

*RETRONASALE AROMAWAHRNEHMUNG VON
MILCHHALTIGEN KAFFEEGETRÄNKEN
– EINFLUSS DER MILCHTECHNOLOGIE AUF DAS AROMA*

D I S S E R T A T I O N

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

aus dem
Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie
– Abteilung Lebensmittelchemie –
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Matthias Denker
aus Hamburg

Rostock 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2001 bis September 2005 unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. Steinhart am Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Abteilung Lebensmittelchemie, an der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. H. Steinhart
2. Gutachter: Prof. Dr. Bisping

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 27.10.2006

Meiner Familie

Insbesondere
meiner Mutter Iris (†1998)

Danksagungen:

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. H. Steinhart für die Bereitstellung des Themas und für die Betreuung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Bisping danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferates.

Besonderer Dank richtet sich an Frau Marijana Parat-Wilhelms, Frau Geertje Denker und Frau Jana Paucke für die gute und nette Zusammenarbeit.

Außerdem danke ich Frau Dr. A. Luger für die kompetente Unterstützung und Hilfe bei der Koordinierung der Projektsitzungen sowie bei der Erstellung der Jahresberichte für den FEI.

Bei Herrn Dr. W. Hoffmann (Institut für Chemie und Technologie der Milch, Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Standort Kiel) und Herrn Dr. J. Wilkens (Fa. Tchibo Frisch-Röst-Kaffee-GmbH, Hamburg) möchte ich mich für die Bereitstellung des Untersuchungsmaterials bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes möchte ich mich bei dem Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) bedanken.

Auch den Teilnehmern des Sensorikpanels gilt mein Dank sowie Frau Prof. Dr. M. Busch-Stockfisch (Fachbereich Ökotrophologie, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg) für die Grundausbildung der Prüfer.

Herzlicher Dank gebührt meiner Frau Geertje für die geleistete Unterstützung sowie die Durchsicht des Skriptes.

A b k ü r z u n g s v e r z e i c h n i s

%	Prozent	Fa.	Firma
α	Irrtumswahrscheinlichkeit	FD-Faktor	Flavour Dilution -Faktor
°C	Grad Celsius	FID	Flammenionisations- detektor
µg	Mikrogramm	g	Gramm
µL	Mikroliter	GC	Gaschromatographie
abs.	absolut	GC/O	GC/Olfaktometrie
AEVA	Aromaextrakt- verdünnungsanalyse	GMP	Glycomakropetid
AM	Vormittag	h	Stunde
API	‚Atmospheric Pressure Ionisation’	ID	Innendurchmesser
AVA	Aromaverdünnungsanalyse	ISO	International Organisation for Standardization
BSA	bovine serum albumine (Rinderserumalbumin)	k.A.	keine Angabe
BFEL	Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel	KAS	Kaltaufgabesystem
BVL	Bundesverband des deutschen Lebensmittelhandel	kD	Kilo-Dalton
bzw.	beziehungsweise	KG	Kaffeegetränk
c	Konzentration	kg	Kilogramm
ca.	circa	kPa	Kilopascal
ccm	Kubikzentimeter	L	Liter
CHARM	combined hedonic and response measurement	M	männlich
cm	Zentimeter	m	Meter
d[3,2]	Oberflächenbezogener mittlerer Partikeldurchmesser	m/z	Masseladungsverhältnis
d[4,3]	Volumenbezogener mittlerer Partikeldurchmesser	mg	Milligramm
d.h.	das heißt	min	Minuten
DHS	dynamische Headspace	mL	Milliliter
DIN	Deutsche Industrie Norm	mm	Millimeter
DMDS	Dimethyldisulfid	MS	Milchsalze
EI	Elektronenstoßionisation	MSD	Massenselektiver Detektor
et al.	et alii	NL	Normliter
eV	Elektronenvolt	nm	Nanometer
EXOM	Exhaled Odorant Measurement	NMR	‘nuclear magnetic resonance’
		Nr.	Nummer
		NRa	Nichtraucher
		O/W	Öl in Wasser(Emulsion)
		OBS	Oral Breath Sampler / Sampling
		ODP	Odorant Detecting Port
		P	pasteurisiert
		Px	Proband x (mit x=1, 2, 3, etc.)
		PC	Personal Computer

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

PM	Nachmittag	SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
R	Rekombinat		
Ra	Raucher	t	Zeit
RAS	Retronasal Aroma Simulator	T	Temperatur
RI	Retentionsindex	TDS	Thermodesorptionssystem
Rt	Retentionszeit	TM	Trockenmasse
S	sterilisiert	U	Umdrehung
s	Sekunde	UF	Ultrafiltration
s.	siehe	UHT	Ultrahocherhitzt
SHS	statische Headspace	vgl.	vergleiche
Skt	Skalenteile	w	weight – Gewicht
SOOM	Spit-Off Odorant Measurement	W	weiblich
SP	Sniffing-Port	W/O	Wasser in Öl(-Emulsion)
		z.B.	zum Beispiel

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
1.1	<u>ALLGEMEINER ÜBERBLICK</u>	3
1.1.1	AROMASTOFFE UND AROMASTOFFWAHRNEHMUNG	3
1.1.2	MILCH	10
1.1.3	KAFFEE	11
1.2	<u>PROBLEMSTELLUNG</u>	20
2	<u>MATERIAL UND METHODEN</u>	23
2.1	<u>PROBENMATERIAL</u>	23
2.1.1	VERWENDETE MILCHZUSÄTZE	23
2.1.2	KAFFEE	29
2.2	<u>METHODEN ZUR AROMAUNTERSUCHUNG</u>	31
2.2.1	SENSORIK	31
2.2.2	INSTRUMENTELLE METHODEN IN DER AROMAFORSCHUNG	35
2.2.3	IDENTIFIZIERUNG DER AROMASTOFFE	41
2.2.4	SENSORISCHE RELEVANZ DER AROMASTOFFE	43
3	<u>METHODENENTWICKLUNG</u>	48
3.1	<u>VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG</u>	48
3.1.1	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	49
3.2	<u>VARIIERUNG UND FESTLEGUNG DER PARAMETER</u>	49
3.2.1	VARIIERUNG DER FLUSSRATE	50
3.2.2	VARIIERUNG DES VOLUMENS	50
3.3	<u>AUSWAHL DER FLUSSRATE UND DES VOLUMENS</u>	51
3.4	<u>SPEICHELUNTERSUCHUNGEN DER PROBANDEN</u>	52
3.4.1	BESTIMMUNG DER SPEICHELFLUSSRATE	52
3.4.2	BESTIMMUNG DES PROTEINGEHALTES	52
3.4.3	BESTIMMUNG DER PUFFERKAPAZITÄT	53
3.5	<u>ERGEBNIS UND INTERPRETATION DER SPEICHELUNTERSUCHUNGEN</u>	53
3.6	<u>UNTERSUCHUNGEN ZUR REPRODUZIERBARKEIT DER OBS-METHODE</u>	54

<u>4</u>	<u>ERGEBNISSE</u>	<u>57</u>
4.1	<u>MILCHKOMPONENTEN (CASEINE, MOLKENPROTEINE UND MILCHFETT) UND DEREN EINFLUSS AUF DIE AROMAWAHRNEHMUNG VON KAFFEEGETRÄNKEN</u>	57
4.1.1	SENSORISCHE UNTERSUCHUNGEN	57
4.1.2	MUNDRAUMUNTERSUCHUNGEN MITTELS OBS	60
4.2	<u>REKOMBINIERTER MILCHPROBEN UND DEREN EINFLUSS AUF DIE AROMAFREISETZUNG VON MILCHHALTIGEN KAFFEEGETRÄNKEN</u>	68
4.2.1	SENSORIK	68
4.2.2	UNTERSUCHUNG MITTELS OBS/GC-MSD	72
4.3	<u>VARIATION DER HOMOGENISIERUNG UND DEREN EINFLUSS AUF DIE AROMAWAHRNEHMUNG VON MILCHHALTIGEN KAFFEEGETRÄNKEN</u>	73
4.3.1	SENSORIK	73
4.3.2	UNTERSUCHUNGEN MITTELS OBS	78
4.4	<u>EINFLUSS DER MILCHERHITZUNG AUF DAS AROMA VON MILCHHALTIGEN KAFFEEGETRÄNKEN</u>	82
4.4.1	SENSORIK	82
4.4.2	UNTERSUCHUNGEN MITTELS OBS/GC-MSD	84
<u>5</u>	<u>DISKUSSION</u>	<u>89</u>
5.1	<u>SENSORISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	89
5.1.1	DREIECKSPRÜFUNG	90
5.1.2	INTENSITÄTSPRÜFUNG	90
5.1.3	EINFLUSS DER MILCHZUSÄTZE AUF DIE SENSORISCHE AROMAWAHRNEHMUNG VON KAFFEEGETRÄNKEN	91
5.2	<u>APPARATIVE ANALYTIK</u>	96
5.2.1	IDENTIFIZIERUNG DER AROMASTOFFE	96
5.2.2	BEWERTUNG DER ERGEBNISSE DER MODIFIZIERTEN CHARM-ANALYSE	97
5.2.3	ORAL BREATH SAMPLING (OBS)	98
5.2.4	BEISPIELHAFTE MÖGLICHKEITEN ZUR BEEINFLUSSUNG DER RETRONASALEN AROMASTOFFWAHRNEHMUNG	106
<u>6</u>	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>108</u>
<u>7</u>	<u>SUMMARY</u>	<u>110</u>

8	<u>ANHANG</u>	112
<hr/>		
8.1	<u>HERSTELLUNG DER MILCHKOMPONENTEN UND BEARBEITUNG DER MILCH</u>	112
8.1.1	MILCHKOMPONENTEN	112
8.1.2	REKOMBINIERTER MILCHPRODUKTE	116
8.1.3	VARIATION DER HOMOGENISIERUNG	119
8.1.4	VARIATION DER ERHITZUNG	127
8.2	<u>KAFFEE</u>	129
<hr/>		
8.2.1	TEMPERATURVERLAUF DES KAFFEEGETRÄNKES	129
8.2.2	PH- WERTE IM KAFFEEGETRÄNK UNTER ZUGABE VON MOLKENPROTEIN UND CASEIN	130
8.2.3	PH-VERGLEICH VON KAFFEES HELLER UND DUNKLER RÖSTUNG	130
8.3	<u>GRÄTEPARAMETER</u>	131
<hr/>		
8.3.1	KAFFEEMÜHLE	131
8.3.2	KAFFEEMASCHINE	131
8.3.3	FLOWMETER	131
8.3.4	TENAX-RÖHRCHEN	131
8.3.5	ORAL BREATH SAMPLER (OBS)	132
8.3.6	GC-FID	134
8.3.7	GC-MSD	136
8.4	<u>IDENTIFIZIERUNG DER AROMASTOFFE IM KAFFEE</u>	138
<hr/>		
8.4.1	BERECHNUNG DES RETENTIONSINDIZES	142
8.5	<u>SPEICHELUNTERSUCHUNGEN</u>	143
<hr/>		
8.6	<u>BESTIMMUNG DER FREIEN FETTSÄUREN</u>	145
<hr/>		
8.7	<u>SENSORIK</u>	149
<hr/>		
8.7.1	CHARAKTERISIERUNG DES PRÜFPANELS	149
8.7.2	PRÜFFORMULARE	151
8.7.3	UNTERSUCHUNG DER FARBUNTERSCHIEDE BEI KAFFEEGETRÄNKEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUSÄTZEN	153
8.8	<u>CHEMIKALIEN</u>	154
<hr/>		
9	<u>LITERATUR</u>	155

A b b i l d u n g s v e r z e i c h n i s

Abbildung 1: Allgemeines Schema der Aromastoffbildung	5
Abbildung 2: Querschnitt durch den menschlichen Kopf mit wichtigen Regionen der Aromastoffwahrnehmung (Taylor, 1996)	6
Abbildung 3: Weltkarte der Kaffeeproduktion (Aventura-Cafe.com, 2003)	12
Abbildung 4: Geschmack und pH-Wert von Kaffeegetränken (nach Vitzthum, 1976).....	18
Abbildung 5: Übersicht über Methoden der Aromastoffanalytik	35
Abbildung 6: Beispiel für ein Mundmodell: Schematischer Aufbau des Retronasalen Aroma Simulators (RAS) nach Roberts und Acree (1995).....	38
Abbildung 7: Glasapparatur zum Sammeln von Aromastoffen aus dem Nasenraum (Büttner und Schieberle, 2000)	39
Abbildung 8: Oral Breath Sampler nach Roozen (Bücking, 1999)	40
Abbildung 9: verwendeter Oral Breath Sampler	48
Abbildung 10: OBS Methodenentwicklung – Aromastoffausbeuten bei Variierung der Flussrate ...	50
Abbildung 11: OBS Methodenentwicklung – Aromastoffausbeute bei Variierung des Probenahmeverolumens (V).....	51
Abbildung 12: OBS – Reproduzierbarkeit; alle Prüfpersonen morgens	55
Abbildung 13: OBS – Reproduzierbarkeit; alle Prüfpersonen nachmittags.....	55
Abbildung 14: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zusätzen von Casein-Suspensionen	58
Abbildung 15: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Molkenproteinzusätzen	59
Abbildung 16: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zusätzen von Milchfett	59
Abbildung 17: OBS – modifizierte CHARM-Analyse von Kaffeegetränken mit einem Zusatz von Molkenproteinlösungen.....	60
Abbildung 18: OBS – modifizierte CHARM-Analyse von Kaffeegetränken mit einem Zusatz von Casein-Suspensionen.....	61
Abbildung 19: OBS – modifizierte CHARM-Analyse von Kaffeegetränken mit einem Zusatz an Milchfett.....	62
Abbildung 20: OBS/GC-MSD – Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Molkenproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%).....	63
Abbildung 21: OBS/GC-MSD – Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Caseinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%).....	64
Abbildung 22: OBS/GC-MSD – Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchfett in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%).....	64
Abbildung 23: OBS – Pyrazine bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (0 %)	65
Abbildung 24: OBS – Aldehyde/Ketone bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (0 %).....	66
Abbildung 25: OBS – Furane bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (0 %)	66
Abbildung 26: OBS – Diverse Substanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (0 %).....	67
Abbildung 27: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Milch-Rekombinaten und Vollmilch (Handel)	70

Abbildung 28: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Milch-Rekombinaten (Vollmilch und caseinangereicherte Milch (4,2 % bzw. 5,6 %))	71
Abbildung 29: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Milch-Rekombinaten (Vollmilch und fettangereicherte Milch (7 % Fett))	72
Abbildung 30: OBS/ GC-MSD – Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchrekombinaten in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%)	73
Abbildung 31: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 3.....	75
Abbildung 32: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 4.....	76
Abbildung 33: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 5	77
Abbildung 34: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 6 (mit Casein angereichert (4,2 %))	77
Abbildung 35: OBS – Pyrazine bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)	78
Abbildung 36: OBS – Aldehyde und Ketone bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)	79
Abbildung 37: OBS – Furane bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)	80
Abbildung 38: OBS – Diverse Verbindungen bei Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)	81
Abbildung 39: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben unterschiedlich erhitzter fettarmen Milchproben – Vergleich Pasteurisierung (P) und Ultrahocherhitzung (UHT).	83
Abbildung 40: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben unterschiedlich erhitzter fettarmen Milchproben – Vergleich Sterilisierung (S) und Ultrahocherhitzung (UHT)	83
Abbildung 41: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben unterschiedlich erhitzter fettarmen Milchproben – Vergleich Pasteurisierung (P) und Sterilisierung (S).....	84
Abbildung 42: OBS – Pyrazine bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahocherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %).....	85
Abbildung 43: OBS – Aldehyde und Ketone bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahocherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %) .	86
Abbildung 44: OBS – Furane bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahocherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %).....	86
Abbildung 45: OBS – Diverse Substanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahocherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %) .	87
Abbildung 46: Schematische Darstellung der Sekundärmembran (Walstra und Jenness, 1984) ...	105
Abbildung 47: Oberfläche einer Fettkugel mit sekundärer Membran, elektronenmikroskopische Aufnahme (Buchheim, 1988)	105
Abbildung 48: Herstellung von Pulver mit hohem Anteil an micellarem Casein (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	112

