Spektraldaten in C ₆ D ₆	3-93
Abbildung 3.6-7 Vergleich der ¹³ C-NMR-Spektren eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (total; Fa. Raps) mit denen des E,E-Piperins in CDCl ₃	3-94
Abbildung 3.6-8 Vergleich der ¹³ C-NMR-Spektren eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (total; Fa. Raps) mit denen des E,E-Piperins in C ₆ D ₆	3-95
Abbildung 3.6-9 Gaschromatogramme der HPLC-Fractionen eines SFE-Aromas von weißem Pfeffer (selektiv; Fa. Raps)	3-97
Abbildung 3.6-10 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von schwarzem Pfeffer (selektiv, Fa. Raps; DB-1-Kapillare)	3-100
Abbildung 3.6-11 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von weißem Pfeffer (total, Fa. Raps; DB-1-Kapillare)	3-104
Abbildung 3.6-12 Gaschromatogramm eines ASE-Aromas von grünem Pfeffer (Ethanol, Fa. Ubenä; DB-1-Kapillare).....	3-108
Abbildung 3.6-13 Geschmacksprofile gemahlener Pfefferkörner	3-111
Abbildung 3.6-14 Geruchsprofil von ätherischem Pfefferöl [PINO 1992].....	3-112
Abbildung 3.6-15 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der schwarzen Pfefferaromen	3-121
Abbildung 3.6-16 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der weißen Pfefferaromen ...	3-122
Abbildung 3.6-17 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der grünen Pfefferaromen ...	3-122
Abbildung 3.7-1 Kubebenpfefferkörner und Rispenanteile (getrocknet).....	3-124
Abbildung 3.7-2 Gaschromatogramm eines Wasserdampfdestillates von Kubebenpfeffer (Fa. Caelo; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-127
Abbildung 3.7-3 Geruchsprofile eines gemahlene Kubebenpfeffers und dessen Wasserdampfdestillat.....	3-130
Abbildung 3.7-4 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Kubebenpfefferaromen ...	3-132
Abbildung 3.8-1 Muskatnußfrucht	3-135
Abbildung 3.8-2 Macis und aufgebrochene Muskatnuß.....	3-135
Abbildung 3.8-3 gesammelte Muskatnüsse	3-136
Abbildung 3.8-4 Gaschromatogramm eines ätherischen Muskatnußöls (Fa. Frey + Lau; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-138
Abbildung 3.8-5 Gaschromatogramm eines ätherischen Muskatnußöls (Fa. Frey + Lau; DB-1-Kapillare).....	3-139
Abbildung 3.8-6 ¹³ C-NMR-Spektrum eines Macisoleoresins (Fa. Kaders).....	3-140

Abbildung 3.8-7 ¹³ C-NMR-Spektren 180-170 und 170-150 ppm eines Macisoleoresins...	3-141
Abbildung 3.8-8 ¹³ C-NMR-Spektren 150-135 und 135-130 ppm eines Macisoleoresins...	3-141
Abbildung 3.8-9 ¹³ C-NMR-Spektren 130-125 und 125-116 ppm eines Macisoleoresins...	3-142
Abbildung 3.8-10 ¹³ C-NMR-Spektren 116-101 und 101-70 ppm eines Macisoleoresins...	3-142
Abbildung 3.8-11 ¹³ C-NMR-Spektren 70-40 und 40-35 ppm eines Macisoleoresins.....	3-142
Abbildung 3.8-12 ¹³ C-NMR-Spektren 35-30 und 30-25 ppm eines Macisoleoresins.....	3-143
Abbildung 3.8-13 ¹³ C-NMR-Spektren 25-20 und 20-15 ppm eines Macisoleoresins.....	3-143
Abbildung 3.8-14 ¹³ C-NMR-Spektrum 15-10 ppm eines Macisoleoresins	3-143
Abbildung 3.8-15 Gaschromatogramm eines Wasserdampfdestillates von Muskatnuß (Fa. Fuchs; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-148
Abbildung 3.8-16 Gaschromatogramm eines SFE-Aromas von Macis (Fa. Flavex; Supelcowax-10-Kapillare).....	3-151
Abbildung 3.8-17 Geschmacksprofile der Oleoresine von Muskatnuß und Macis	3-153
Abbildung 3.8-18 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Muskatnußaromen	3-162
Abbildung 3.8-19 Anteile der einzelnen Inhaltsstoffgruppen der Macisaromen.....	3-162
Abbildung 7.1-1 GC-MS-Spektrum von E,E-Piperin	7-197
Abbildung 7.1-2 GC-MS-Spektrum von Pellitorin	7-197
Abbildung 7.1-3 SFC-MS-Spektrum von E,E-Piperin.....	7-198
Abbildung 7.1-4 SFC-MS-Spektrum von Pellitorin.....	7-198
Abbildung 7.1-5 SFC-MS-Spektrum von Piperanin	7-199
Abbildung 7.1-6 SFC-MS-Spektrum von Piperettin	7-199
Abbildung 7.3-1 Formblatt der Einfach beschreibenden Prüfung	7-203
Abbildung 7.3-2 Formblatt der Profilprüfung (Teil I).....	7-204
Abbildung 7.3-3 Formblatt der Profilprüfung (Teil II).....	7-205