Abbildung 49: Herstellung von Pulver mit hohem Anteil an nativem Molkenprotein (einschl. GMP) (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	113
Abbildung 50: Herstellung von Pulver mit hohem Anteil an nativem Molkenprotein (ohne GMP) (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	114
Abbildung 51: Herstellung von emulgiertem eiweißarmem Milchfett (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	115
Abbildung 52: Berechnungsbeispiel für ca. 1 Liter rekombinierte Vollmilch mit 3,5 % Fett	116
Abbildung 53: Zusammensetzung der synthetischen Milchsatzlösung nach Jenness und Koops (1962)	116
Abbildung 54: Herstellung von rekombinierter Vollmilch (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI- Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	117
Abbildung 55: Volumenbezogene Fettkugelverteilungen bei pasteurisierter rekombinierter Milch und pasteurisierter Handels-Vollmilch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI- Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	118
Abbildung 56: Vollmilch-Rekombinate mit unterschiedlichen Caseingehalten (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	119
Abbildung 57: Partikelverteilung bei ein- und zweimal homogener pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	120
Abbildung 58: Partikelverteilung bei ein- und zweimal homogener Milch mit 7,0 % Fett (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	120
Abbildung 59: Partikelverteilung bei fettarmer homogener und pasteurisierter Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	121
Abbildung 60: Vergleich zwischen einmal mit 200/50 bar und zweimal mit 250/50 bar homogenisierten fettarmen Proben (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI- Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	122
Abbildung 61: Partikelverteilung bei je doppelt homogener und pasteurisierter fettarmer Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	122
Abbildung 62: Zweifache Homogenisierung und Pasteurisierung von fettarmer Milch (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	123
Abbildung 63: Verfahrensweg für zweimal unmittelbar hintereinander homogenisierte und dann pasteurisierte Milch mit 1,5 % Fett (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	124
Abbildung 64: Partikelverteilung bei 2 Varianten von zweimal homogener fettarmer Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	125
Abbildung 65: Partikelverteilungen bei fettarmen Milchproben mit unterschiedlichem Caseingehalt (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	125

Abbildung 66: Herstellung von thermisch unterschiedlich behandelte fettarmer Milch (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)	127
Abbildung 67: Partikelverteilung bei thermisch unterschiedlich behandelte, einmal homogenisierter fettarmer Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004).....	128
Abbildung 68: Temperaturverlauf eines schwarzen Kaffeegetränkes sowie mit Zusatz von 50 bzw. 100 % Wasser	129
Abbildung 69: Temperaturverlauf von Kaffeegetränken mit Vollmilchzusatz (Zubereitung: Kaffeemaschine und Bodum-Kanne).....	129
Abbildung 70: pH-Werte zum Vergleich von Kaffees heller und dunkler Röstung (Zubereitung: Kaffeemaschine).....	130
Abbildung 71: GC/FID-Chromatogramm eines Alkanstandards (C ₅ -C ₁₈)	135
Abbildung 72: GC/FID-Chromatogramm eines Aromastoffmischstandards	135
Abbildung 73: GC/FID-Chromatogramm eines schwarzen Kaffeegetränkes (OBS)	136
Abbildung 74: GC/MSD-Chromatogramm eines Alkanstandards (C ₆ -C ₂₀).....	137
Abbildung 75: Chromatogramm eines schwarzen Kaffeegetränkes (OBS)	138
Abbildung 76: Verteilung der freien Fettsäuren bei den Varianten 1 und 2.....	147
Abbildung 77: Verteilung der freien Fettsäuren bei den Varianten 3 und 4.....	148
Abbildung 78: Verteilung der freien Fettsäuren bei den Varianten 5 und 6.....	148
Abbildung 79: Fragebogen zur Charakterisierung des Sensorikpanels.....	149
Abbildung 80: Prüfformular für die Dreiecksprüfung.....	151
Abbildung 81: Prüfformular für die Profilprüfung	152

T a b e l l e n v e r z e i c h n i s

Tabelle 1: Übersicht über mögliche Wechselwirkungen von Lebensmittelinhaltsstoffen und Aromastoffen nach Kinsella (1990).....	8
Tabelle 2: Gehalte an Milchfett, Casein und Molkenproteine in verschiedenen Milchprodukten	11
Tabelle 3 Zusammensetzung von Rohkaffee und Röstkaffee (Feldman et al., 1969)	15
Tabelle 4: Identifizierte Aromastoffklassen im Röstkaffees (Grosch, 1996).....	17
Tabelle 5: Aromastoffverluste bei gemahlenem, offen gelagertem Kaffee (Belitz et al., 2001)	20
Tabelle 6: Übersicht der praktischen Durchführung zur Erreichung der Problemlösung.....	22
Tabelle 7: Geschätzte übliche Zugabemengen diverser Milchprodukte zu 150 g KG	24
Tabelle 8: Gehalt der Milchkomponenten im KG (Kaffeeanteil 150 g).....	24
Tabelle 9: Zugabemengen der Milchinhaltstoffe zum standardisierten Kaffeegetränk	25
Tabelle 10: Übersicht über die verwendeten Rekombinate.....	25
Tabelle 11: Übersicht der verwendeten, unterschiedlich homogenisierten und pasteurisierten Milchprodukte	27
Tabelle 12: Übersicht über die unterschiedlich wärmebehandelten Milchprodukte	28
Tabelle 13: Kaffeebohnen – Muster Röstungen Fa. Tchibo, Hamburg)	29
Tabelle 14: Kaffeezubereitung.....	31
Tabelle 15: Übersicht über die wichtigsten Aromastoffe im Kaffeegetränk	43
Tabelle 16: Leitsubstanzen für die CHARM-Analyse	47
Tabelle 17: Übersicht der Probanden für die ersten Versuche mit dem OBS.....	49
Tabelle 18: Speichelflussraten der Probanden	52
Tabelle 19: Proteingehalt des Speichels der Probanden	52
Tabelle 20: Pufferkapazität des Speichels von den Probanden.....	53
Tabelle 21: Ergebnisse der Dreiecksprüfungen – Vergleich von Kaffeegetränken mit unterschiedlichen Zusätzen von Milch-Rekombinaten und Handelsmilch	69
Tabelle 22: Dreiecksprüfungen – Vergleich von Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchproben der Homogenisierungsversuche	74
Tabelle 23: Mittelwerte der Fettkugelverteilungen in Vollmilch.....	121
Tabelle 24: Berechnung der Fettkugeloberfläche bei ausgewählten Milchproben.....	126
Tabelle 25: Viskositätsmessung	127
Tabelle 26: pH-Werte bei Kaffeegetränken mit Milchproteinzusätzen.....	130
Tabelle 27: Standardabweichungen [%] bei der OBS (3 Prüfpersonen)	133
Tabelle 28: Geruchseindrücke und identifizierte Verbindungen an einer DB 5-Säule	139
Tabelle 29: Geruchseindrücke an einer OV 1701-Säule	140
Tabelle 30: Übersicht der Leitsubstanzen mit Charakteristischen Massenfragmenten.....	141
Tabelle 31: Retentionszeiten der n-Alkane.....	142
Tabelle 32: Speicheluntersuchungen – Speichelflussraten	143
Tabelle 33: Speicheluntersuchungen – Proteingehalt.....	143
Tabelle 34: Speicheluntersuchungen – Pufferkapazität.....	144
Tabelle 35: Zusammenfassung der Charakterisierung des Panels (Teil 1)	150
Tabelle 36: Zusammenfassung der Charakterisierung des Panels (Teil 2)	150
Tabelle 37: Messergebnisse der Farbtintensitäten	153
Tabelle 38: Chemikalien	154

1 Einleitung

Kaffee ist beim deutschen Verbraucher ein sehr beliebtes Getränk. Der theoretische Pro-Kopf-Verbrauch für 2004 lag in Deutschland bei 6,4 kg Röstkaffee pro Jahr. ("Deutscher Kaffeeverband e.V." 2005). Die Beliebtheit beruht auf seiner anregenden Wirkung und seinem besonderen Aroma. Dieses Aroma wird aber in den meisten Fällen nicht allein durch den Röstkaffee bestimmt, sondern entsteht im Zusammenspiel mit einem zugesetzten Milchprodukt. Die Beliebtheit eines Produktes kann über die Jahre bekanntermaßen starken Wandlungen unterworfen sein. Das wirtschaftliche Interesse ist demnach groß, das „Kaffeegetränk“ weiter zu optimieren und eventuell durch neue Produkte für den Verbraucher attraktiv zu halten. Das Interesse wird hier insbesondere in Richtung der Kaffee-Mixprodukte geweckt.

In der Nachkriegszeit wurden vor allem Kondensmilcherzeugnisse als Zusatz zum Kaffeegetränk bevorzugt, während in den letzten Jahren Kaffeesahne und Konsummilch steigende Anteile erobern. Die Kaffeesahne wird vor allem zum Abrunden des traditionellen Kaffees mittleren Röstgrades gewählt. Für die zunehmend vom Verbraucher nachgefragten Kaffeespezialitäten wie Cappuccino oder Café au lait dienen dagegen die verschiedenen Konsummilchsorten als Zusätze. Diese Spezialitäten werden in der Regel aus dunkler gerösteten Kaffeebohnen hergestellt. Jüngere Konsumenten lehnen das traditionelle Kaffeegetränk häufig ab, schließen in ihren „Life Style“ aber gern die Kaffeespezialitäten ein, besonders in entsprechender Umgebung und Gesellschaft (Café). Dabei handelt es sich fast ausschließlich um Kaffeegetränke mit hohem Milchanteil, da hierbei der von dieser Konsumentengruppe abgelehnte bittere Geschmack des Kaffees mehr in den Hintergrund tritt. Eine Umfrage des Bundesverbands des deutschen Lebensmittelhandels (BVL) im Jahr 2002 ergab, dass 33,6 % Milchkaffee, 27 % Cappuccino und 21,3 % Latte Macchiato bevorzugen. Ein häufiger Konsum dieser Getränke ist für diese jungen Leute aus Kostengründen nicht immer möglich. Um nun diese Zielgruppe, die ja den Verbraucher der Zukunft darstellt, wieder verstärkt an den Kaffeekonsum heranzuführen und sinkenden Absatzzahlen entgegenzusteuern, ist es erforderlich, das im Haushalt zubereitbare Kaffeegetränk an den Geschmack dieser Konsumenten anzupassen.

Die Kaffee- und Milchindustrie hat demnach ein zunehmendes Interesse daran, die Einflüsse von diversen Milchzusätzen auf das Kaffeearoma zu erforschen. Dadurch soll es möglich werden, Aromamischungen, besonders für

die immer mehr Marktanteile gewinnenden Instantprodukte (Marktanteil Cappuccino (1999): 68 %), zu optimieren ("Deutscher Kaffeeverband e.V." 2003).

Basierend auf der Arbeit von Bücking (1999) sollten im Rahmen eines Projektes des Forschungskreises der Ernährungsindustrie (FEI) der „Einfluss der Art beziehungsweise der Herstellung von Milchprodukten und Kaffee auf Geruch und Geschmack von milchhaltigen Kaffeegetränken“ untersucht werden. Kooperationspartner bei diesem Projekt war das Institut für Technologie und Chemie der Milch der Bundesforschungsanstalt für Milch, später Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (Standort Kiel).

Das Ziel dieses Projektes war es, die für den Geruch und Geschmack milchhaltiger Kaffeegetränke relevanten Einflussfaktoren zu ermitteln. Dazu sollten die Inhaltsstoffe und diejenigen Parameter, die bei der industriellen Verarbeitung bzw. Herstellung des Kaffees und der Milchprodukte von besonderer Bedeutung sind, variiert werden. Die Auswirkungen dieser Veränderungen sollten sensorisch und chemisch-analytisch verfolgt werden. Die vorliegende Arbeit ist ein Teil dieses Projektes und hatte das Ziel, den Einfluss von definiert hergestellten Milchbestandteilen und Milchezusätzen, insbesondere auf die retronasale Wahrnehmung des Kaffeearomas, zu untersuchen. Hierzu wurde eine Methode für die instrumentelle Untersuchung des retronasalen Aromas adaptiert, die es ermöglicht, nach dem Genuss von Kaffee freigesetzte Aromastoffe im Mundraum zu sammeln und mittels GC (MSD/O und FID/O) zu untersuchen. Ein weiterer Teil des Projektes wurde von Frau Parat-Wilhelms (Dipl. Ing. der Lebensmitteltechnologie) bearbeitet. Der Schwerpunkt der Arbeit von Frau Parat-Wilhelms lag auf der Untersuchung der orthonasalen Aromawahrnehmung mittels verschiedener Headspace-Techniken (DHS, SHS).

Bereits Leland (1997) und Widder (1998) untersuchten den Einfluss von Proteinen, Fett oder auch Kohlenhydraten auf die Freisetzung von flüchtigen Verbindungen aus Modell-Aromasystemen. Sie zeigten, dass die Zugabe von Proteinen, Fett bzw. Kohlenhydraten einen messbaren Einfluss auf die Aromafreisetzung hat und Untersuchungen von Bücking und Steinhart (2002) zeigten, dass verschiedenste Milchezusätze einen zumeist retardierenden Effekt auf die Aromafreisetzung von Röstkaffee haben.

In der frischen Milch selbst sind einige hundert organische Verbindungen gefunden worden, die verschiedenen Stoffklassen angehören. Dazu zählen u.a. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Lactone sowie Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Die Konzentration der meisten dieser Verbindungen liegt allerdings unterhalb der Reiz- oder Erkennungsschwelle (Walstra und

Jenness, 1984). Badings und de Jong (1984) führten eine umfangreiche Untersuchung und Bewertung der geruchsaktiven Substanzen der Milch durch. Sie stellten fest, dass das Aroma von Milch maßgeblich von 48 Substanzen bestimmt wird, wobei technologische Behandlungen die Gehalte der einzelnen Substanzen und damit das Aromaprofil verändern (Badings und Jong, 1984).

Aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeiten von Fr. Parat-Wilhelms und der vorliegenden könnten die beteiligten Industriegruppen optimierte Produkte entwickeln und für Zubereitung in der Gastronomie sowie im Haushalt qualitätsentscheidende Zubereitungshinweise zur Verfügung stellen. Dies lässt eine deutliche Absatzsteigerung in beiden Industriebereichen (Kaffee und Milch-Industrie) durch neue moderne Produkte erwarten.

1.1 Allgemeiner Überblick

1.1.1 Aromastoffe und Aromastoffwahrnehmung

Unter Aromastoffen werden im Allgemeinen flüchtige geruchsaktive Verbindungen verstanden, die beim Menschen über die Geruchsrezeptoren im Riechepithel (olfaktorisches Epithel/Trigeminus) der Nasenhöhle wahrgenommen werden können. Die Aromastoffe oder auch Geruchsstoffe prägen zusammen mit den gustatorischen Reizauslösern (bitter, salzig, süß, sauer und umami), den Geschmacksstoffen, das Aroma eines Lebensmittels. Als „Flavor“ wird die Gesamtheit der Sinneseindrücke beim Verzehr eines Lebensmittels verstanden und erfasst neben den oben genannten auch noch taktile und optische Reize (Textur und Farbe). Dabei können Geschmacksstoffe auch gleichzeitig Geruchsstoffe sein im Sinne einer Riech-Schmeck-Verwechslung (Burdach, 1988). In diesem Sinne wird auch später bei der Darstellung der sensorischen Ergebnisse unter dem Begriff „Geschmack“ die retronasale Wahrnehmung mit einbezogen, obwohl streng genommen nur die genannten gustatorischen Reize den Geschmack ausmachen.

Ob ein Lebensmittel von den Verbrauchern positiv bewertet wird, entscheidet das Zusammenwirken von olfaktorischen, gustatorischen und haptischen Reizen, die das entsprechende Lebensmittel beim Verbraucher auslöst. Aber nur die geschmacks- und geruchsaktiven Inhaltsstoffe eines Lebensmittels sind per Definition (E DIN 10950) das „Aroma“ (Fliedner und Wilhelmi, 1993).

Der Begriff Aromastoff selbst ist wertneutral. Ob ein Aromastoff als angenehm oder unangenehm empfunden wird, hängt von dem jeweiligen Lebensmittel ab, in dem er enthalten ist. Es gibt geruchsaktive Verbindungen, die zu den wichtigsten prägenden Aromastoffen eines Lebensmittels zählen. Sie werden daher auch als „Character Impact Compounds“ bezeichnet. Aromastoffe dagegen, die das Aroma des Lebensmittels schmälern, werden als „Off-flavor“ bezeichnet. Dabei kann ein Aromastoff in einem Lebensmittel ein „Off-flavor“ erzeugen und in einem anderen Lebensmittel eine „Character Impact“-Verbindung sein.