7.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1-1 Einteilung der Gewürze.....	1-2
Tabelle 1.2-1 Extraktionslösungsmittel für die Herstellung von Aromen.....	1-6
Tabelle 1.2-2 Lösungsmittel bzw. Trägerstoffe für Aromen	1-6
Tabelle 1.2-3 Konservierungsstoffe für Aromen.....	1-7
Tabelle 1.2-4 Antioxidationsmittel für Aromen	1-7
Tabelle 1.3-1 Jährlicher Welthandel mit Gewürzen	1-8
Tabelle 1.3-2 Verbrauch von unverarbeiteten Gewürzen in D	1-8
Tabelle 1.3-3 Importe einzelner Gewürzarten (t)	1-9
Tabelle 1.3-4 Erzeugerpreise für ätherische Öle 1995 und 1996	1-9
Tabelle 1.4-1 Verwendungshäufigkeit verschiedener Aromen	1-10
Tabelle 1.4-2 Erwartungen an die Verwendungshäufigkeit verschiedener Aromen	1-10
Tabelle 1.5-1 Vor- und Nachteile von Gewürzen, Gewürzölen und Gewürzextrakten.....	1-11
Tabelle 1.6-1 Einsatzgebiete von Gewürzextrakten	1-12
Tabelle 3.1-1 Zusammenstellung der analytisch untersuchten Proben.....	3-23
Tabelle 3.1-2 Zusammenstellung der sensorisch untersuchten Proben	3-24
Tabelle 3.2-1 Primäre Inhaltsstoffe von Basilikum, Macis, Majoran und Muskatnuß.....	3-25
Tabelle 3.2-2 Primäre Inhaltsstoffe von Pfeffer und Thymian	3-26
Tabelle 3.3-1 Zusammensetzung der Wasserdampfdestillate von Majoran bei unterschiedlich gepufferten Destillationswassern.....	3-30
Tabelle 3.3-2 Gegenüberstellung der Zusammensetzung eines Pentanextraktes und eines Wasserdampfdestillates von Majoran.....	3-32
Tabelle 3.3-3 Zusammensetzung von Majoranpentanextrakten mit und ohne Mikrowelleneinsatz.....	3-34
Tabelle 3.3-4 Ausbeute der Extraktionen mit der ASE™ 200	3-36
Tabelle 3.3-5 Die untersuchten Proben von Majoran.....	3-47
Tabelle 3.3-6 Zusammensetzung der Majoranaromen (Teil I).....	3-50
Tabelle 3.3-7 Zusammensetzung der Majoranaromen (Teil II).....	3-51
Tabelle 3.3-8 Qualitätswerte Geschmack von Majoran.....	3-54
Tabelle 3.3-9 Qualitätswerte Geruch von Majoran	3-55
Tabelle 3.3-10 Qualitätswerte und Inhaltsstoffe Majoran im Vergleich	3-57
Tabelle 3.4-1 Die untersuchten Proben von Thymian	3-67
Tabelle 3.4-2 Zusammensetzung der Thymianaromen.....	3-69
Tabelle 3.4-3 Qualitätswerte Geschmack von Thymian.....	3-72
Tabelle 3.4-4 Qualitätswerte Geruch von Thymian.....	3-72
Tabelle 3.4-5 Anteile ausgewählter Inhaltsstoffe und Geruchsnoten von ätherischen Thymianölen.....	3-73
Tabelle 3.5-1 Die untersuchten Proben von Basilikum	3-79
Tabelle 3.5-2 Zusammensetzung der Basilikumaromen.....	3-80
Tabelle 3.5-3 Qualitätswerte Geschmack von Basilikum.....	3-84
Tabelle 3.5-4 Qualitätswerte Geruch von Basilikum	3-84
Tabelle 3.6-1 NMR-Spektraldaten von E,E-Piperin in CDCl ₃ und C ₆ D ₆	3-93
Tabelle 3.6-2 Sensorische Beurteilung der HPLC-Fractionen eines SFE-Aromas von weißem Pfeffer (selektiv; Fa. Raps)	3-98
Tabelle 3.6-3 Die untersuchten Proben von schwarzem Pfeffer	3-99
Tabelle 3.6-4 Zusammensetzung der schwarzen Pfefferaromen	3-102

Tabelle 3.6-5 Die untersuchten Proben von weißem Pfeffer.....	3-103
Tabelle 3.6-6 Zusammensetzung der weißen Pfefferaromen	3-106
Tabelle 3.6-7 Die untersuchten Proben von grünem Pfeffer	3-107
Tabelle 3.6-8 Zusammensetzung der grünen Pfefferaromen.....	3-110
Tabelle 3.6-9 Qualitätswerte Geschmack von schwarzem Pfeffer.....	3-116
Tabelle 3.6-10 Qualitätswerte Geschmack von weißem Pfeffer	3-116
Tabelle 3.6-11 Qualitätswerte Geschmack von grünem Pfeffer.....	3-117
Tabelle 3.6-12 Qualitätswerte Geruch von schwarzem Pfeffer.....	3-117
Tabelle 3.6-13 Qualitätswerte Geruch von weißem Pfeffer	3-118
Tabelle 3.6-14 Qualitätswerte Geruch von grünem Pfeffer.....	3-118
Tabelle 3.7-1 Die untersuchten Proben von Kubebenpfeffer	3-126
Tabelle 3.7-2 Zusammensetzung der Kubebenpfefferaromen.....	3-128
Tabelle 3.7-3 Qualitätswerte Geschmack von Kubebenpfeffer.....	3-131
Tabelle 3.7-4 Qualitätswerte Geruch von Kubebenpfeffer.....	3-131
Tabelle 3.8-1 Zusammensetzung eines Macisoleoresins (Fa. Kaders).....	3-141
Tabelle 3.8-2 ¹³ C-NMR-Daten eines Macisoleoresins (Fa. Kaders).....	3-144
Tabelle 3.8-3 Die untersuchten Proben von Muskatnuß	3-146
Tabelle 3.8-4 Zusammensetzung der Muskatnußaromen.....	3-149
Tabelle 3.8-5 Die untersuchten Proben von Macis.....	3-150
Tabelle 3.8-6 Zusammensetzung der Macisaromen	3-152
Tabelle 3.8-7 Qualitätswerte Geschmack von Muskatnuß.....	3-157
Tabelle 3.8-8 Qualitätswerte Geschmack von Macis	3-157
Tabelle 3.8-9 Qualitätswerte Geruch von Muskatnuß.....	3-158
Tabelle 3.8-10 Qualitätswerte Geruch von Macis	3-159
Tabelle 3.8-11 Fettsäurezusammensetzung von Muskatnuß und Macis	3-163
Tabelle 4.4-1 Zusammenfassung ausgewählter Qualitätswerte Geschmack	4-174
Tabelle 4.4-2 Zusammenfassung ausgewählter Qualitätswerte Geruch	4-174
Tabelle 6.1-1 Untersuchte ätherische Handelsöle.....	6-183
Tabelle 6.1-2 Untersuchte Handelsextrakte.....	6-184
Tabelle 6.1-3 Untersuchte Gewürze	6-185
Tabelle 6.2-1 Extraktionsbedingungen der Lösungsmittlextraktion.....	6-186
Tabelle 6.2-2 Extraktionsbedingungen der Mikrowellenextraktion.....	6-186
Tabelle 6.2-3 Extraktionsbedingungen der ASE	6-187
Tabelle 6.2-4 Extraktionsbedingungen der SFE.....	6-187
Tabelle 6.3-1 GC-System	6-188
Tabelle 6.3-2 GC-Trennparameter.....	6-188
Tabelle 6.3-3 GC-MS-Systeme	6-189
Tabelle 6.3-4 GC-MS-Trennparameter	6-189
Tabelle 6.3-5 SFC-MS-System.....	6-190
Tabelle 6.3-6 SFC-MS-Trennparameter.....	6-190
Tabelle 6.3-7 Meßbedingungen der ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	6-191
Tabelle 6.3-8 Parameter der Dünnschichtchromatographie	6-191
Tabelle 6.3-9 Parameter der Trockensäulen-Chromatographie.....	6-192
Tabelle 6.3-10 Parameter der HPLC.....	6-192
Tabelle 7.2-1 ¹³ C-NMR-Daten von Monoterpenkohlenwasserstoffen.....	7-200
Tabelle 7.2-2 ¹³ C-NMR-Daten von Monoterpenkohlenwasserstoffen und Aliphaten	7-200
Tabelle 7.2-3 ¹³ C-NMR-Daten von oxygenierten Monoterpenen I.....	7-200
Tabelle 7.2-4 ¹³ C-NMR-Daten von oxygenierten Monoterpenen II.....	7-201