Allgemeine Übersicht über die Bildung von Aromastoffen

Die Bildung der Aromastoffe erfolgt prinzipiell auf zwei Arten: zum einen auf enzymatischem Wege, zum anderen durch nicht-enzymatische Reaktionen (Maillard-Reaktionen) von Lebensmittelbestandteilen während der Verarbeitung oder Lagerung. Bei pflanzlichen Produkten ist die Bildung von Aromastoffen überwiegend auf enzymatische Reaktionen zurückzuführen oder es werden durch enzymatische Reaktionen Vorstufen der späteren Aromastoffe gebildet; tierische Lebensmittel sind aber meist von Natur aus aromaarm und bilden erst durch Verarbeitung oder Lagerung ihr entsprechendes Aroma. Von entscheidender Bedeutung für die nicht-enzymatische Aromastoffbildung ist die Maillard-Reaktion/Streckerabbau oder die Lipidperoxidation (Whitfield, 1992).

Ausgangsstoffe für die Maillard-Reaktion sind reduzierende Zucker, Aminosäuren, Peptide und Proteine. Eingeleitet wird die Maillard-Reaktion durch eine Reaktion von reduzierenden Zuckern mit Aminogruppen unter Entstehung von N-Glycosiden. Durch Umlagerungen (Amadori-Umlagerungen/Heynes-Umlagerungen) entstehen 1-Amino-1-desoxyketosen und 2-Amino-2-desoxyaldosen.

Das folgende Schema (**Abbildung 1**) skizziert die möglichen Bildungswege von Aromastoffen.

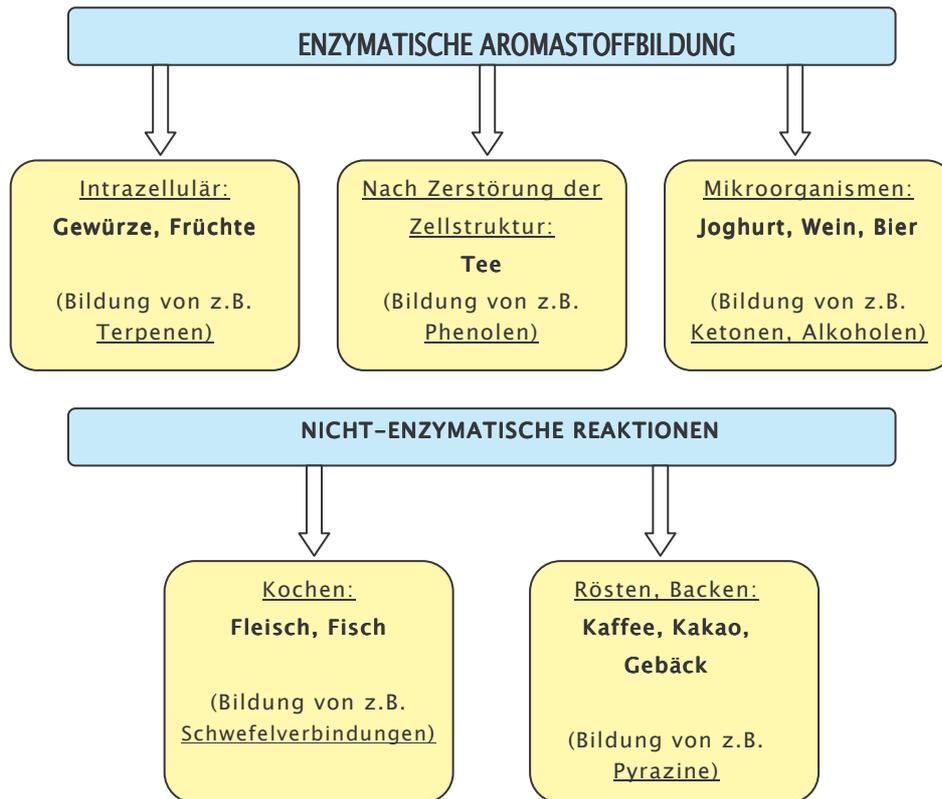


Abbildung 1: Allgemeines Schema der Aromastoffbildung

Aromastoffwahrnehmung

Die Aromastoffe können auf zwei Wegen das ca. 2,5 cm² große und mit 5–50 Millionen Geruchsrezeptoren durchsetzte Riechepithel in der Nasenschleimhaut erreichen. Ein Weg ist der über die nasale Passage, also durch direktes Einatmen durch die Nase (**Abbildung 2**). Diese Wahrnehmung wird als orthonasal bezeichnet. Der zweite Weg geht über den Rachenraum und man spricht von der retronasalen Wahrnehmung. Erst beim Schlucken oder Kauen gelangen die Aromastoffe durch die Rachen–Nasenverbindung in die *regio olfactorie* der Nasenschleimhaut (Heath, 1982; Fliedner und Wilhelmi, 1993; Taylor, 1996). In **Abbildung 2** ist ein schematischer Querschnitt des menschlichen Kopfes mit wichtigen Regionen der Aromawahrnehmung dargestellt.

Einige Faktoren, die bei der Aromafreisetzung in der Mundhöhle eine Rolle spielen, werden im Folgenden kurz erläutert:

→ Temperatur:

Die Temperatur der Mundhöhle beeinflusst die Freisetzung der Aromastoffe zum einen über Veränderung der Aktivitätskoeffizienten der Aromastoffe und zum anderen über die Veränderung der Konsistenz des Lebensmittels.

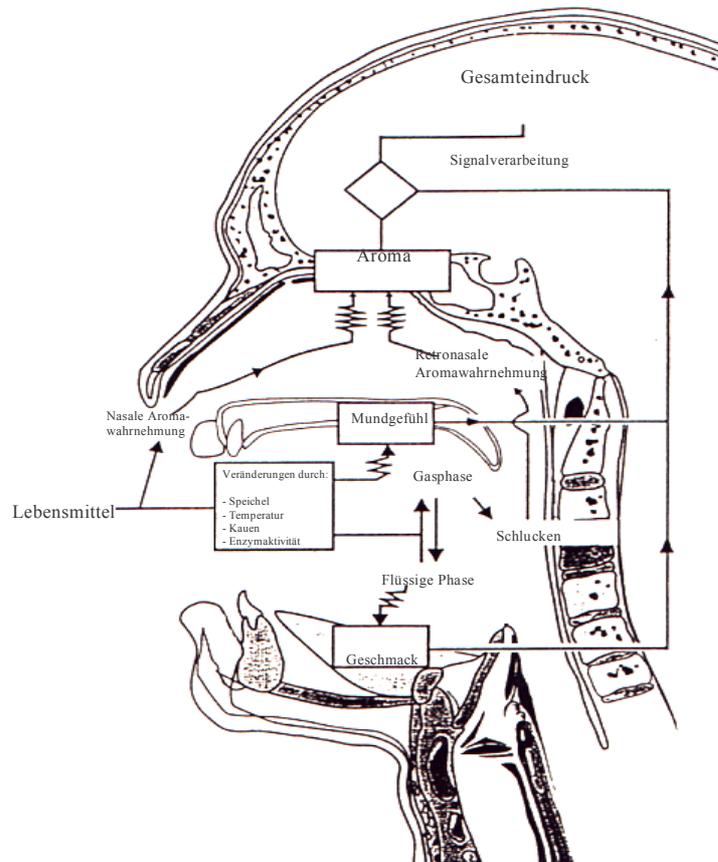


Abbildung 2: Querschnitt durch den menschlichen Kopf mit wichtigen Regionen der Aromastoffwahrnehmung (Taylor, 1996)

→ Gastransport:

Durch den Atmungsvorgang und die Zungenbewegung entsteht in der Mundhöhle ein dynamischer Gastransport. Intensität und Geschwindigkeit dieses Transports sind entscheidend für die Wahrnehmung des Geruchs im Riechepithel, wobei der genaue Transport-Mechanismus der Aromastoffe vom Mund- zum Nasenraum noch nicht exakt geklärt ist (Büttner et al., 2001). Die Gruppe von Büttner konnte aber zeigen, dass der Aromatransport zur Nase eine Reihe von abwechselnd statischen und dynamischen Vorgängen ist, die durch Öffnen und Schließen des Velums auftreten. Dieser Vorgang wird beispielsweise durch das Schlucken beeinflusst.

→ Speichel/Hydratation:

Trockene Lebensmittel werden in der Mundhöhle durchfeuchtet, wodurch sich die Konsistenz des Lebensmittels und somit auch die Aromafreisetzung

verändern. Der Speichel beeinflusst aber auch durch seine Bestandteile die Aromafreisetzung, beispielsweise durch die Bindung von Aromastoffen an Speichelproteine. Büttner (2002a; 2002b) untersuchte die Wechselwirkungen von diversen Aromastoffen (Aldehyde, Alkohole, 3-Alkyl-2-methoxypyrazine, Methoxyphenole, und Furanone sowie Estern und Thiolen) mit menschlichem Speichel. Sie konnte zeigen, dass einige Aromastoffe weitgehend durch den Speichel unbeeinflusst blieben (z.B. Alkohole, Methoxyphenole), während die Aldehyde beispielsweise zum Teil zu ihren entsprechenden Alkoholen reduziert wurden (Büttner, 2002a). Auch Thiole (z.B. Furfurylthiol) zeigten bei längerer Inkubation mit dem Speichel eine deutliche Abnahme (Büttner, 2002b).

Funktion des Speichels

Der menschliche Speichel wird von drei großen, paarig angelegten Drüsen (*Parotis, Submaxillaris, Sublingualis*) und zahlreichen kleinen, in der Mundschleimhaut gelegenen Drüsen gebildet. Er besteht zum überwiegenden Teil aus Wasser, welches beim Kaugang das Lebensmittel durchfeuchtet und dabei den Kau- und Schluckvorgang erleichtert. Wichtige Bestandteile des Speichels sind Glykoproteine, die einen dünnen Glykoproteinfilm bilden, der alle Oberflächen der Mundhöhle überzieht. Enzyme, insbesondere Amylase im Speichel leiten die Verdauung des Lebensmittels ein (Jensen, 1994).

Die individuelle Zusammensetzung des Speichels jedes Menschen hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie z.B.:

- Alter: Die Flussrate des Speichels nimmt mit zunehmendem Alter ab, während der Amylasegehalt deutlich ansteigt (Mayer und Nacheles, 1972).
- Geschlecht: Weibliche Personen weisen in der Regel eine leicht höhere Speichelflussrate und damit verbunden auch einen höheren Amylasegehalt auf (Wolf, 1952).
- Stimulation: Die Art der Stimulation hat einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Speichels. Trockene Lebensmittel rufen z.B. eine Produktion von überwiegend serösen Speichel, d.h. proteinarmen Speichel hervor. Saure Lebensmittel (z.B. Zitronenbonbons) bewirken eine verstärkte Speichelproduktion, wobei der Speichel besonders reich an puffernden Bestandteilen (z.B. Bicarbonat) ist (Shannon et al., 1974).

→ Tageszeit: Der Speichelfluss hängt von der Tageszeit und auch vom persönlichen Tagesrhythmus ab. Er ist vormittags vor Einnahme des Frühstücks am stärksten, und auch der Proteingehalt hat zu diesem Zeitpunkt sein Maximum. Darüber hinaus hat auch die Jahreszeit einen Einfluss auf die Speichelflussrate. Im Sommer kann eine deutliche Verminderung der Speichelsekretion der Ohrspeicheldrüsen beobachtet werden (Levy et al., 1974). Darüber hinaus kommen noch weitere Einflüsse der einzelnen Individuen zum Tragen, wie z.B. Krankheit, Ernährung und Zahnpflege.

Aufgrund dieser Zusammenhänge ergibt sich für jeden Menschen eine individuelle Zusammensetzung seines Speichels, die zu Unterschieden in der Wahrnehmung eines Aromas eine Rolle spielen können.

Übersicht der Wechselwirkungen von anderen Lebensmittelinhaltsstoffen mit Aromastoffen

Prinzipiell sind vielfältige Wechselwirkungen zwischen Aromastoffen und Inhaltsstoffen von Lebensmitteln denkbar. Diese werden zur Übersicht in **Tabelle 1** zusammengefasst (Kinsella, 1990).

Bekannt ist hier vor allem die starke, irreversible Bindung von Aldehyden, insbesondere von gesättigten Aldehyden, an verschiedene native Proteine (Van Osnabrugge, 1989). Diese sind dann unter Umständen nicht mehr wahrnehmbar. Auch Ketone werden an Proteine gebunden; so wird 2,3-Butandion leicht an Rinderserumalbumin oder rohes Eialbumin gebunden und zwar bereits in Konzentrationen, die in den meisten Lebensmitteln überschritten werden (Van Osnabrugge, 1989). Eine Denaturierung der Proteine kann, eventuell aufgrund der besseren Zugänglichkeit der hydrophoben/lipophilen Regionen, die Absorption von Aromastoffen erhöhen (Kinsella und Srinivasan, 1981).

Tabelle 1: Übersicht über mögliche Wechselwirkungen von Lebensmittelinhaltsstoffen und Aromastoffen nach Kinsella (1990)

<u>Komponente</u>	<u>mögliche Wechselwirkungen</u>	
Lipide	Lösung	
	Dispersion	Wasser/Öl-Emulsion Öl/Wasser-Emulsion
	Adsorption	feste Phase
	Einschluss	Öl/Wasser-Emulsion

<u>Komponente</u>	<u>mögliche Wechselwirkungen</u>
Kohlenhydrate	Adsorption Einschluss/Okklusion, Mikroregionen Komplexierung Einkapselung Begrenzungen aufgrund von Viskosität/Diffusion
Proteine	spezifische Bindungen Adsorption Absorption Einschluss Einkapselung kovalente Wechselwirkungen

Kohlenhydrate können durch die Komplexierung mit Aromastoffen deren Dampfdruck erniedrigen. Ihre Auswirkungen auf das Aromaprofil sind jedoch geringer als die von Proteinen und Lipiden, da sie zu schwächeren Wechselwirkungen neigen (Leland, 1997). Polysaccharide erschweren die Freisetzung von Aromastoffen; der Mechanismus ist jedoch unbekannt (Matheis, 1993). Unter Umständen bilden ihre dreidimensionalen Strukturen lipophile Regionen, die Aromastoffmoleküle inkludieren (Plug und Haring, 1993). Wechselwirkungen von einfachen Zuckern mit Aromastoffen werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Zum einen zeigen sich Adsorptionseffekte, welche die Freisetzung der Aromastoffe behindern, zum anderen werden Aussalzeffekte beschrieben, welche die Freisetzung von Aromastoffen erhöhen können (Godshall, 1997).

Lipide (z.B. Triglyceride) erniedrigen den Dampfdruck von lipophilen Aromastoffen, wodurch die Geruchsschwellenwerte dieser Substanzen stark angehoben werden (Land, 1979). Bei Öl/Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsionen), wie im Kaffeegetränk, wird dieser Effekt von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Die Löslichkeit eines Aromastoffes in der Lipidphase nimmt proportional seiner Hydrophobität zu, während der Dampfdruck mit steigender Hydrophobität und wachsendem Lipidanteil sinkt. Auch die Temperatur, die Kettenlänge der Fettsäuren und die Anzahl an Doppelbindungen in den Fettsäuren können eine Rolle spielen (Matheis, 1993). Bei den meisten Aromastoffen handelt es sich um lipophile Substanzen, daher kann im Allgemeinen der Geruchseindruck eines Lebensmittels bereits durch einen geringen Anstieg des Lipidanteils stark verändert werden.

Daneben sind auch Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen möglich. So ist bekannt, dass Säuren wie z.B. Zitronensäure oder Äpfelsäure den Dampfdruck einiger Aromastoffe erhöhen oder erniedrigen können. Über die Art der Wechselwirkung ist nichts bekannt (Matheis, 1993). Auch wässrige Systeme mit Koffein oder Theobromin erniedrigen den Dampfdruck verschiedenster Aromastoffe und erhöhen ihre Wasserlöslichkeit. Dies wurde ebenfalls in wässrigen Systemen mit phenolischen Substanzen wie z.B. Chlorogensäuren beobachtet (King und Solms, 1981).

1.1.2 Milch

Unter Milch wird grundsätzlich das aus den Milchdrüsen weiblicher Säugetiere während der Lactation abgesonderte Sekret verstanden. Im Allgemeinen ist die alleinige Bezeichnung „Milch“ nur für die Kuhmilch üblich, während die „Milch“ anderer Tierarten als solche eindeutig angegeben werden muss (z.B. Schaf- oder Ziegenmilch). Nach europäischem Recht ist Milch das durch ein- oder mehrmaliges Melken gewonnene Erzeugnis der normalen Eutersekretion von Rindern, welches außer Erhitzung, Homogenisierung und Fettgehaltseinstellung keiner weiteren Behandlung unterzogen worden ist.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Zusammensetzung der Milch gegeben. Eine ausführlichere Darstellung der Milch und ihrer technologischen Bearbeitung erfolgt bei Parat-Wilhelms (2006).

Hauptinhaltsstoffe der Milch

Milch ist eine meist weiße bis schwach gelbe Flüssigkeit, in der die Hauptbestandteile grob- (Lipide), kolloid- (Proteine) und molekular-dispers (Kohlenhydrate) verteilt sind.

Milchfett besteht zu ca. 95 % aus Triglyceriden, annähernd 1 % Phospholipiden und etwa 0,3 % Sterinen (z.B. Cholesterin). Diese Lipide sind in der Milch grobdispers als Kügelchen verteilt. Der Durchmesser dieser Fettkügelchen liegt in der nativen Milch bei 0,1 bis 10 µm. Bei der technologischen Bearbeitung der Milch (Homogenisieren) wird der Durchmesser deutlich verkleinert, wobei je nach angewendetem Druck Werte <1 µm erreicht werden können. Stabilisiert werden die Fettkügelchen durch eine Membranschicht, die sich aus Phospholipiden und Proteinen zusammensetzt (Schlimme und Buchheim, 1995). Der Aufbau dieser Schicht kann sich aber

aufgrund der technologischen Bearbeitung ändern (Dalgleish und Sharma, 1993; Sharma und Dalgleish, 1994; Lee und Sherbon, 2002).

Die Proteinfractionen der Milch sind äußerst komplex aufgebaut. Im Allgemeinen unterscheidet man die beiden Hauptkomponenten Caseine und Molkenproteine (vorwiegend Lactalbumin und Lactoglobulin). Als Caseine bezeichnet man den bei pH 4,6 ausfällbaren Anteil der Proteine. Diese werden in vier Fraktionen unterteilt: α_s -, β -, γ - und κ -Casein. In der Milch ist das Casein in Form von Micellen suspendiert. Casein ist aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften (geringer Anteil an α -Helixstrukturen in den Polypeptidketten; fehlen von Disulfidbrücken) relativ hitzestabil. Molkenproteine hingegen sind hitzelabil und denaturieren bei höheren Temperaturen (ab ca. 70°C) oder längerer Erhitzungszeiten (Schlimme und Buchheim, 1995).

Lactose (Milchzucker) ist das mengenmäßig bedeutendste Kohlenhydrat der Milch und kommt in Mengen von 4–6 % vor. Weitere Kohlenhydrate wie Glucose oder Galactose sind nur im Spurenbereich vertreten. Die Süßkraft der Lactose ist signifikant geringer als die von Glucose oder Saccharose.

In **Tabelle 2** werden die Gehalte der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hauptkomponenten der Milch in unterschiedlichen Milcherzeugnissen wiedergegeben.

Tabelle 2: Gehalte an Milchfett, Casein und Molkenproteine in verschiedenen Milchprodukten (Hoffmann, 2002)

	MAGERMILCH	VOLLMILCH	KAFFEE-SAHNE	SCHLAG-SAHNE	KONDENS-MILCH
Milchfett	0,3 %	3,5 %	10 %	30 %	10 %
Caseine	2,8 %	2,6 %	3,2 %	2,0 %	7,0 %
Molkenproteine	0,7 %	0,6 %	0,8 %	0,5 %	1,8 %

1.1.3 Kaffee

Unter Kaffee (Bohnenkaffee) versteht man die von der Fruchtschale und nach Möglichkeit von der Samenschale befreiten, rohen (Rohkaffee) oder gerösteten (Röstkaffee), ganzen oder zerkleinerten Samen von Pflanzen der Gattung Coffea, wie auch das daraus zubereitete Getränk. Von den ca. 70 Coffea-Arten sind nur

zwei von großer wirtschaftlicher Bedeutung: *Coffea arabica* und *Coffea canephora*, allgemein als *Coffea robusta* bekannt. Diese beiden Arten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Herkunft und ihres Aromas. *Coffea arabica* zeichnet sich durch ein mildes, harmonisches Aroma aus. Das Aroma des *Coffea robusta* wird hingegen als erdig, muffig und streng bezeichnet (Semmelroch, 1995).

Kaffeeernte und Verarbeitung

Der Anbau des Kaffees ist nur in den Tropen möglich, da die Kaffeepflanze frostempfindlich ist. Die mittleren Jahrestemperaturen sollten zwischen 15 und 25 °C liegen. Die *Arabica*-Sorten sind jedoch auch empfindlich gegenüber zu großer Hitze. Ideales Anbaugelände sind die Höhenlagen (600–1500 m) zwischen dem 23. Grad nördlicher und dem 25. Grad südlicher Breite. *Robusta*-Sorten vertragen weniger Kälte als die *Arabica*-Sorten und werden deshalb nur bis zum 10. Grad nördlicher und südlicher Breite angebaut (Maier, 1981). Die mengenmäßig wichtigsten *Arabica*-Produzenten sind Brasilien, Kolumbien, Mexiko und die Staaten Zentralamerikas (**Abbildung 3**). Die Länder mit der größten Anbaumenge an *Robusta*-Sorten sind Vietnam, Indonesien, Brasilien, Elfenbeinküste und Uganda. ("Deutscher Kaffeeverband e.V." 2005)

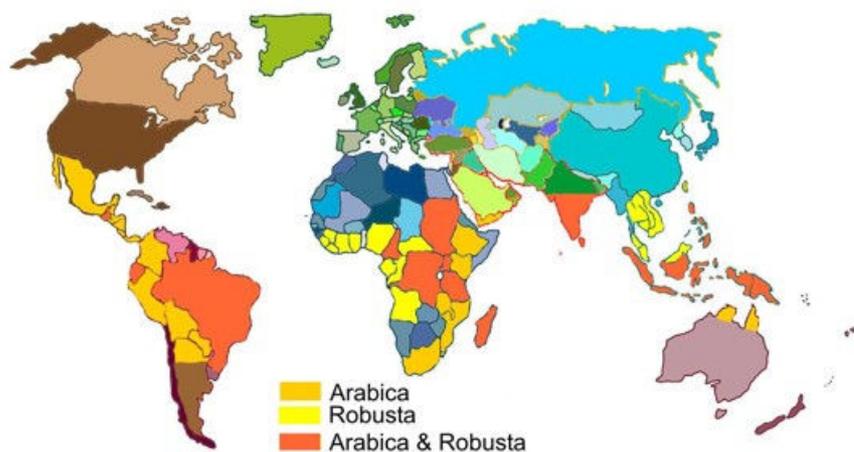


Abbildung 3: Weltkarte der Kaffeeproduktion (Aventura-Cafe.com, 2003)

Bei der Ernte von Kaffee wird die Kaffeekirsche, die sich aus den folgenden Bestandteilen zusammensetzt, gesammelt:

- Äußere Hülle (Exokarp), bei der reifen Frucht rot oder gelb
- Fruchtfleisch (Mesokarp)
- Im Regelfall zwei Bohnen (jeweils Endosperm)

Jede Kaffeebohne ist von einem Silberhäutchen (Tegument) und der Pergamenthülle (Endokarp) umhüllt (Brando, 2004). Bei der frisch geernteten Kaffeekirsche liegt der Wassergehalt im Fruchtfleisch bei ca. 65 %. Bei der Verarbeitung des Kaffees ist es wichtig den Wassergehalt abzusenken (11–12 %), so dass eine ausreichende Konservierung der Kaffeebohnen gewährleistet wird und dass das Hüllmaterial (Fruchtfleisch, Pergamenthülle und Silberhäutchen) entfernt werden kann. Dazu sind klassisch drei verschiedene Systeme der Verarbeitung gebräuchlich: „*natürlicher Kaffee*“ ist trocken aufbereitet; „*gewaschener Kaffee*“ ist nass aufbereitet und in relativ neuerer Zeit findet auch eine so genannte halb-trockene Aufbereitung („natürliche Pülpung“) Verwendung (Brando, 2004).

Bei der trocknen Aufbereitung erfolgt eine Trocknung der gesamten Kaffeekirsche (Exokarp, Mesokarp und Endosperm) und die Hülle wird dann mechanisch entfernt. Diese Aufbereitungsart wird für etwa 80 % der brasilianischen, äthiopischen und jemenitischen *Arabica*- sowie für nahe zu alle *Robusta*-Kaffees genutzt (Brando, 2004).

Während der nassen Aufarbeitung erfolgt erst eine mechanische Entfernung der Fruchtschale sowie von Teilen des Fruchtfleisches in Pülpfern. Die so behandelten Bohnen beinhalten noch erhebliche Anteile an Fruchtfleisch. Um diese zu entfernen werden die Kaffeebohnen in wasser-durchströmten Gärbehältern für einen Zeitraum von 12 bis 48 Stunden fermentiert. Dadurch wird das Fruchtfleisch durch enzymatische und eventuell auch mikrobiologische Prozesse soweit abgebaut, dass es durch Waschen relativ leicht entfernt werden kann. Anschließend erfolgt eine Trocknung, in Schälmaschinen werden die Bohnen schließlich mechanisch von der Pergamenthülle und dem Silberhäutchen befreit. Diese Form der Aufarbeitung wird für alle oben nicht erwähnten *Arabicas* und für einen sehr kleinen Prozentsatz an *Robustas* verwendet (Brando, 2004).

Bei der halb-trocknen Aufarbeitung werden, wie bei der nassen Aufbereitung, die Kaffeekirschen Pülpfern zugeführt, in denen durch Scheiben oder Walzen das weiche Fruchtfleisch zerquetscht wird. Im Gegensatz zur nassen Aufarbeitung erfolgt keine Fermentation, sondern eine direkte Trocknung mit anschließender Entfernung der Hülle/Pülpe. Die halb-trockene Verarbeitung findet in Brasilien und in Burundi Anwendung (Brando, 2004).

Kaffeeröstung

Die grünen Kaffeebohnen, also der Rohkaffee, ist eher als aromaarm zu bezeichnen. Das typische Aroma eines Kaffees wird erst durch die Röstung erhalten, wobei verschiedene Röstverfahren Anwendung finden können; die für die Röstung notwendige Hitze (170–250°C) kann zum einen durch heiße Gase (Konvektion) oder durch metallische Oberflächen (direkter Kontakt; z.B. durch die Wand des Rösters) zu dem Rohkaffee gelangen. Der Röstprozess lässt sich grob in drei Phasen einteilen: 1. Trocknungsphase, 2. Röstphase und 3. Abkühlphase (Yeretzian et al., 2002).

Bei der Trocknung werden den Kaffeebohnen ein Großteil des Wassers entzogen, wobei sich die Bohnen auf 100°C erwärmen und gelb verfärben. In der zweiten Phase erhitzen sich die Bohnen auf über 170°C und die eigentliche Röstung beginnt (exotherme Reaktion). Bei dieser längeren Erhitzung der Bohnen entweicht Kohlendioxid und Wasserdampf und die in den Zellen verbleibenden Gase dehnen sich aus. Dabei vergrößert sich die Bohne, bis sie schließlich aufknackt. Die Bohne erfährt während des Röstvorganges eine Volumenzunahme von 50 bis 80 % sowie Struktur- und Farbveränderungen und sie erhält das typische Aroma einer Röstkaffeebohne (Yeretzian et al., 2002). Durch eine rasche Abkühlung wird der Röstprozess beendet, da es sonst zu einer Verkohlung der Bohnen kommen kann. Neben der Volumenzunahme kommt es zu einer Massenabnahme. Diesen Gewichtsverlust, den der Rohkaffee während der Röstung erfährt, wird als „Einbrand“ bezeichnet und liegt in der Regel bei 11–20 % (Sylla, 1991).

Bei der konventionellen Röstung werden die Bohnen in horizontal rotierenden Trommeln, vertikalen Trommeln mit Paddeln oder in vertikal rotierenden Schalen mit heißen Gasen gemischt. Die traditionelle Röstzeit beträgt 8–12 Minuten, die Gastemperatur 450 °C. Werden heiße Gase mit hoher Geschwindigkeit durch die Bohnen geleitet, normalerweise durch den Boden der Röstmaschinen, tritt eine Verwirbelung der Bohnen ein. Dieses Verfahren wird als Wirbelschicht-Röstung bezeichnet. Die Vorteile liegen in der guten Kontrolle der Prozess-Parameter und der einheitlichen Beschaffenheit des Produktes. Seit einiger Zeit wird von der Kaffee-Industrie auch die Kurzzeit-Röstung akzeptiert. Kurzzeit-Röstung ist durch ein hohes Gas/Bohne-Verhältnis, verbesserte Hitzeübertragung auf die Bohne und typische Röstzeiten von nur 1–4 Minuten charakterisiert. Die schnell gerösteten Kaffeebohnen unterscheiden sich von den traditionell gerösteten; sie sind größer, haben eine geringere Dichte und eine höhere Porosität. Aufgrund der strukturellen Unterschiede besitzen diese

Bohnen eine bessere Wasser-Durchdringung und bedingen dadurch eine bessere Extraktion der löslichen Kaffeebestandteile (Eggers und Pietsch, 2001).

In **Tabelle 3** sind die Zusammensetzungen von Rohkaffee und Röstkaffee wiedergegeben.

Tabelle 3 Zusammensetzung von Rohkaffee und Röstkaffee (Feldman et al., 1969)

	Rohkaffee [%]	Röstkaffee [%]
Hemicellulose	23,0	24,0
Cellulose	12,7	13,2
Proteine (einschließlich Aminosäuren)	11,6	3,1
Lipide	11,4	11,9
Chlorogensäure	7,6	3,5
Zucker	7,3	0,3
Lignin	5,6	5,8
Coffein	1,2	1,3

Zubereitung von Kaffeegetränken

Da Kaffee ein weltweit genossenes Getränk und schon seit Jahrhunderten bekannt ist, haben sich viele verschiedene Zubereitungsarten entwickelt. Das Kaffeegetränk kann aufgrund unterschiedlicher Kriterien in verschiedene Gruppen, mit fließendem Übergang, unterteilt werden. Dies reicht von der glatten, puren Lösung (z.B. Filterkaffee) über Emulsionen (z.B. „nordisch“ gekochter Kaffee) bis zur dicken Suspension (z.B. „Türkisch Kaffee“) (Petracco, 2001).

Bei der Kaffeezubereitung handelt es sich prinzipiell um eine fest-flüssig Extraktion (Pictet, 1987) und umfasst immer folgende Schritte:

- Kontakt des Feststoffs (Kaffeepulver) mit dem Lösungsmittel (Wasser) um einen Massentransfer der löslichen Komponenten in die Lösung zu ermöglichen
- Abtrennung der Lösung von dem restlichen Feststoff durch Filtration, Zentrifugation oder Dekantieren

Die Kaffeeextraktion wird z.B. durch die Partikelgröße, Feststoff/Wasser-Verhältnis, Kontaktzeit und die Wassertemperatur beeinflusst. Die Extraktionsausbeute schwankt zwischen 14 und 30 %, wobei ein höherer Röstgrad eine höhere Ausbeute zur Folge hat. Die Aufbrühtemperatur zeigt den größten Einfluss, Kontaktzeit und Mahlgrad nur einen begrenzten und die Aufbrühart einen untergeordneten Einfluss. Eine hohe Extraktionsausbeute bedeutet aber nicht gleichzeitig auch eine hohe Qualität. Es kann sowohl zur

Unter- als auch zur Überextraktion kommen. Bei einer Unterextraktion gelangen hauptsächlich die sauren und süßen Substanzen in das Kaffeetränk, bei einer Überextraktion dominieren die bitteren und adstringierenden Stoffe (Petracco, 2001).