Tabelle 7.2-5 ^{13}C -NMR-Daten von Phenylpropanen	7-201
Tabelle 7.2-6 ^{13}C -NMR-Daten von Piperin, β -Caryophyllen und Caryophyllenoxid	7-201
Tabelle 7.2-7 ^{13}C -NMR-Daten von Extraktzusätzen, Sojaöl und Fettsäuren.....	7-202
Tabelle 7.3-1 Übersicht über den Lehrstoff der Lehrveranstaltung Lebensmittelsensorik..	7-202
Tabelle 7.3-2 Geschmackswerte von Majoran	7-206
Tabelle 7.3-3 Geruchswerte von Majoran (Teil I).....	7-207
Tabelle 7.3-4 Geruchswerte von Majoran (Teil II).....	7-207
Tabelle 7.3-5 Geschmackswerte von Thymian.....	7-208
Tabelle 7.3-6 Geruchswerte von Thymian	7-208
Tabelle 7.3-7 Geschmackswerte von Basilikum	7-209
Tabelle 7.3-8 Geruchswerte von Basilikum	7-209
Tabelle 7.3-9 Geschmackswerte von schwarzem Pfeffer.....	7-210
Tabelle 7.3-10 Geruchswerte von schwarzem Pfeffer.....	7-210
Tabelle 7.3-11 Geschmackswerte von weißem Pfeffer	7-211
Tabelle 7.3-12 Geruchswerte von weißem Pfeffer	7-211
Tabelle 7.3-13 Geschmackswerte von grünem Pfeffer.....	7-212
Tabelle 7.3-14 Geruchswerte von grünem Pfeffer.....	7-212
Tabelle 7.3-15 Geschmackswerte von Kubebenpfeffer.....	7-213
Tabelle 7.3-16 Geruchswerte von Kubebenpfeffer.....	7-213
Tabelle 7.3-17 Geschmackswerte von Muskatnuß.....	7-214
Tabelle 7.3-18 Geruchswerte von Muskatnuß.....	7-214
Tabelle 7.3-19 Geschmackswerte von Macis	7-215
Tabelle 7.3-20 Geruchswerte von Macis	7-215

8 Literaturverzeichnis

- AKGÜL A (1989)
Volatile oil composition of sweet basil (*Ocimum basilicum* L.) cultivated in Turkey. *Nahrung* 33:87-88.
- AMIOT G, VRINAT H, ZOLA A, CORNETEAU H, ROUZET M (1992)
A propos du contrôle de la qualité de l'huile essentielle de Noix de Muscade (Indonésie). *Rivista Ital EPPOS (Spec. Edn.)* 691-697.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE [1984]
Application of gas-liquid chromatography to the analysis of essential oils Part XI. monographs for seven essential oils. *Analyst* 109:1343-1360.
- ANKLAM E, MÜLLER A (1993)
Extraktion von Vanillin aus Vanille-Zuckern verschiedener europäischer Provenienz mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid, in: GDCh: 24. Hauptvers. 5.-11.9.1993. Hamburg. Weinheim: VCH.
- ARCHER AW (1986)
Separation and determination of piperine in ground pepper by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr* 351:595-598.
- ARCHER AW (1988)
Determination of safrole and myristicin in nutmeg and mace by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr* 438:117-121.
- BARITAUX O, RICHARD H, TOUCHE J, DERBESY M (1992)
Effects of drying and storage of herbs and spices on the essential oil. Part I. Basil, *Ocimum basilicum* L. *Flav Fragr J* 7:267-271.
- BELITZ H-D, GROSCH W (1987)
Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo: Springer 3. Aufl.
- BESTMANN HJ, ERLER J, VOSTROWKY O (1985)
Extraktion von Thymian mit flüssigem CO₂ im Labormaßstab. *Zeit Lebensm Unters Forsch* 180:491-493.
- BLUM C, BECKER K, KUBECZKA K-H (1996 I)
SFC-MS an Thymian-Extrakten (*Thymus vulgaris* L.). Poster. *Analytica '96*. April 1996. München.
- BLUM C, KUBECZKA K-H (1995)
Supercritical Fluid Chromatography of Supercritical Fluid Extracts of Spices with Mass Spectrometric Identification. Poster. *EuroFoodChem VIII*. September 1995. Wien.
- BLUM C, KUBECZKA K-H (1996 I)
Analytik und Sensorik unterschiedlich gewonnener Gewürzextrakte und -öle. Poster. *Internationaler Lebensmittelchemikertag '96*. September 1996. Freiburg/Breisgau.
- BLUM C, KUBECZKA K-H (1996 II)
Zur Qualität von ASE- und SFE-Gewürzextrakten. *Chem Rundschau* 1996 43/44:17,20.
- BLUM C, KUBECZKA K-H, BECKER K. (1996 II)
SFC-MS Investigation of Spice Extracts. Poster. *27th ISEO*. September 1996. Wien.
- BLUM C, SCHULTZE W, KUBECZKA K-H (1995)
Comparison of two CGC Carbowax Columns. Poster. *26th ISEO*. September 1995. Hamburg.