Kaffeetränke können manuell oder maschinell hergestellt werden. Die manuellen Aufgussverfahren werden in Filtrierverfahren, Aufbrühen und Aufkochen unterteilt. Die Filtrierverfahren werden am häufigsten angewandt. Hierzu wird der gemahlene Kaffee in ein Filter aus Papier, Tuch, Porzellan oder anderen Materialien mit kochendem Wasser übergossen. Beim Aufbrühen wird gemahlener Kaffee ebenfalls mit kochendem Wasser übergossen, 5–10 Minuten stehengelassen und anschließend durch ein Kaffeesieb oder eventuell durch Filter abgossen (Maier, 1981). Bei der French Press (auch bekannt als Bodum-Kanne) wird ein mittel- bis grobgemahlener Kaffee nach einer bestimmten Ziehzeit mit einem Pressstempel auf den Boden des Gefäßes gedrückt. Beim Aufkochen wird das gemahlene Kaffeepulver in heißes Wasser gegeben, kurz aufgeköcht und anschließend wie bei den Aufbrühemethoden abgossen. (Maier, 1981) Für einen maschinellen Aufguss sind Kaffeemaschinen, Vakuummaschine und Espresso-Maschinen im Handel.

Aromastoffgruppen im Kaffee und deren Wechselwirkungen mit Milchhaltsstoffen

Die Zusammensetzung der flüchtigen Fraktion von Röstkaffee ist sehr komplex. Reaktionen zwischen Aminosäuren und Kohlenhydraten (Maillardprodukte) sind die Hauptursache der Entstehung von Aromastoffen in Lebensmitteln. Auch Fette können bei der Aromastoffbildung eine Rolle spielen, da z.B. die zahlreichen Carbonylverbindungen in Fetten mit Aminen reagieren können und dabei heterocyclische Aromaverbindungen gebildet werden können (Shibamoto, 1991). Die Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten erklärt auch die zahlreichen im Kaffeearoma identifizierten Substanzklassen. **Tabelle 4** zeigt die Anzahl der bis 1996 identifizierten Aromastoffe anhand ihrer Substanzklassen.

Im Aroma des Röstkaffees dominieren vor allem die heterocyclischen Verbindungen, wobei unter den wasserdampf-flüchtigen Aromastoffen Furane mit 38 – 45 % mengenmäßig den größten Anteil haben, gefolgt von Pyrazinen (25 – 30 %), Pyridinen (3 – 7 %) und Pyrrolen (2 – 3 %) (Grosch, 1996).

Das Aromaprofil des Kaffeetränkes setzt sich aus den Noten süß/karamellartig, erdig, schwefelig/röstig und rauchig/phenolisch zusammen. Die meisten Aromastoffe im Kaffee können diesen Noten zugeordnet werden. Die übrigen Aromastoffe sind fruchtig bzw. würzig. Weglassversuche zur

Untersuchung der sensorischen Relevanz zeigen, dass der wichtigste Beitrag zum Kaffeearoma vom 2-Furfurylthiol ausgeht („Character Impact Compound“. Beim Rösten wird die Bildung des Furfurylthiols durch den Wassergehalt und den leicht sauren pH-Wert der Bohnen gefördert, da unter diesen Bedingungen die endständige Arabinose, welche als Vorläufer des Furfurylthiols (z.B. aus Arabinogalactane) dient, durch partielle Hydrolyse freigesetzt wird (Belitz et al., 2001). *Robusta*-Kaffees enthalten Alkylpyrazine und Phenole in höheren Konzentrationen als die *Arabicas*; dementsprechend durchdringender sind die erdigen und rauchig/phenolischen Noten. *Arabica*-Kaffees sind häufig reicher an Aromastoffen aus der süß/karamellartigen Gruppe. Das erbsige, kartoffelartige Aroma des Rohkaffees wird von 3-Alkyl-2-methoxypyrazinen verursacht, wobei das 3-Isobutyl-2-methoxypyrazinen den höchsten Aromawert aufweist. Diese Verbindungen sind sehr stabil und überstehen den Röstprozess ohne weiteres, wobei allerdings so potente Aromastoffe gebildet werden, dass der Geruch der Methoxypyrazine weitgehend überlagert wird (Belitz et al., 2001). Mit steigendem Röstgrad nehmen insbesondere 2-Furfurylthiol und Guajacol (2-Methoxyphenol) zu (Mayer et al., 1999).

Tabelle 4: Identifizierte Aromastoffklassen im Röstkaffees (Grosch, 1996)

SUBSTANZKLASSE	ANZAHL IDENTIFIZIERTER AROMASTOFFE
Kohlenwasserstoffe, aliphatisch	45
Kohlenwasserstoffe, aromatisch	35
Alkohole, Ketoalkohole	25
Aldehyde	37
Ketone, Diketone	85
Säuren	28
Ester, Ether	33
Amine	13
Phenole	49
Furanone	128
Pyrrole	72
Pyridine	20
Pyrazine	89
Chinoxaline	11
Thiole	7
Sulfide, Disulfide	23
Thiophene	28
Thiazole	27
Oxazole	35
Andere	45
Insgesamt	835

Wichtig für den Geschmack des Kaffees ist neben den Aromastoffen sein Säuregehalt (**Abbildung 4**). Mit zuwenig Säure würde Kaffee fade schmecken, mit zuviel Säure schmeckt der Kaffee bitter. Der Gehalt an Geschmackssäuren kann durch Wahl geeigneter Rohkaffees, Röstparameter und Mischungen von Röstkaffees verschiedener Provinzen für den Verbraucher optimal eingestellt werden (Vitzthum, 1976; Maier, 1981).

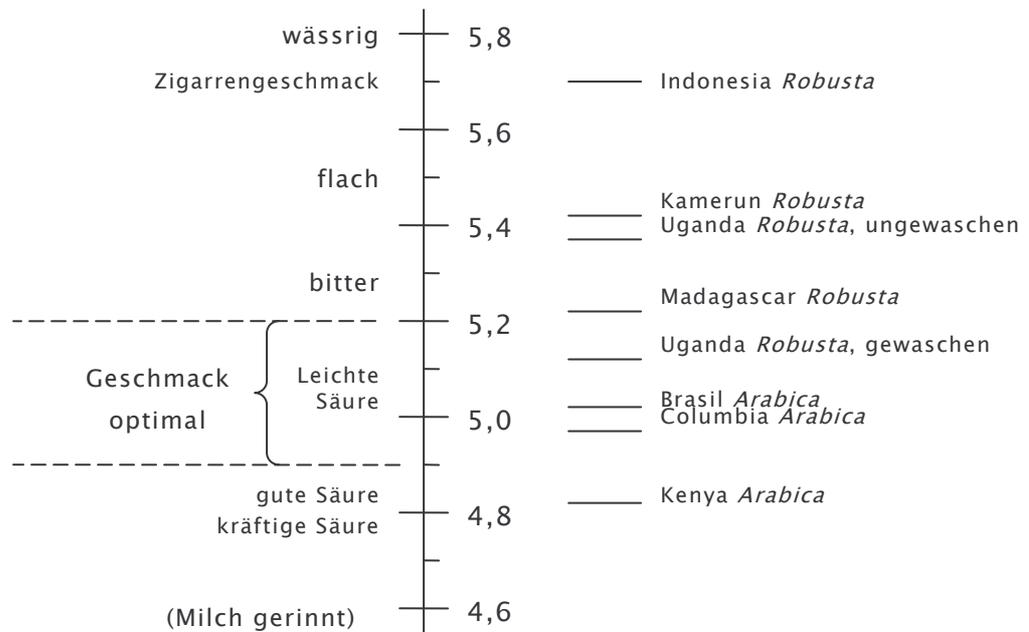


Abbildung 4: Geschmack und pH-Wert von Kaffeegetränken (nach Vitzthum, 1976)

Im Folgenden werden beispielhaft die möglichen Bildungswege nur einiger für das Röstkaffee Aroma wichtiger funktioneller Verbindungen aufgezeigt.

Furane/Furanone

Die Furane entstehen durch thermischen Zuckerabbau (Whitfield, 1992). Karamellartige Aromanoten leisten einen erheblichen Beitrag zum Röstkaffee Aroma. So hinterlässt z.B. Furaneol (2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanon), das als „karamellartig“ bis „verbrannter Zucker“ beschrieben wird, einen dominierenden Eindruck. Karamellartige Aromanoten stehen mit einem typischen Strukturelement, der planaren Enol-Oxo-Gruppierung, in Zusammenhang. Furaneol geht unter Röstbedingungen aus Kohlenhydraten, vermutlich Rhamnose, hervor (Holscher, 1991). Die wichtigste Rolle der Furane im Kaffee Aroma ist die Bildung von Schlüsselaromakomponenten in Röstkaffee durch die Reaktion mit Schwefelverbindungen. Viele der schwefelhaltigen Furanabkömmlinge entstehen bei der Reaktion von Furfural mit Schwefelwasserstoff. Eines der wichtigsten Reaktionsprodukte ist 2-Furfurylthiol, welches zuerst 1926 von Reichstein und Staudinger erwähnt wurde und eine der wichtigsten Schlüsselkomponenten im Röstkaffee ist (Reichstein und Staudinger, 1926; Shibamoto, 1991).

Pyrazine

Pyrazine machen nach den Furanen den zweitgrößten Anteil an heterocyclischen Verbindungen im Kaffee aus. Über 80 Pyrazine wurden bis heute im Kaffee Aroma identifiziert (Vitzthum, 1976). Sie tragen insbesondere direkt zum Aroma von gerösteten und erhitzten Lebensmitteln bei. Die Bildung der Pyrazine wird hauptsächlich auf die Maillard-Reaktion zurückgeführt, wobei die Reaktion zwischen freien Zuckern und stickstoffhaltigen Verbindungen schon vor der Entdeckung der Bräunungsreaktion durch Maillard bekannt war (Shibamoto, 1991).

Carbonylverbindungen

Nahezu 100 Aldehyde und Ketone wurden im Kaffee Aroma identifiziert. 2,3-Butandion (Diacetyl) zum Beispiel liefert ein butterähnliches Aroma und (E)-2-Nonenal ist für eine frisch-holzige Note im Kaffee verantwortlich (Shibamoto, 1991). Carbonylverbindungen werden durch die Lipidoxidation oder durch einen Streckerabbau von Aminosäuren gebildet und können als Vorstufen für die Bildung von heterocyclischen Verbindungen betrachtet werden (Shibamoto, 1991; Whitfield, 1992). Typische Fettoxidationsprodukte im Kaffee, die aufgrund des relativ hohen Fettgehaltes der Bohnen auch schon im Rohkaffee selbst vorhanden sind, sind 1-Octen-3-on, Hexanal und (E)-2-Nonenal. Dabei hat wohl nur das (E)-2-Nonenal eine wesentliche Bedeutung für das Kaffee Aroma.

Phenole

Im Aroma des Kaffeegetränks wurden 1991 von Holscher eine größere Anzahl phenolischer und gewürznelkenartiger Aromenoten identifiziert. Hierbei handelte es sich im wesentlichen um radikalisch initiierte thermische Abbauprodukte der im Kaffee in beträchtlichen Mengen vorkommenden phenolischen Säuren (z.B. Chlorogensäure), von denen wohl nur 4-Vinylguajacol und Guajacol einen größeren Beitrag zum Kaffee Aroma leisten. Da solche phenolischen Substanzen vermehrt in *Robusta*-Kaffees auftreten, werden sie zum Teil für den Aromaunterschied zu den *Arabica*-Kaffees verantwortlich gemacht (Blank et al., 1991).

Schwefelhaltige Aromastoffe

Schwefelhaltige Aromastoffe haben meist eine extrem niedrige Geruchsschwelle. Precursor von 2-Furfurylthiol, einem der wichtigsten Aromastoffe des Kaffees, ist 2-Furaldehyd. Dieser geht aus Pentosen während des Röstprozesses hervor. Wichtiger Vorläufer der schwefelhaltigen Aromastoffe ist weiterhin das 3-Methyl-2-buten-1-ol, welches ubiquitär im Pflanzenreich vorkommt und im Rohkaffee in Mengen von 0,5 mg/ kg nachgewiesen wurde. Aus diesem Alkohol entstehen während des Röstprozesses Aromastoffe, wie z.B. 3-Methyl-2-buten-1-thiol oder 3-Mercapto-3-methylbutylformiat (Holscher, 1991).

Das Aroma von Kaffee ist nicht stabil und die „frische“ Note geht schnell verloren. Von den Aromastoffen verflüchtigt sich das Methanthiol gefolgt vom Acetaldehyd am schnellsten (**Tabelle 5**). Das Aromaprofil verändert sich, weil schwererflüchtige Aromastoffe (z.B. Furanone) zurück bleiben, die zu einer Störung der Aromabalance führen können, da sie isoliert wahrnehmbar werden. 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon führt beispielsweise zu einem würzeähnlichen „Off-Flavor“. Bei einer offenen Lagerung von intakten Bohnen sind die Verluste der leichtflüchtigen Aromastoffe deutlich geringer; z.B. verflüchtigt sich vom Methanthiol in 15 Minuten bei Raumtemperatur nur 11 % anstelle von 43%.

Tabelle 5: Aromastoffverluste bei gemahlenem, offen gelagertem Kaffee (Belitz et al., 2001)

AROMASTOFF	VERLUST IN 30 MIN BEI RAUMTEMPERATUR
Methanthiol	66 %
Acetaldehyd	45 %
2-Methylbutanal	32 %
3-Methylbutanal	27 %
2-Furfurylthiol	23 %
3-Isobutyl-2-methoxypyrazin	21 %
Guajacol	18 %
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	12 %
4-Vinylguajacol	5 %
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	1,4 %
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon	1,1 %

Das Flavour von Kaffee ändert sich deutlich bei der Zubereitung eines Kaffeegetränkes aus Röstkaffee. Karamellartige, buttrige und phenolische Noten werden intensiver wahrgenommen (Mayer et al., 2000). Diese Änderungen werden nicht durch die Bildung neuer Aromakomponenten hervorgerufen, wie CHARM-Analysen (s. 2.2.4.3, Seite 46) bestätigten (Deibler et al., 1998), sondern sind vielmehr durch eine Änderung der Aromastoffkonzentrationen im Getränk zu erklären.

1.2 Problemstellung

Die flüchtigen Aromastoffe des Kaffees werden bereits seit den Zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit chemisch-analytischen Methoden untersucht. Der Durchbruch bei dieser Forschung gelang mit der Entwicklung der Kapillargaschromatographie. Dabei werden die Aromastoffe aus dem

Röstkaffeepulver mit verschiedenen Verfahren extrahiert und der gaschromatographischen Analyse mit anschließender Flammenionisationsdetektion und/oder olfaktometrischer und massenspektrometrischer Detektion zugeführt. Dabei wurde in der Hauptsache das Aroma von Röstkaffee untersucht. Erst in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde beispielsweise durch Blank et. al. (1992), Semmelroch und Grosch (1995) sowie von Bücking et. al. (1999) intensiver das Kaffeegetränk untersucht. Durch Bücking und Steinhart (2002) wurde auch erstmals der Einfluss von Zusätzen auf die Aromafreisetzung von Kaffee analysiert. Am Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität Hamburg wurden bereits im Rahmen eines FEI-Projektes zusammen mit der Kaffeeindustrie (AiF-FV 11048N) Untersuchungen an milchhaltigen Kaffeegetränken durchgeführt. Dabei stand der methodische Aspekt im Vordergrund. Es wurden diverse analytische Techniken entwickelt, welche die Bestimmung des Geruchseindrucks, so wie dieser vom Verbraucher wahrgenommen wird, ermöglichen. Dabei zeigte sich insbesondere eine Methode als dienlich, die als Headspace-Analyse bezeichnet wird, da hiermit ansatzweise berücksichtigt wird, wie das Aroma vom Verbraucher wahrgenommen wird, d.h. die nasale Wahrnehmung beim Genießen des Getränkes. Die retronasale Aromawahrnehmung kann mit dem „Oral Breath Sampler“ (OBS), einem in Wageningen (Holland) von J. Roozen (Roozen und Legger-Huysman, 1995) entwickelten Gerät, gemessen werden. Bei diesem Gerät wird der Atem des Konsumenten während des Verzehrs aus dem Mund abgesogen und auf Tenax-Röhrchen gesammelt. Diese Röhrchen werden anschließend einer gaschromatographischen Analyse zugeführt. Im Rahmen dieses Projektes wurden erste orientierende Untersuchungen mit üblicherweise verwendeten Kaffeezusätzen durchgeführt, die im Handel eingekauft wurden und deren konkrete Herstellungsbedingungen daher nicht bekannt waren (Frischmilch, H-Milch, Kondensmilch, Kaffeesahne, Schlagsahne, Milchpulver, jeweils in verschiedenen Fettgehaltsstufen, außerdem pflanzlicher Kaffeeweißer). Neben den apparativen Methoden ist auch der Einsatz von sensorisch geschulten Prüfern möglich, die unter definierten Bedingungen Kaffeegetränke verkosten. Im Rahmen eines vom FEI geförderten Projektes war es das Ziel, diejenigen Parameter bei Kaffee und Milchprodukten zu ermitteln, die für die Beeinflussung von Geruch und Geschmack milchhaltiger Kaffeegetränke von Bedeutung sind. Dazu sollten von der BFEL (Standort Kiel) Milchprodukte mit stark differierenden Anteilen der Hauptinhaltsstoffe unter variabler physikalischer Belastung (Erhitzung, Homogenisierung) definiert hergestellt werden. Die apparativ und sensorisch wahrnehmbaren Änderungen der Aromafreisetzung bei Zugaben dieser Milchprodukte zu einem Kaffeegetränk festzustellen, war das Ziel der vorliegenden und einer weiteren Arbeit (Parat-Wilhelms, 2006). Beide Arbeiten

sind in enger Zusammenarbeit erstellt worden und umfassen zum einen den Einfluss auf das orthonasale Aroma (Arbeit von Fr. Parat-Wilhelms) und zum anderen lag der Schwerpunkt auf der retronasalen Aromawahrnehmung (vorliegende Arbeit). Da aber das Aroma eines Kaffeegetränkes sowohl durch den ortho- wie durch den retronasalen Weg beim Verzehr wahrgenommen werden, sind beide Arbeiten im Zusammenhang zu lesen, damit der Einfluss der Milchprodukte bzw. der Milchtechnologie im Ganzen erfasst werden kann.

Tabelle 6: Übersicht der praktischen Durchführung zur Erreichung der Problemlösung

#	Arbeitsschritte	Durchgeführte Arbeiten
0	Methodenentwicklung „Oral Breath Sampler“	<ul style="list-style-type: none"> • Adaption der Parameter des klassischen OBS an die Geräte- Bedingungen des „Gas Samplers“ der Firma Gerstel • Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Probennahme
1	Untersuchung der einzelnen Milchhaltsstoffe	<p>Untersuchung von Laktose, Casein, Molkenproteinen und Milcfett</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sensorische Untersuchungen <p>Eine weitere Untersuchung der Laktose wurde im Einvernehmen mit dem projektbegleitenden Ausschuss nicht vorgenommen.</p> <ul style="list-style-type: none"> • mit unverdeckelten Gefäßen (Triangeltest, Profilprüfung) • mit verdeckelten Gefäßen (Profilprüfung) • Chemisch-analytische Untersuchungen <ul style="list-style-type: none"> • DHS • OBS • (SHS – bei den Milchproteinen)
2	Untersuchung mit definierten Milchproben	<p>Untersuchung von rekombinierten Milchen (Profilprüfungen, Triangeltests, DHS, OBS)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vollmilch (mit Milchsälzen) • „Vollmilch“ (ohne Milchsälze) • Milch mit erhöhtem Fettgehalt (7,0 %) • Milch mit erhöhtem Caseingehalt (4,2%) • Milch mit doppelten Caseingehalt (5,6%)
3 / 4	Variation der technologischen Parameter / Untersuchung definiert hergestellter Mischgetränke	<p>Untersuchungen (Profilprüfungen, Triangeltests, DHS, OBS, SHS)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vollmilch • Variation der Homogenisierung bei fettarmer Milch (Druck: 200/50 und 250/50; einfach oder doppelt) • Variation der Wärmebehandlung (Pasteurisierung, Ultrahecherhitzung und Sterilisierung)

2 Material und Methoden

2.1 Probenmaterial

2.1.1 Verwendete Milchzusätze

Vom Institut für Chemie und Technologie der Milch der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Standort Kiel (BFEL, Kiel), wurden die verwendeten Milchzusätze hergestellt. Diese wurden aus frischer Rohmilch (vom Versuchsgut der BFEL, Kiel) auf Technikumsanlagen erzeugt. Es wurden sowohl die Hauptinhaltsstoffe der Milch (Caseine, Molkenproteine und Milchfett) angereichert als auch daraus rekombinierte Milchprodukte hergestellt. Des Weiteren wurden verschiedene Milchprodukte, welche sich bezüglich ihrer technologischen Bearbeitung (Homogenisierung und Erhitzung) unterschieden, zur Verfügung gestellt. Eine vollständige Beschreibung der verwendeten Milchkomponenten und -Erzeugnisse erfolgt bei Parat-Wilhelms (2006).

2.1.1.1 Milchkomponenten

Im Einzelnen wurden die folgenden Hauptinhaltsstoffe angereichert:

Caseine

Mit micellarem Casein (nativem Phosphocaseinat) angereichertes Pulver wurde durch geeignete Membranfiltration aus Magermilch und anschließender Gefriertrocknung hergestellt. Durch die Gefriertrocknung wurden thermische Effekte ausgeschlossen und Produktverluste minimiert. Die Herstellungsschritte werden bei Parat-Wilhelms (2006) beschrieben; eine schematische Darstellung ist im Anhang 8.1.1 (ab Seite 112; **Abbildung 48**) abgebildet.

Molkenproteine

Aus frischer Rohmilch zentrifugierte Magermilch war Ausgangsmaterial für Pulver mit angereichertem nativem Molkenprotein (ohne Glycomakropeptid). Dazu wurde die Magermilch wie bei der Caseinherstellung zunächst im Crossflow-Verfahren mit niedriger transmembraner Druckdifferenz mikrofiltriert (Porengröße 1 μm). Während das Casein nahezu vollständig im Retentat verblieb, konnte das Molkenprotein die Membran passieren. Das Permeat wurde dann durch Ultrafiltration – UF (Trenngrenze 10 kD) aufkonzentriert, dreimal durch Diafiltration im Lactose- und Milchsalzgehalt reduziert (gewaschen) und

anschließend gefriergetrocknet. Die Herstellungsschritte werden bei Parat-Wilhelms (2006) dargestellt. Im Anhang 8.1.1 (ab Seite 112; **Abbildung 50**) ist eine schematische Darstellung wiedergegeben.

Milchfett

Neben den Eiweißfraktionen wurde auch emulgiertes Milchfett angereichert. Dazu wurde frisch zentrifugierter Rahm (Fettgehalt 40–45 %) dreimal mit Permeat aus der Ultrafiltration (UF; 10 kD) von Magermilch gewaschen, um den Eiweißgehalt deutlich zu reduzieren (erreicht wurden ca. 0,3 %). Nach dem Waschen erfolgte die Einstellung des Fettgehaltes mit dem UF-Permeat auf 35 bzw. 36,5 % sowie eine Zugabe von 0,02 % Carrageen zur Verzögerung der Aufrahmung. Anschließend erfolgte eine Hoherhitzung auf 85 °C im Wasserbad. Die Herstellungsschritte werden bei Parat-Wilhelms (2006) beschrieben. Im Anhang 8.1.1 (ab Seite 112; **Abbildung 51**) ist ein Schema dargestellt.

Zugabemengen

Aus den natürlichen Gehalten der einzelnen Hauptinhaltsstoffe in den Milchprodukten (Vollmilch, fettarme Milch, Magermilch, Kaffeesahne, Schlagsahne und Kondensmilch – **Tabelle 2**, s. Seite 11) und deren geschätzten üblichen Zugabemengen zu einer Tasse Kaffee (~150 g – **Tabelle 7**) erfolgte die Berechnung der enthaltenen Mengen im milchhaltigen Kaffeegetränk (**Tabelle 8**).

Tabelle 7: Geschätzte übliche Zugabemengen diverser Milchprodukte zu 150 g KG

	MAGERMILCH	VOLLMILCH	KAFFEE-SAHNE	SCHLAG-SAHNE	KONDENS-MILCH
Zusatz [~ %]	20 %	10 %	5,0 %	5,0 %	5,0 %
Zusatz [~ g]	30 g	15 g	7,5 g	7,5 g	7,5 g

Tabelle 8: Gehalt der Milchkomponenten im KG (Kaffeeanteil 150 g)

	MAGERMILCH	VOLLMILCH	KAFFEE-SAHNE	SCHLAG-SAHNE	KONDENS-MILCH
Zusatz [g]	30 g	15 g	7,5 g	7,5 g	7,5 g
Fett	0,1 g	0,5 g	0,8 g	2,3 g	0,8 g
Casein	0,8 g	0,4 g	0,2 g	0,2 g	0,5 g
Molkenproteine	0,2 g	0,1 g	0,1 g	0,0 g	0,1 g

Basierend auf diesen Berechnungen wurden folgende Zugabemengen (**Tabelle 9**) ausgewählt. Die zum Teil höheren Zugabemengen resultieren aus größeren Anteilen an Milch in verschiedenen Kaffeespezialitäten, wie z.B. „Café au lait“ oder „Latte Machiato“.

Tabelle 9: Zugabemengen der Milchhaltsstoffe zum standardisierten Kaffeegetränk

ZUSATZ	ZUGABEMENGEN [G]				
Molkenproteine	0,25	0,6	0,8	1,5	
Casein	0,2	0,6	0,8	2,7	4,0
Milchfett	0,2	1,0	2,0	4,0	6,0

Diese Mengen wurden immer in 30 mL Leitungswasser unter Rühren gelöst bzw. suspendiert und zu 150 g Kaffeegetränk zugesetzt. Durch die stets gleichen Volumina konnten Verdünnungseffekte ausgeschlossen werden.

2.1.1.2 Rekombinierte Milchprodukte

Die „Rekombinate“ sollten zum einen eine vergleichbare Zusammensetzung wie eine Vollmilch mit 3,5 % Fett aufweisen und zum anderen erhöhte Gehalte bestimmter Inhaltsstoffe aufweisen. Die „Rekombinate“ wurden aus den eben beschriebenen angereicherten Hauptinhaltsstoffen der Milch, ergänzt durch kommerziell erworbene Laktose, und eine synthetische Milchsatzlösung nach Jenness und Koops (Jenness und Koops, 1962), hergestellt. Im Anhang (8.1.2) ist die Herstellung schematisch dargestellt; eine genauere Beschreibung der Rekombinate erfolgt bei Parat-Wilhelms (2006). **Tabelle 10** zeigt eine Übersicht über die an der BFEL (Kiel) hergestellten Rekombinate:

Tabelle 10: Übersicht über die verwendeten Rekombinate

REKOMBINAT	FETTGEHALT [%]	CASEINGEHALT [%]	MILCHSALZE (MS): MIT (+); OHNE (-)
Rekombinat 1	3,5	2,8	+
Rekombinat 2	3,5	2,8	- (*)
Rekombinat 3	7,0	2,8	+
Rekombinat 4	3,5	4,2	+
Rekombinat 5	3,5	5,6	+

(*) statt der Milchsatzlösung wurde destilliertes Wasser eingesetzt

2.1.1.3 Variation der Homogenisierung

Eine fettarme Milch mit 1,5 % Fett sollte intensiver homogenisiert werden, um der Fettkugeloberfläche und der Vollmundigkeit einer Vollmilch nahe zu kommen. Als Vergleiche dienten eine kurzzeiterhitzte Vollmilch und fettarme Milch, die mit einem zweistufigen Homogenisierkopf bei 200 und 50 bar homogenisiert worden waren.

Die resultierenden volumenbezogenen mittleren Fettkugeldurchmesser (s. 8.1.3.1) dieser Milchprodukte sind im Anhang 8.1.3 dargestellt. Bei der fettarmen Milch wurden verschiedene Homogenisiervarianten getestet, die nicht alle für die geplanten Untersuchungen geeignet waren, da bei zwei Varianten ein „Off-Flavor“ aufgetreten ist.

Dieses Fehl aroma konnte dadurch erklärt werden, dass der Zeitpunkt des Erhitzungsschrittes im Prozessablauf eine Rolle spielte. Erfolgte die Kurzzeiterhitzung erst unmittelbar nach einer zweiten Homogenisierung, die aufgrund der vorhandenen technischen Möglichkeiten der BFEL (Kiel) im Abstand von 30 min durchgeführt wurden, so war durch ein originäres Milchenzym (Lipoproteinlipase – E.C. 3.1.1.34) bereits eine deutlich negative Wirkung (s. 4.3.1.1) auf das Aroma der Milch und daraus hergestellten milchhaltigen Kaffeegetränken festzustellen. Dieses Enzym bewirkt in der Milch eine Lipolyse, welche sich sensorisch durch einen ranzigen Geschmack und über einen starken Anstieg der freien Fettsäuren nachweisen ließ (s. Ergebnisteil 4.3.1 und Anhang 8.6). Die natürliche Membran der Milchfettkügelchen stellt normalerweise einen wirksamen Schutz der Fettphase dar, der aber durch mechanisch induzierte Beschädigungen der Membran, wie sie bei einer Homogenisierung auftreten, aufgehoben wird. Die Lipoproteinlipase wird erst bei Erhitzung der Milch (z.B. 75°C, 20s) inaktiviert (Schlimme und Buchheim, 1995). Daher wurde die Milch bei den folgenden Homogenisierungsvarianten zunächst sowohl direkt nach der ersten als auch nach der zweiten Homogenisierung kurzzeiterhitzt, so dass die Lipoproteinlipase thermisch inaktiviert wurde. Zur Übersicht über die Vielzahl der so hergestellten Milchprodukte ist eine Auflistung der technologischen Unterschiede in **Tabelle 11** dargestellt.

Eine Darstellung der Herstellung dieser Milchprodukte befindet sich im Anhang 8.1.3 und wird bei Parat-Wilhelms (2006) beschrieben.

Tabelle 11: Übersicht der verwendeten, unterschiedlich homogenisierten und pasteurisierten Milchprodukte

MILCHZUSATZ	TECHNOLOGIE
Vollmilch	Homogenisierung bei 200/50 bar (zweistufiger Homogenisierkopf mit Hoch- und Niederdruckdüse) Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach Homogenisierung
fettarme Milch	Homogenisierung bei 200/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach Homogenisierung
Doppelt homogenisierte fettarme Milch v Variante 1	1. Homogenisierung: 30 °C 2. Homogenisierung: 60 °C Druck: 250/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach 2. Homogenisierung
Doppelt homogenisierte fettarme Milch v Variante 2	1. Homogenisierung: 50 °C 2. Homogenisierung: 60 °C Druck: 250/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach 2. Homogenisierung
Doppelt homogenisierte fettarme Milch v Variante 3	1. Homogenisierung: 50 °C 2. Homogenisierung: 60 °C Druck: 250/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach jeder Homogenisierung
Doppelt homogenisierte fettarme Milch v Variante 4	1. Homogenisierung: 50 °C 2. Homogenisierung: 60 °C Druck: 200/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach jeder Homogenisierung
Doppelt homogenisierte fettarme Milch v Variante 5	1. Homogenisierung: 50 °C 2. Homogenisierung: 60 °C Homogenisierungen direkt nacheinander Druck: 250/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach 2. Homogenisierung
Doppelt homogenisierte fettarme Milch v Variante 6 (Caseingehalt: 4,2 %)	Erhöhung des Caseinanteils 1. Homogenisierung: 50 °C 2. Homogenisierung: 60 °C Homogenisierungen direkt nacheinander Druck: 250/50 bar Pasteurisierung (73 °C, 20 s) nach 2. Homogenisierung

Sowohl für die sensorischen Untersuchungen als auch für die apparativen Untersuchungen mit dem „Oral Breath Sampler“ (OBS) wurde ein hoher Milchzusatz gewählt (1:1, w:w). Es sollten somit Kaffeegetränke hergestellt werden, welche in ihrer Zusammensetzung einem Milchkaffee oder Milchkaffeespezialitäten wie einem „Latte Macchiato“ oder „Cafe au lait“ entsprechen.

2.1.1.4 Variation der Erhitzung

Abschließend wurde jeweils aus einer Charge Rohmilch fettarme Milch mit 1,5 % Fett eingestellt und den drei typischen Wärmebehandlungen für Konsummilch (pasteurisieren, ultrahoherhitzen und sterilisieren) unterworfen. Dabei wurde jeweils einmal mit 250/50 bar (Zweistufiger Homogenisierkopf mit Hoch- und Niederdruckdüse) homogenisiert. Für die drei verschiedenen thermisch behandelten fettarmen Milchprodukte werden folgende Abkürzungen verwendet: pasteurisiert – **P**, ultrahoherhitzt – **UHT** und sterilisiert – **S**. Eine Übersicht zeigt **Tabelle 12**. Die Verfahrenswege der Herstellung sind im Anhang 8.1.4 dargestellt; eine Beschreibung der Herstellung erfolgt bei Parat-Wilhelms (2006).