- BORGES P, PINO J (1993)
Preparation of black pepper oleoresin by alcohol extraction. *Nahrung* 37:127-130.
- BUCKLE KA, RATHNAWATHIE M, BROPHY JJ (1985)
Compositional differences of black, green and white pepper (*Piper nigrum* L.) oil from three cultivars. *J Food Techn* 20:599-613.
- CHESTER TL, INNIS DP (1995)
Quantitative Open-Tubular Supercritical Fluid Chromatography Using Direct Injection onto a Retention Gap. In: MARKIDES KE (ED.) Proceedings of the 3rd European Symposium on Analytical and Supercritical Fluid Chromatography and Extraction. Uppsala. September 1995.
- CLARK GS (1995)
Thymol. *Perfumer & Flavorist* 20:41-44.
- CLASSEN HG (1994)
Lebensmitteltoxikologie. In: MARQUARDT H, SCHÄFER SG (HRSG.). *Lehrbuch der Toxikologie*. Mannheim Leipzig Wien Zürich: BI-Wiss-Verl 6. Aufl. 758-779.
- CORNWELL CP, LEACH DN, WYLLIE SG (1999)
The origin of Terpinen-4-ol in the steam distillates of *Melaleuca argentea*, *M. dissitiflora* and *M. linariifolia*. *J Essent Oil Res* 11:49-53.
- DIEHL BWK, OCKEL W (1995)
Ermittlung der Fettsäureverteilung durch ¹³C-NMR-Spektroskopie. *Fat Sci Technol* 97:115-118.
- DIONEX (1995)
ASE™ 200 für die beschleunigte Lösemittlextraktion. Sunnyvale Idstein Olten Wien: Firmenschrift der Dionex Corporation.
- EBEL S, ROTH HJ (HRSG.) (1987)
Lexikon der Pharmazie. Stuttgart New York: Thieme.
- EHLERS D, BARTHOLOMAE S (1993)
Hochdruckflüssigkeitschromatographische Untersuchung von Vanille-CO₂-Hochdruckextrakten - Vergleich mit konventionell hergestellten alkoholischen Vanilleextrakten, in: GDCh: 24. Hauptvers. 5.-11.9.1993. Hamburg. Weinheim: VCH.
- ENGELHARDT H (1993)
Analytische Trennmethode: Der Stand der Dinge. *Nachr Chem Tech Lab* 41(2):21-27.
- FISCHER N, NITZ S, DRAWERT F (1987)
Original flavour compounds and the essential oil composition of marjoram (*Majorana hortensis* Moench). *Flav Fragr J* 2:55-61.
- FISCHER N, NITZ S, DRAWERT F (1988)
Original composition of marjoram flavor and its changes during processing. *J Agric Food Chem* 36:996-1003.
- FLAVORS MARKET STUDY (1991)
Prepared Foods. Chicago: Gorman Publishing Company
- FLIEDNER I, WILHELMI F (1993)
Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik. Hamburg: Behr 2. Aufl.
- FORMÁČEK V, KUBECZKA K-H (1982)
Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy. Chichester, New York: Wiley Heyden Ltd.