Tabelle 12: Übersicht über die unterschiedlich wärmebehandelten Milchprodukte

MILCHZUSATZ	TECHNOLOGIE
fettarme Milch P	1. Homogenisierung (bei 250/50 bar) 2. Pasteurisierung (73 °C, 20 s)
fettarme Milch UHT	1. Pasteurisierung (73 °C, 20 s) 2. Ultrahoherhitzung (138 °C, 4,5 s) 3. Homogenisierung (bei 250/50 bar)
fettarme Milch S	1.– 3. siehe (s.) fettarme Milch – UHT 4. Sterilisierung (121 °C, F ₀ = 5 min)

2.1.2 Kaffee

2.1.2.1 Kaffeeauswahl

Für die Untersuchungen standen Kaffeebohnen der Art *Coffea arabica* zur Verfügung. In **Tabelle 13** sind die Röstparameter der Bohnen zusammengestellt. Der Kaffee wurde von der Fa. Tchibo, Hamburg geröstet und zur Verfügung gestellt.

Tabelle 13: Kaffeebohnen – Muster Röstungen Fa. Tchibo, Hamburg)

HERKUNFT	RÖSTUNG	RÖSTGRAD	TEMPERATUR	RÖSTZEIT	EINBRAND
Santos Brasil	hell	90 Skt	266°C	2,5 min	13,9 %
Santos Brasil	dunkel	70 Skt	277°C	2,5 min	15,0 %
Kenia	hell	90 Skt	257°C	2,5 min	11,0 %
Kenia	dunkel	70 Skt	266°C	2,5 min	12,3 %

Aus diesen unterschiedlich bearbeiteten Kaffees wurden nach einer definierten Vermahlung (siehe 2.1.2.3) durch Zubereitung mit einer handelsüblichen Kaffeemaschine (TCM 01828) vier Kaffeegetränke hergestellt. Des Weiteren wurden aus den Kaffeebohnen nach der gleichen Vermahlung vier Kaffeegetränke mit einer so genannten Bodum-Kanne (Cafetiere) hergestellt. Für beide Zubereitungsverfahren wurde die gleiche Menge an Kaffee und Wasser verwendet (s. 2.1.2.4). Der Stempel der Bodum-Kanne wurde nach 5 Minuten heruntergedrückt. Somit standen acht definierte Kaffeegetränke zur Verfügung, aus denen das aromaintensivste Getränk ausgewählt wurde.

Die sensorischen Untersuchungen zur Auswahl des aromaintensivsten Kaffeegetränkes wurden an der Fachhochschule Bergedorf im Sensorik-Labor von Frau Prof. Busch-Stockfisch (Hochschule für angewandte Wissenschaft Hamburg) durchgeführt. Das Sensorik-Panel bestand aus 12 auf Kaffee geschulten Prüfern. Die acht Kaffeegetränke wurden vor jeder Prüfung frisch zubereitet. Für die Beurteilung der Aromaintensität der Kaffeegetränke wurde zunächst der Friedman-Test herangezogen. Dabei wurden die Kaffeegetränke in zwei Gruppen eingeteilt: die hellen Röstungen bildeten die eine Gruppe, die dunklen Röstungen wurden in der zweiten Gruppe zusammengefasst. Die Prüfer erhielten zuerst die vier "hellen" Kaffeegetränke; diese waren von jenen der Intensität im Aroma nach zu ordnen. Dieselbe Prüfung wurde mit den "dunklen" Kaffeegetränken durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass unter den dunklen

Kaffees das mit der Kaffeemaschine hergestellte Getränk aus den dunkel gerösteten Kenia-Bohnen am aromaintensivsten war. Bei den hellen Kaffees war das Ergebnis nicht eindeutig. Es wurde daher auf die paarweise Vergleichsprüfung zurückgegriffen. Dabei erhielten die Prüfer je ein "helles" Kaffeegetränk und das "dunkle" Kenia-Kaffeegetränk und sollten angeben, welches der beiden Getränke die höhere Aromaintensität aufwies. Bei diesem Test entschieden sich die Prüfer signifikant für das Kaffeegetränk, welches mit der Kaffeemaschine aus den dunkel gerösteten Kenia-Bohnen zubereitet wurde. Dieses Kaffeegetränk wurde somit für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt.

2.1.2.2 Kaffeebohnen

Bei den zur Untersuchung verwendeten Kaffeebohnen handelt es sich um Samen von *Coffea arabica*. Diese Bohnen stammen aus dem Erzeugerland Kenia und haben einen hohen Röstgrad (Einbrand 12,3 %). Die Kaffeebohnen wurden in Portionen (~ 90 g) abgepackt und bis zu ihrer Verwendung, bei -18 °C in Polypropylengefäßen unter Stickstoffatmosphäre für einen Zeitraum von maximal drei Monaten gelagert.

2.1.2.3 Kaffeepulver

Die Kaffeebohnen wurden kurz vor der Verwendung mit einer handelsüblichen Kaffeemühle gemahlen (Mahlgrad 3). Der angewandte Mahlgrad lieferte eine für eine Brühung in der Kaffeemaschine optimale Partikelgröße, wie sie bei marktgerechten Kaffees üblich ist, so dass eine Über- bzw. Unterextraktion ausgeschlossen werden kann. Die Reproduzierbarkeit der Korngröße bei der Vermahlung in dieser Kaffeemühle wurde von der Firma Tchibo nachgewiesen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Partikelgrößen des Kaffeepulvers während der Untersuchung konstant waren (Wilkens, 1997).

2.1.2.4 Herstellung des Kaffeegetränks

Die Kaffeegetränke wurden mit 42 g frisch gemahlenem Kaffeepulver und 800 g Leitungswasser in einer haushaltsüblichen Kaffeemaschine (Tchibo mat) bzw. in einer Bodum-Kanne zubereitet (**Tabelle 14**).

Die Reproduzierbarkeit der Zubereitung mit der Kaffeemaschine wurde ebenfalls von der Firma Tchibo sicher gestellt (Wilkens, 2002). Der erhaltene Kaffeeextrakt ist daher als konstant anzusehen.

Tabelle 14: Kaffeezubereitung

ZUBEREITUNG DER KAFFEEGETRÄNKE:	
Kaffeemaschine	: Tchibo mat bzw. Bodum-Kanne
Wasser	: 800 g
Kaffeepulver (Mahlgrad 3)	: 42 g

2.2 Methoden zur Aromauntersuchung

2.2.1 Sensorik

Gemäß einer Definition der DIN-Norm 10950 Teil 1 (1999) wird unter Sensorik die Wissenschaft vom Einsatz menschlicher Sinnesorgane zu Prüf- und Messzwecken verstanden. Die dabei benutzte Methodik wird als sensorische Analyse bezeichnet; sie umfasst die Planung, Durchführung und Auswertung von Sinnesprüfungen sowie die Interpretation der Ergebnisse (DIN 10950 Teil 2 (2000)).

Im Gegensatz zu den instrumentellen Methoden werden bei sensorischen Methoden ausschließlich die menschlichen Sinne von entsprechend sensorisch geschulten Prüfpersonen angewendet, die ihre Eignung nachgewiesen haben und für die Prüfaufgabe geschult sind. Eine Schulung ist nach DIN 10961 (1996) erforderlich, da die Zuverlässigkeit sensorischer Prüfungen wesentlich von der Fähigkeit der Prüfperson abhängt, Prüfproben reproduzierbar sensorisch zu unterscheiden, zu beschreiben und zu bewerten.

Auch gewisse „Techniken“ spielen eine Rolle, die bei sensorischen Prüfungen oder bei olfaktorischen Messungen am SP (s. z.B. 2.2.3.2, Seite 42) genutzt werden. Beim gewöhnlichen Einatmen gelangt nur etwa 2 % der Atemluft in die olfaktorisch sensible Region (s. **Abbildung 2**, Seite 6). Erst beim „Schnüffeln“ entsteht eine Verwirbelung der eingeatmeten Luft und es werden intensive Geruchsreize empfunden. Dies ist ähnlich dem Schlucken oder auch „Schlürfen“, wobei dann ebenfalls eine verstärkte Wahrnehmung über den retronasalen Weg erfolgt (Heath, 1982).

2.2.1.1 Schulung der sensorischen Prüfer

Das sensorische Prüfpanel bestand aus Studenten der Lebensmittelchemie und Mitarbeitern des Instituts für Biochemie und Lebensmittelchemie,

Universität Hamburg. Alle Prüfer haben an einer sensorischen Grundschulung gemäß DIN 10961 im Sensorik-Labor von Frau Prof. Busch-Stockfisch (Hochschule für angewandte Wissenschaft Hamburg) teilgenommen. Eine kaffeespezifische Schulung erfolgte durch wiederholte Verkostungen von schwarzen Kaffeegetränken und diente dazu die Geruchs- und Geschmacksdeskriptoren kennen zu lernen und zu erkennen.

Es wird darauf hingewiesen, dass die verwendeten „Geschmacksdeskriptoren“ auch die retronasal wahrgenommenen Geruchseindrücke wiedergeben. Im Allgemeinen werden definitionsgemäß unter dem „Geschmack“ nur die fünf gustatorischen Reize „süß, sauer, bitter, salzig und umami“ verstanden. Im Folgenden werden in dieser Arbeit unter dem Begriff „Geschmack“ auch die retronasale Wahrnehmung sowie das Mundgefühl erfasst.

Als Basis für die Deskriptoren dienten Begriffe, welche in einer vorhergehenden Arbeit ausgewählt worden waren (Bücking, 1999). Im Gespräch mit den Panel-Teilnehmern wurden diese Deskriptoren modifiziert. Zur Überprüfung des Panels wurde bei den Profilprüfungen stets ein schwarzes Kaffeegetränk mitverkostet.

Zur Charakterisierung des Prüfpanels wurde von den Teilnehmern ein Fragebogen ausgefüllt. Da das Panel aufgrund von Ab- und Zugängen während der Projektdauer Änderungen unterworfen war, erfolgte eine wiederholte Befragung (Charakterisierung des Panels s. Anhang 8.7.1)

2.2.1.2 Prüfverfahren

Für die Untersuchung der Kaffeegetränke wurde die erweiterte Dreiecksprüfung nach DIN ISO 4120 (1995) gewählt, bei der zusätzlich nach Art und/ oder Intensität der Unterschiede sowie nach der Bevorzugung gefragt wurde (Prüfformular s. Anhang 8.7.2 in **Abbildung 80**).

Bei der Intensitätsprüfung nach DIN 10966 (1997) wurde von den Prüfern die sensorisch wahrnehmbare Intensität einzelner geruchlicher und geschmacklicher Eigenschaften des Kaffeegetränks (Deskriptoren) anhand einer sechs-stufigen Intensitätsskala (0–5) ausgedrückt: von nicht vorhanden (0) über schwach erkennbar (Erkennungsschwelle), erkennbar, gut erkennbar, sehr gut erkennbar bis dominierend (5) bewertet. Das Prüfformular für die Intensitätsprüfung befindet sich im Anhang 8.7.2 (**Abbildung 81**).

Dreiecksprüfung

Den Prüfern lagen jeweils drei Proben vor. In diesem Probensatz waren zwei Proben identisch und eine Probe abweichend. Dabei wurde jedes Produkt einmal als Doppelprobe und einmal als Einzelprobe eingesetzt. Zuerst sollte versucht werden, mit Hilfe des Geruchssinns die abweichende Probe zu bestimmen. Dann wurden die Einzel- und Doppelproben verkostet. Der Prüfer musste nun entscheiden, welche der drei Proben abweichend ist, dieses notieren und eine Beschreibung/ Begründung des Unterschieds angeben. Zum Teil wurden auch Bevorzugungen mitgeteilt. Diese wurden aber nicht vollständig ausgewertet, da diese Angaben bei einem analytischen Panel (kleiner Prüferkreis) nicht repräsentativ sind.

Intensitätsprüfung

Den Prüfern lagen pro Verkostungstermin maximal drei Proben vor, von denen eine immer einem „schwarzen Kaffeegetränk“ entsprach. Die beiden weiteren Proben wurden mit den in 2.1.1 beschriebenen Zusätzen versetzt. Die Prüfer mussten mittels des Geruchssinns anhand der vorgegebenen Skala die Intensitäten einzelner Geruchsmerkmale bestimmen. Die Auswahl der Merkmale oder Deskriptoren wurde basierend auf der Arbeit von Bücking zusammen mit dem Sensorik-Panel erarbeitet (Bücking, 1999). Für den Geruch wurden die folgenden Deskriptoren festgelegt: Kaffee, röstig, aromatisch, Karamell, säuerlich, sahnig, milchig und Butter.

Anschließend wurden die drei Proben nacheinander verkostet und die Intensitäten einzelner Geschmacksmerkmale (Butter, milchig, sahnig, säuerlich, verbrannt, bitter, röstig und Kaffee) anhand der vorgegebenen Skala bestimmt.

Mittels des Statistikprogramms SPSS (Version 10.0, SPSS Inc. Chicago, IL) wurden mit t -Tests ein Paarweiser Vergleich von Mittelwerten und mit einer einfachen Varianzanalyse (Oneway-ANOVA) die Unterschiede in Bezug auf eine Signifikanz beurteilt.

2.2.1.3 Durchführung der sensorischen Prüfungen

Die Kaffeegetränke wurden in weißen Pappbechern, mit Plastikdeckeln (Fa. Market Grounds GmbH & Co, Hamburg) verschlossen und mit dreistelligen Zufallsziffern beschriftet, dargereicht. Versuche mit unverschlossenen Gefäßen wurden zuvor ebenfalls durchgeführt (Parat-Wilhelms, 2006). Bei diesen Untersuchungen bestand aber die Möglichkeit, dass die Prüfer durch die

Verfärbung des Kaffeegetränkes, welche durch die Milch bzw. die einzelnen Milchkomponenten hervorgerufen wurde, in ihrem Urteil beeinflusst werden. Ein helleres Kaffeegetränk könnte allein aus diesem Grund als milchiger bewertet werden. Eine Messung der „Weißkraft“ der einzelnen Milchproduktzusätze zu einem Kaffeegetränk wurde mittels eines Farbmessgerätes der Firma Minolta (Chromameter CR-300) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Tabelle 37** (Anhang 8.7.3, Seite 153) dargestellt.

Der Versuch einer Maskierung der Milchzusätze mit unterschiedlich farbigen Lichtquellen (Orange-, Grün- und Rotlicht) wurde ebenfalls vorgenommen. Hierbei wurde festgestellt, dass keine der untersuchten Lichtquellen eine ausreichende Maskierung der „Weißkraft“ ermöglichen.

Neben den Probengefäßen und den Prüfformularen stand den Prüfern noch Wasser zum neutralisieren zwischen den einzelnen Verkostungen zur Verfügung. Aufgrund der deutlichen Veränderung des Aromaprofils durch längere Standzeiten und/ oder Abkühlung der Getränke wurden die Kaffeegetränke direkt nach dem Aufbrühen sensorisch untersucht. Die maximale Verkostungszeit betrug 10 Minuten. Im Anhang 8.2.1 sind die Temperaturverläufe der Kaffeegetränke mit verschiedenen Zusätzen dargestellt.

2.2.2 Instrumentelle Methoden in der Aromaforschung

Neben der direkten Verkostung der Lebensmittel (Sensorik) stehen vielfältige Analysemethoden für die Aromaanalytik zur Verfügung. In **Abbildung 5** sind gebräuchliche Analysemethoden in der Aromaforschung dargestellt. Die unterstrichenen Methoden wurden im Rahmen des Projektes für die Untersuchungen verwendet.