- FORMÁČEK V, KUBECZKA K-H (1982)
Quantitative Analyse ätherischer Öle mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie,
In: KUBECZKA K-H (HRSG.). Ätherische Öle, Ergebnisse internationaler
Arbeitstagungen in Würzburg und Groningen. Stuttgart New York: Thieme
- FORTH W, HENSCHLER D, RUMMEL W, STARKE K (HRSG.) (1992)
Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. Mannheim Leipzig Wien
Zürich: BI-Wiss-Verl 6. Aufl.
- FRANKE W, KENSBOCK H (1981)
Vitamin C-Gehalte von heimischen Wildgemüse- und Wildsalatarten.
Ernährungs-Umschau 28:187-191.
- FRANZKE C (HRSG.) (1996)
Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Hamburg: Behr 3. Aufl.
- FREIST W (1991)
Der scharfe Geschmack des Pfeffers. Chem Unserer Zeit 25:135-142.
- FROHNE D, PFÄNDER HJ (1997)
Giftpflanzen. Stuttgart: Wiss Verl-Ges 4. Aufl.
- GEISTER H (1989)
Piperin - Schärfestoff im Pfeffer und Pfefferoleoresin. Fleischwirtschaft 69:1664-1666.
- GERHARDT U (1972)
Veränderungen der Gewürzinhaltstoffe durch verschiedene Faktoren.
Fleischwirtschaft 1:77-80.
- GERHARDT U (1994)
Gewürze in der Lebensmittelindustrie: Eigenschaften - Technologien - Verwendung.
Hamburg: Behr 2. Aufl.
- GILDEMEISTER E, HOFFMANN F (1931)
Die ätherischen Öle. Miltitz: Schimmel 3. Aufl. Band 3.
- GOPALAKRISHNAN M, MENON N, PADMAKUMARI KP, JAYALEKSHMY A AND
NARAYANAN CS (1993)
GC analysis and odor profiles of four new Indian genotypes of *Piper nigrum* L.
J Essent Oil Res 5:247-253.
- GRAYER RJ, KITE GC, GOLDSTONE FJ, BRYAN SE, PATON A, PUTIEVSKY E (1996)
Infraspecific taxonomy and essential oil chemotypes in sweet basil, *Ocimum basilicum*.
Phytochemistry 43(5):1033-1039.
- GUPTA SC (1996)
Variation in herbage yield, oil yield and major component of various *Ocimum*
species/varieties (chemotypes) harvested at different stages of maturity. J Essent Oil Res
8:275-279.
- HÄNSEL R, KELLER K, RIMPLER H, SCHNEIDER G (HRSG.) (1993)
Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. Berlin Heidelberg New York London
Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest: Springer 5. Aufl.
- HÖRHAMMER L (HRSG.) (1977)
Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. Berlin Heidelberg New York:
Springer 4. Aufl.
- HARTMANN G (1993)
Einsatz von Hochdruckextrakten in der Lebensmittelproduktion. Fleischwirtschaft
73(4):404-411.

- HOLTHUIJZEN J (1994)
Ätherische Öle und glykosidisch gebundene flüchtige Inhaltsstoffe in ausgewählten Arten der Gattung *Thymus* L. Dissertation. FB Biologie Universität Hamburg.
- HUANG EC, JACKSON BJ, MARKIDES KE, LEE ML (1988 I)
Direct coupling of capillary supercritical fluid chromatography to high resolution mass spectrometry with minimum modification. *Chromatographia* 25:51-54.
- HUANG EC, JACKSON BJ, MARKIDES KE, LEE ML (1988 II)
Direct heated interface probe for capillary supercritical fluid chromatography/double focusing mass spectrometry. *Anal Chem* 60:2715-2719.
- HUSAIN F (1996)
Trends in the international spice trade. *Int Trade Forum* 1996(2):14-15,33-34.
- HUSSAIN H (1992)
Gewürze: Trends auf dem Weltmarkt. *Int Trade Forum* 1992(4):30-31.
- JABLONSKA A, HANSEN M (1993)
Determination of chlorinated pesticides by capillary supercritical fluid chromatography-mass spectrometry with positive- and negative-ion detection. *J Chromatogr* 647:341-350.
- JEAN F-I, COLLIN GJ, LORD D (1992)
Essential oils and microwave extracts of cultivated plants. *Perfumer & Flavorist* 17(3):35-41.
- JELEŃ H, KAMIŃSKI E (1994)
Oznaczenie safrolu i mirystycyny w olejkach eterycznych metodą chromatografii gazowej (spektrometrii masowej sim). *Bromat Chem Toksykol* 26(3):269-274.
- JELLINEK G (1981)
Sensorische Lebensmittelprüfung. Lehrbuch für die Praxis. Pattensen: D & PS.
- JELLINEK P (1994)
Die psychologischen Grundlagen der Parfümerie. Heidelberg: Hüthig 4. Aufl.
- JEROMI PD, RAMANATHAN A (1993)
World pepper market and india: An analysis of growth and instability. *Ind J Agric Econ* 48(1):88-97.
- JIMENEZ J, NAVARRO MC, MONTILLA MP, MARTIN A, MARTINEZ A (1993)
Thymus zygis oil: its effects on CCl₄ - induced hepatotoxicity and free-radical scavenger activity. *J Essent Oil Res* 5:153-158.
- JOULAIN D, KÖNIG WA (1998)
The atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons. Hamburg: E.B.-Verlag.
- KALINOSKI HT, HARGISS LO (1989)
Design and industrial applications of a removable probe interface for direct capillary supercritical fluid-chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr* 474:69-82.
- KALINOSKI HT, UDSETH HR, CHESS EK, SMITH RD (1987)
Capillary supercritical fluid chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr* 394:3-14.
- KERROLA K, KALLIO H (1993)
Volatile compounds and odor characteristics of carbon dioxide extracts of coriander fruits. *J Agric Food Chem* 41:785-790.
- KESZTHELYI G (1987)
Gewürzextrakte, Gewürzzubereitungen und Gewürzaromen (Gewürzessenzen) und deren Beurteilung. *Ernährung/Nutrition* 11(3):195-196.

- KOLLMANNSBERGER H, NITZ S (1992)
Säureamide in Hochdruckextrakten aus Muntok-Pfeffer. Chem Mikrobiol Technol Lebensm 14:87-94.
- KOLLMANNSBERGER H und NITZ S (1993)
Über die Aromastoffzusammensetzung von Hochdruckextrakten: 2. Piment (*Pimenta dioica*). Chem Mikrobiol Technol Lebensm 15:116-126.
- KOLLMANNSBERGER H und NITZ S (1993)
Über die Aromastoffzusammensetzung von Hochdruckextrakten: 3. Gewürznelken (*Syzygium aromaticum*). Chem Mikrobiol Technol Lebensm 16:112-123.
- KOLLMANNSBERGER H, NITZ S und DRAWERT F (1992)
Über die Aromastoffzusammensetzung von Hochdruckextrakten 1. Pfeffer (*Piper nigrum*, var. *muntok*). Z Lebensm Unters Forsch 194:545-551.
- KOSTRZEWA E, KARWOWSKA K (1991)
Chemical composition of the essential oil from sweet basil grown in Poland. Prace Inst Lab Bad Przem Spoz 44:97-107.
- KRAUS LJ, KOCH A, HOFFSTETTER-KUHN S (1996)
Dünnschichtchromatographie. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest Mailand Santa Clara Singapur: Springer.
- KUBECZKA K-H (1973)
Vortrennung ätherischer Öle und ähnlich komplexer Stoffgemische für die GC-Analyse durch modifizierte Trockensäulen-Chromatographie. Chromatographia 6:106-108.
- KUBECZKA K-H (1990)
Studies on complex mixtures: combined separation techniques versus unprocessed sample analysis. In: BICCHI C, FRATTINI C (Eds.) Moderne Tecniche in Fitochimica, Torino: Società italiana di Fitochimica.
- KUBECZKA K-H (1998)
persönliche Mitteilung über eigene, bisher unveröffentlichte Untersuchungen.
- KUBECZKA K-H, FORMÁČEK V (1984)
Application of direct ¹³C-NMR. In: SCHREIER P. (Ed.). Analysis of Volatiles. New York: W de Gruyter. 219-230.
- KUBECZKA K-H, QUANZ L (1996)
persönliche Mitteilung über eigene, bisher unveröffentlichte Untersuchungen.
- LAWLESS H (1989)
Pepper potency and the forgotten flavor sense. Food Techn 43:52-58.
- LAWRENCE BM (1980)
Progress in essential oils: cubeb oil. Perfumer Flav 5:27.
- LAWRENCE BM (1990)
Progress in essential oils: nutmeg oil. Perfumer Flav 15:62-66.
- LAWRENCE BM (1993)
Progress in essential oils: nutmeg oil. Perfumer Flav 17:146.
- LATTAOUI N, TANTAOUI-ELARAKI A (1994)
Individual and combined antibacterial activity of the main components of three thyme essential oils. Revista Italiana EPPOS 30:13-19.
- LI T, ZHOU J, XIU L, PAN J-G, MISO S-J (1990)
Effects of processing methods on the amounts of volatile oil of nutmeg and on isolation and characterization of the volatile oil constituents. Zhonguo Zhongyao Zashi 15::405-407.

- LIKENS ST NICKERSON GB (1966)
Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer.
J Chromatogr 21:1-5.
- LUQUE DE CASTRO MD, VALCÁRCEL M, TENA MT (1994)
Analytical Supercritical Fluid Extraction. Berlin Heidelberg New York London Paris
Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest: Springer.
- MADSEN HL, BERTELSEN G (1995)
Spices as antioxidants. Trends Food Sci Tech 6:271-277.
- MANNINEN P, RIEKKOLA M-L, HOLM Y, HILTUNEN R (1990)
SFC in analysis of aromatic plants. J High Resol Chromatogr 13:167-169.
- MCKEE LH, HARDEN ML (1991)
Nutmeg: a review. Lebensm Wiss Technol 24:198-203.
- MEIER B und LINNENBRINK N (1996)
Status und Vergleichbarkeit pflanzlicher Arzneimittel. Deut Apoth Z 47:17-32.
- MELCHIOR H, KASTNER H (1974)
Gewürze. Berlin Hamburg: Parey.
- MERTENS MAA, JANSSEN H-G M, CRAMERS CA, GENUIT WJL, VAN VELZEN GJ,
DIRKZWAGER H, VAN BINSBERGEN H (1996)
Development and evaluation of an interface for coupled capillary supercritical fluid
chromatography/magnetic sector mass spectrometry application to thermally unstable
and high molecular mass compounds. J High Resol Chromatogr 19:17-22.
- MONTAG A (1997)
Bedarfsgegenstände. Hamburg: Behr 1. Aufl.
- MUERMANN B (1993)
Lexikon Ernährung. Hamburg: Behr 2. Aufl.
- MURUGAVERL B, VOORHEES KJ, DELUCA SJ (1993)
Utilization of a benchtop mass spectrometer with capillary supercritical fluid
chromatography. J Chromatogr 633:195-205.
- MUTSCHLER E (1996)
Arzneimittelwirkungen. Stuttgart: Wiss Verl-Ges 7. Aufl.
- NEUMANN R, MOLNAR P (1991)
Sensorische Lebensmitteluntersuchung. Leipzig: Fachbuchverlag 2. Aufl.
- NEY K-H (1987)
Lebensmittelaromen. Hamburg: Behr.
- NITZ S, KOLLMANNBERGER H, PUNKERT M (1992)
CO₂-Hochdruckextraktion von Gewürzen. Chem Mikrobiol Technol Lebensm
14:108-116.
- NYKÄNEN I (1986)
High resolution gas chromatographic - mass-spectrometric determination of the flavour
composition of basil (*Ocimum basilicum* L.) cultivated in Finland. Z Lebensm Unters
Forsch 182:205-211.
- NYKÄNEN I (1989)
The effect of cultivation conditions on the composition of basil oil. Flav Fragr J
4:125-128.
- OBERDIECK R (1981)
Ein Beitrag zur Kenntnis und Analytik von Majoran (*Majorana hortensis* Moench.).
Dtsch Lebensm Rdsch 77:63-74.

- OBERDIECK R (1982)
Majoran. Fleischwirtschaft 63:1631-1642.
- OBERDIECK R (1989)
Macis und Muskat. Fleischwirtschaft 69:1648-1664.
- OBERDIECK R (1992)
Pfeffer. Fleischwirtschaft 72:695-708.
- OHLOFF G (1990)
Riechstoffe und Geruchssinn. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg.
- OSZAGYÁN M, SIMÁNDI B, SAWINSKY J, KÉRY Á (1996)
A comparison between the oil and supercritical carbon dioxide extract of Hungarian wild thyme (*Thymus serpyllum* L.). J Essent Oil Res 8:333-335.
- ÖZEK T, BEIS SH, DEMIRAÇAKMAK B, BASER KHC (1995)
Composition of the essential oil of *Ocimum basilicum* L. cultivated in Turkey. J Essent Oil Res 7:203-205.
- PAULI AHA (1994)
Chemische, physikalische und antimikrobielle Eigenschaften von in ätherischen Ölen vorkommenden Phenylpropanen. Dissertation. FB Biologie Universität Würzburg.
- PEREZ-ALONSO MJ, VELSACO-NEGUERUELA A, EMIN DURU M, HARMANDAR M, ESTEBAN JL (1995)
Composition of the essential oils of *Ocimum basilicum* var. *glabratum* and *Rosmarinus officinalis* from Turkey. J Essent Oil Res 7:73-75.
- PESCHKE S (1997)
Ausgewählte Trends und Entwicklungen bei der Herstellung natürlicher Gewürz-Aromaextrakte. Vortrag. Deutscher Lebensmittelchemikertag '97. September 1997. Berlin.
- PIERZINA D, SONNEKALB U, GALENSA R (1993)
Herkunftsnachweis von Majoran und Paprika mittels RP-HPLC, In: GDCh: 24. Hauptvers. 5.-11.9.1993. Hamburg Weinheim: VCH.
- PINO JA (1992)
Studies on the chromatographic deterpenation of black pepper oil. Nahrung 36:170-174.
- PINO JA, BORGES P, SANCHEZ R (1992)
Alcohol deterpenation of black pepper oil. Int J Food Sci Tech 27:551-555.
- PINO JA, RODRIGUEZ-FEO G, BORGES P and ROSADO A (1990)
Chemical and sensory properties of black pepper oil (*Piper nigrum* L.). Nahrung 34:555-560.
- PINO JA, ROSADO A, GOIRE I and RONCAL E (1995)
Evaluation of flavor characteristic compounds in dill herb essential oil by sensory analysis and gas chromatography. J Agric Food Chem 43:1307-1309.
- QUIRIN K-W, GERARD D, KRAUS J (1986)
Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid. Gordian 9:156-159.
- RESCHKE A (1983)
Capillargaschromatographische Bestimmung der Rosmarinsäure in Blattgewürzen. Z Lebensm Unters Forsch 176:116-119.
- REVERCHON E, OSSEO LS, GORGOGLIONE D (1994)
Supercritical CO₂ extraction of basil oil: Characterization of products and process modeling. J Supercritical Fluids 7:185-190.

- ROSIN S, TUORILA H (1992)
Flavor potency of garlic, pepper and their combination in different dispersion media.
Lebensm Wiss Technol 25:139-142.
- ROTH L, KORMANN K (1996)
Duftpflanzen, Pflanzendüfte: ätherische Öle und Riechstoffe. Landsberg: ecomed.
- ROTHE M (1978)
Einführung in die Aromaforschung. Berlin: Akademie.
- SÁEZ F (1995)
Essential oil variability of *Thymus zygis* growing wild in southern Spain.
Phytochemistry 40:819-825.
- SALGUEIRO LR, PRENÇA DA CUNHA A, PAIVA J (1993)
Chemotaxonomic characterization of a *Thymus* hybrid from Portugal. Flav Fragr J
8:325-330.
- SANAGI MM, AHMAD UK, SMITH RM (1993)
Application of supercritical fluid extraction and chromatography to the analysis of
turmeric. J Chrom Sci 31:20-25.
- SCHEIDEMANN J (1993)
Würzmittel-Lexikon. Hamburg: Behr.
- SCHLÜTER S (1997)
Einfluß externer Faktoren auf den Flavor gedünsteter Karpfenfilets
(*Cyprinus carpio* L.). Dissertation FB Chemie Universität Hamburg.
- SCHNEIDER G (1985)
Pharmazeutische Biologie. Mannheim Wien Zürich: BI-Wiss-Verl 2. Aufl.
- SCHWANBECK JE (1981)
Einsatzmöglichkeiten der Hochdruckflüssigchromatographie bei der Analyse
ausgewählter Apiaceenöle. Dissertation. FB Biologie Universität Würzburg.
- SCHWARZ K, ERNST H, TERNES W (1996)
Evaluation of antioxidative constituents from thyme. J Sci Food Agric 70:217-223.
- SEIDEMANN J (1978)
Zur Terminologie der Grundbegriffe auf dem Gebiet der Würzmittel.
Lebensmittelindustrie 25:344-348.
- SEMLER U, GROSS GG (1988)
Distribution of piperine in vegetative parts of *Piper nigrum*.
Phytochemistry 27:1566-1567.
- SHAAT NA, AZZO NR (1993)
Essential oils of Egypt: In: CHARALAMBOUS G (ed.) Food Flavors, Ingredients and
Composition. Amsterdam: Elsevier Sci Publ B V.
- SMITH RD, FJELDSTED JC, LEE ML (1982)
Direct fluid injection interface for capillary supercritical fluid chromatography-mass
spectrometry. J Chromatogr 247:231-243.
- SMITH RM, BURFORD MD (1992)
Optimization of supercritical fluid extraction of volatile constituents from a model plant
matrix. J Chrom 600:175-181.
- SOVOVÁ H, JEZ J, BÁRTLOVÁ M, ST'ASTOVÁ J (1995)
Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper. J Supercrit Fluids 4:30-31.
- SPRECHER E (1963)
Rücklaufdestillation zur erschöpfenden Wasserdampfdestillation ätherischer Öle. Dtsch
Apoth Ztg 103:213-214.

- STATISTISCHES BUNDESAMT (1997)
Amtlichen Außenhandelsstatistik. Wiesbaden.
- STEINEGGER E, HÄNSEL R (1992)
Lehrbuch der Pharmakognosie und Phytopharmazie. . Berlin Heidelberg New York
London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest: Springer 5. Aufl.
- STENGELE M (1994)
Beitrag zur Rolle glykosidisch gebundener flüchtiger Komponenten in ätherisches Öl
führenden Pflanzen. Dissertation. FB Biologie Universität Hamburg.
- STEVENS DA, LAWLESS HT (1986)
Putting out the fire: effects of tastants on oral chemical irritation. Perception
Psychophysics 39:346-350.
- SUCHORSKA E, OSINSKA E (1992)
Variability of the purple and lettuce-leaved sweet basil (*Ocimum basilicum* L.).
Herba Polonica 38(4):173-181.
- TATEO F, SANTAMARIA L, BIANCHI L, BRANCHI A (1989)
Basil oil and tarragon oil: Composition and genotoxicity evaluation. J Essent Oil Res
1:111-118.
- TÄUFEL A, TERNES W, TUNGER L, ZOBEL M (HRSG.) (1993)
Lebensmittel-Lexikon. Hamburg: Behr 3. Aufl.
- TERNES W (1994)
Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung. Hamburg:
Behr 2. Aufl.
- TERNES W, SCHWARZ K (1995)
Funktionelle Eigenschaften und Bestimmung von p-Cymen-2,3-diol, Carvacrol
(p-Cymen-2-ol) und Thymol (p-Cymen-3-ol) als Inhaltsstoffe des Thymians in
komplexen Matrices. Lebensmittelchemie 49:109-110.
- TEUSCHER E (1997)
Biogene Arzneimittel. Stuttgart: Wiss Verl-Ges 5. Aufl.
- TIETZ U (1991)
Extraction of Marjoram Oleoresins with Fluid Carbon Dioxide. In: Strategies for Food
Quality Control and Analytical Methods in Europe. Proceedings of the 6. European
Conference on Food Chemistry. Hamburg: Behr Vol. 1.
- TIETZ U, THOMANN R, FÖRSTNER S (1991 I)
Hochdruckextraktion von Majoran. Nahrung 35: 1013-1021.
- TIETZ U, MEUSEL D, TSCHIRNICH R (1991 II)
Untersuchungen zur Extraktion von Lipiden des Majorans (*Majorana hortensis* Moench)
mit fluidem Kohlendioxid. Chem Mikrobiol Technol Lebensm 13:153-159.
- TOMI F, BRADESI P, BIGHELLI A, CASANOVA J (1995)
Computer-aided identification of individual components of essential oils using
carbon-13 NMR spectroscopy. J Magn Reson Anal 1:25-33.
- USDA (1998)
Nutrient Database for Standard Reference, Release 12
<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/>
- VAN DEN DRIES JMA, SVENDSEC AB (1989)
A simple method for detection of glycosidic
bound monoterpenes and other volatile compounds occurring in fresh plant material.
Flavour and Fragrance 4:59-61.

- VARIYAR PS, BANDYOPADHYAY C. (1994)
Estimation of compounds in green pepper berries (*Piper nigrum* L.) by high-performance liquid chromatography. *Chromatographia* 39:743-746.
- VENSKUTONIS R, POLL L, LARSEN M (1996)
Effect of irradiation and storage on the composition of volatile compounds in basil (*Ocimum basilicum* L.). *Flav Fragr J* 11:117-121.
- VERZELE M, VAN DAMME F, SCHUDDINCK G, VYNCKE P (1989)
Quantitative microscale liquid chromatography of piperine in pepper and pepper extracts. *J Chrom* 471:335-346.
- VÖSGEN B, HERRMANN K (1980)
Flavonglykoside von Pfeffer (*Piper nigrum* L.), Gewürznelken (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. et Perry) und Piment (*Pimenta dioica* (L.) Merr.): 3. Über Gewürzphenole. *Z Lebensm Unters Forsch* 170:204-207.
- WEAVER KM, NEALE ME, LANEVILLE A (1988)
Liquid chromatographic method for determination of piperine in *Piper nigrum* (black and white pepper). *J Assoc Off Anal Chem* 71:53-55.
- WENCLAWIAK BW (HRSG.) (1992)
Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest: Springer.
- WENCLAWIAK BW, PASCHKE T (1993)
Überkritische Fluid-Extraktion - Möglichkeiten und Trends. *Nachr Chem Tech Lab* 41(7/8)
- WESTENDORF J (1994)
Naturstoffe. In: MARQUARDT H, SCHÄFER SG (HRSG.). *Lehrbuch der Toxikologie*. Mannheim Leipzig Wien Zürich: BI-Wiss-Verl 6. Aufl. 650-691.
- WEURMAN C, GROENEN PJ, VAN GEMERT LJ (1970)
Experiments on high vacuum transfer in food research. *Nahrung* 14:607-616.
- WICHTL M (HRSG.) (1997)
Teedrogen und Phytopharmaka. Stuttgart: Wiss Verl-Ges 3. Aufl.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Carsten Blum
Geburtsdatum	1. Juni 1967
Geburtsort	Hamburg
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

August 1972 - Juli 1975	Schule Dörnstraße, Hamburg
August 1975 - Juni 1986	Gymnasium Corveystraße, Hamburg
Juni 1986	Abitur
Juli 1986 - September 1986	Grundwehrdienst in Pinneberg (Grundausbildung)
Oktober 1986 - September 1987	Grundwehrdienst in Leck
Oktober 1987 - September 1992	Studium der Lebensmittelchemie, Universität Hamburg
Oktober 1992	1. Staatsexamen
November 1992 - Oktober 1993	Praktikum der Lebensmittelchemie, Fa. Dr. Wiertz Eggert Dr. Jörissen GmbH, Hamburg (November 1992 - April 1993)
Februar 1994	Chemische und Lebensmitteluntersuchungsanstalt, Hamburg (Mai 1993 - Oktober 1993)
März 1994	2. Staatsexamen
	Beginn der Promotion am Institut Pharmazie, Abt. Pharmazeutische Biologie, Universität Hamburg un- ter Leitung von Prof. Dr. K.-H. Kubeczka
April 1994 - März 1996	Stipendium nach der HmbNFVO vom 15. Januar 1985

Berufstätigkeit

seit Oktober 1997	Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter ei- nes Abgeordneten der Hamburgischen Bürgerschaft
-------------------	---