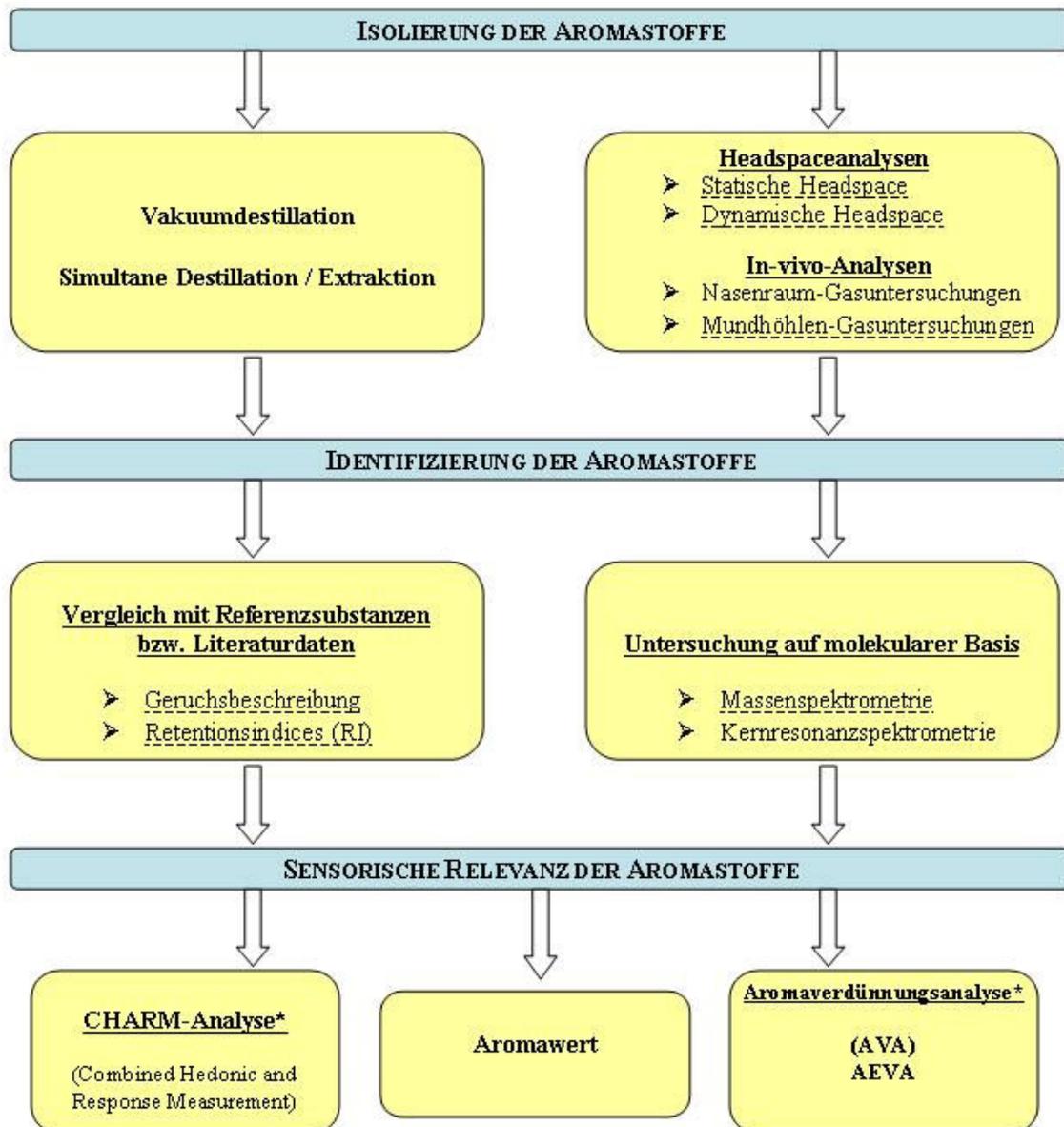


Abbildung 5: Übersicht über Methoden der Aromastoffanalytik

(* IN MODIFIZIERTER FORM VERWENDET)

2.2.2.1 Isolierung der Aromastoffe aus der Lebensmittelmatrix

Es gibt in der Aromaanalytik prinzipiell zwei Methoden zur Isolierung der Aromastoffe. Zum einen die Extraktionsmethoden, bei denen das gesamte Lebensmittel zur Untersuchung verwendet wird und so sämtliche erfassbaren Aromastoffe aus der Lebensmittelmatrix extrahiert und analysiert werden. Zum anderen werden „Headspace-Methoden“ verwendet, die den Gasraum über dem zu untersuchenden Lebensmittel betrachten.

Extraktionsmethoden

Isolierung der Aromastoffe mittels Vakuumdestillation

Die Extraktion der Aromastoffe aus der Probenmatrix erfolgt mit organischen Lösungsmitteln (z.B. Diethylether oder n-Pentan). Die Aromastoffe aus den so gewonnenen Extrakten werden mittels Destillation im Hochvakuum abgetrennt. Durch Auswahl der entsprechenden Lösungsmittel und Variieren des pH-Wertes können so Aromastofffraktionen hergestellt werden, die im Anschluss an evtl. notwendige Verdünnungsschritte gaschromatographisch untersucht werden können (Semmelroch, 1995).

Isolierung der Aromastoffe durch simultane Destillation/ Extraktion (SDE)

Mit der Apparatur nach LIKENS und NICKERSON können Destillation und Extraktion flüchtiger Verbindungen mit niedrig siedenden Lösungsmitteln aus wässrig-flüssigen Lebensmitteln gleichzeitig durchgeführt werden (Likens und Nickerson, 1964). Der erhaltene destillierte Extrakt kann für nachfolgende gaschromatographischen Untersuchungen verwendet werden.

Headspace-Methoden

Im Gegensatz zu den oben genannten Methoden handelt es sich bei diesen Methoden um direkte und partielle Analysenverfahren zur Bestimmung von flüchtigen Stoffen in flüssigen oder festen Proben durch die Analyse der entsprechenden Dampfphasen. Diese Methoden eignen sich damit sehr gut zur Untersuchung des Kaffeearomas. Neben der Vermeidung von Störpeaks (z.B. Lösungsmittel) liegt der Vorteil dieser Analytik gegenüber den anderen Methoden im geringen Arbeitsaufwand, da aufwendige Aufarbeitungsschritte entfallen. Methodisch unterscheidet man zwischen der statischen und der dynamischen Headspace.

Statische Headspace (SHS)

Bei der statischen Headspace werden die Proben aus dem Kopfraum über dem Lebensmittel, das in ein Gefäß eingeschlossen ist, in dem ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, direkt gaschromatographisch analysiert. Die Konzentration der zu analysierenden Stoffe verändert sich nach der Gleichgewichtseinstellung nicht mehr, da der Dampfraum über dem Lebensmittel gesättigt ist. Die Ergebnisse sind aber meistens unbefriedigend, weil wichtige Aromastoffe in so niedrigen Konzentrationen vorliegen, dass ihre Identifizierung nicht möglich ist (Grosch, 1993b).

Dynamische Headspace (DHS)

Bei der dynamischen Headspace handelt es sich um eine kontinuierliche Gasextraktion der zu analysierenden flüchtigen Stoffe mit einem Inertgas. Dabei vermindert sich die Konzentration der freigesetzten Stoffe ständig, bis sie asymptotisch den Wert 0 erreicht (Curvers et al., 1984). Der Nachteil der DHS besteht darin, dass sich die Zusammensetzung des Gasraums aufgrund der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Verbindungen ständig ändert. In Abhängigkeit von der Probenmatrix und den Durchführungsparametern können daher SHS und DHS unterschiedliche Zusammensetzungen des Gasraums wiedergeben. Das Sammeln (trapping) der eluierten Stoffe kann durch einfaches Ausfrieren (Kühlfalle, Trap) oder adsorptiv durch geeignete Adsorbentien geschehen. Als Adsorbentienmaterialien eignen sich „Tenax TA™“, „Poropak®“ und „Chromosorb®“ (Hachenberg und Beringer, 1996). Dabei weist „Tenax TA™“ für die verschiedensten Stoffklassen das beste Bindungsverhalten auf und ist das am häufigsten eingesetzte Adsorptionsmaterial für flüchtige Komponenten (Withycombe et al., 1978). Die auf diese Weise adsorbierten Aromastoffe werden dann im Injektorsystem des Gaschromatographen thermisch desorbiert und cryofokussiert auf die Trennsäule gegeben. Ein weiterer Vorteil von „Tenax TA™“ ist durch eine geringe Wasser-Adsorption gegeben, da zuviel Wasser in den Adsorptionsröhrchen Schäden an dem Kaltaufgabesystem verursachen kann.

Aromafreisetzung im Nasenraum oder der Mundhöhle

Die bisher vorgestellten Headspace Methoden geben in etwa das originäre Aroma der Lebensmittelproben wieder. Dabei wird ansatzweise der direkte Weg durch die Nase (orthonasale Wahrnehmung) wiedergegeben. Indes können Aromastoffe, wie bereits ausgeführt, auch durch die Rachen-Nase-Passage (retronasaler Weg) zu den Geruchsrezeptoren im Nasenepithel gelangen. Beim

Verzehr bzw. dem Genuss von Lebensmitteln können die Aromastoffe in vielfältiger Weise beeinflusst werden (Taylor, 1996). Zur Untersuchung der retronasalen Aromawahrnehmung bzw. zur Beeinflussung der Freisetzung von Aromastoffen in der Mundhöhle gibt es mehrere Ansätze. Es gibt zahlreiche Versuche mit so genannten Mundmodell-Systemen (van Ruth et al., 1994; Roberts und Acree, 1995; Taylor, 1996; Deibler et al., 2001; Rabe et al., 2002; Rabe et al., 2004). In **Abbildung 6** wird beispielhaft der schematische Aufbau eines solchen Mundmodells (Retronasaler Aroma Simulator – RAS) dargestellt.

Bei diesen In-vitro-Versuchen wird das Milieu in der Mundhöhle (z.B. Temperatur, Zusatz von künstlichem oder realem Speichel, Kaubewegungen, Scherkräfte, etc.) imitiert.

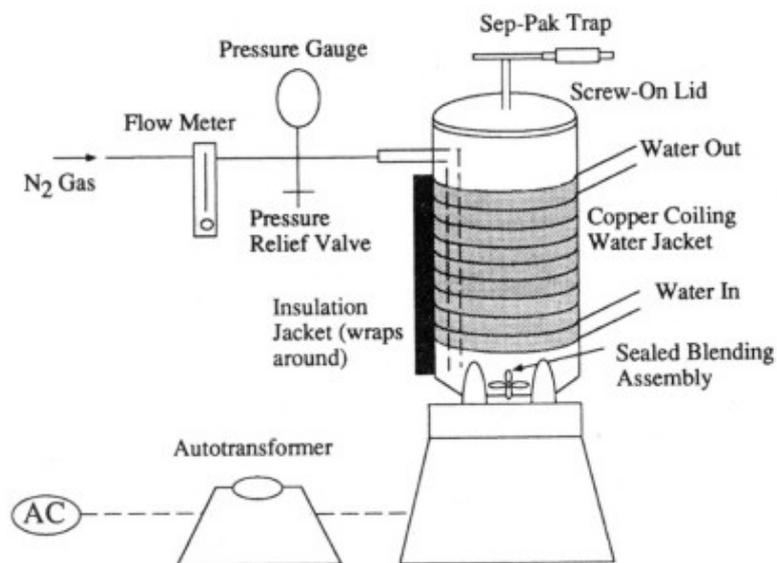


Abbildung 6: Beispiel für ein Mundmodell: Schematischer Aufbau des Retronasalen Aroma Simulators (RAS) nach Roberts und Acree (1995).

Es werden aber auch Untersuchungen mit freiwilligen Prüfpersonen durchgeführt. Bei diesen In-vivo-Methoden wird der Gasraum beim Konsum von Lebensmitteln oder von Modelllösungen mit definierter Aromastoffzusammensetzung in der Mundhöhle oder in der Nase untersucht. Der Vorteil der in vivo-Methoden gegenüber den Modellsystemen liegt darin, dass die Ergebnisse „real“ sind. Ein Nachteil besteht allerdings in der Schwankungsbreite derartiger Ergebnisse. Diese variieren in einem hohen Maße, was darauf zurückzuführen ist, dass die Bedingungen nicht so genau kontrolliert werden können, wie dies bei den In-vitro-Untersuchungen möglich ist. Allein durch die physiologischen Unterschiede der einzelnen Prüfpersonen ist eine Abweichung in den Ergebnissen zu erwarten.

Im Folgenden werden einige dieser in-vivo-Methoden kurz vorgestellt.

MS Nose™

Die Gruppe von Taylor hat die MS Nose™ 1996 entwickelt. Die Vorrichtung basiert auf einer API-MS, welche über eine Verbindung direkt mit der Nase oder dem Mund gekoppelt wird (Taylor et al., 2000). Hierbei erfolgt vor der massenselektiven Bestimmung keine chromatographische Trennung der Aromakomponenten. Mit dieser Methodik können bis zu 12 Verbindungen simultan untersucht werden.

Spit-Off Odorant Measurement (SOOM)

Die SOOM-Technik ermöglicht die Identifizierung jener Aromastoffe, die während des Verzehrs von Lebensmitteln an die Mundschleimhaut adsorbiert werden. Diese Adsorption ist ein möglicher Grund für eine Persistenz der Geruchsstoffe, d.h. dass sie noch eine geraume Zeit nach dem Konsum wieder freigesetzt werden können („afterodor“) (Grieß und Büttner, 2003).

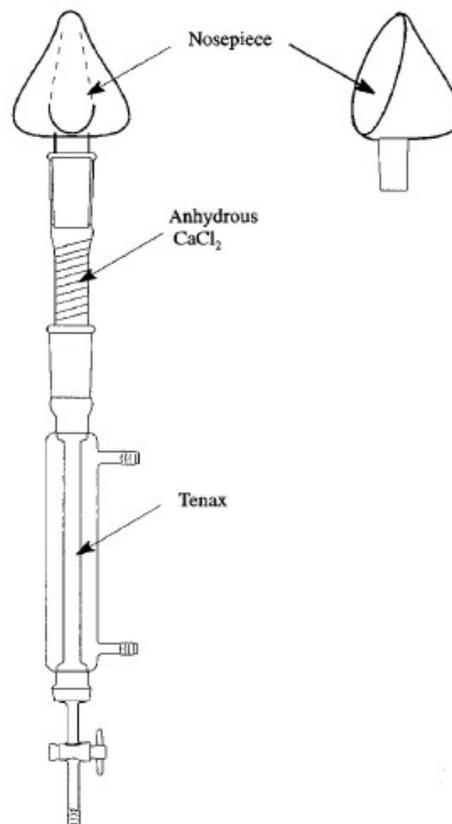


Abbildung 7: Glasapparatur zum Sammeln von Aromastoffen aus dem Nasenraum (Büttner und Schieberle, 2000)

Verschiedene Probenmatrices werden bei dieser Methode mit einer Standardlösung definierter Konzentration (z.B. Aromawert 100; Definition s. Seite 45: Aromawert-Konzept) versetzt. Diese Matrix-Standard-Lösungen werden über einen vorgegebenen Zeitraum im Mund gespült und dann ausgespuckt. Eine Quantifizierung ist mit einer Isotopenverdünnungsanalyse (stable isotope dilution assay) und Gaschromatographie möglich.

Exhaled Odorant Measurement (EXOM)

Die von Büttner und Schieberle (2000) entwickelte EXOM-Technik erlaubt die Quantifizierung von Aromastoffen, die während oder nach dem Konsum von Lebensmitteln aus der Nase ausgeatmet werden. Die dazu verwendete Apparatur ist in **Abbildung 7** schematisch dargestellt. Hier werden die ausgeatmeten Aromastoffe auf Tenax TA gesammelt. Die Elution erfolgt mit Diethylether. Auch hier kann eine Quantifizierung mit einer Isotopenverdünnungsanalyse und Gaschromatographie erfolgen.

Oral Breath Sampling (OBS)

Die Gruppe von Roozen sowie Bücking arbeiteten bereits mit einem „Oral Breath Sampler“ (OBS), der bestehend aus einem Mundstück, einer Kühlfalle und einer Vakuumpumpe von Roozen entwickelt wurde (Roozen und Legger-Huysman, 1995; Bücking, 1999). In **Abbildung 8** ist eine schematische Darstellung der von Roozen verwendeten Apparatur dargestellt.

Bei der Arbeit von Bücking nahmen die Probanden 18 mL eines frisch bereiteten Kaffeegetränks zu sich und spülten den Mund damit. Nach dem Herunterschlucken wird das Mundstück mit den Lippen umschlossen und der Gasraum mit einer Vakuumpumpe abgezogen (Dauer: 6 min mit einem Fluss von 142 mL / min).

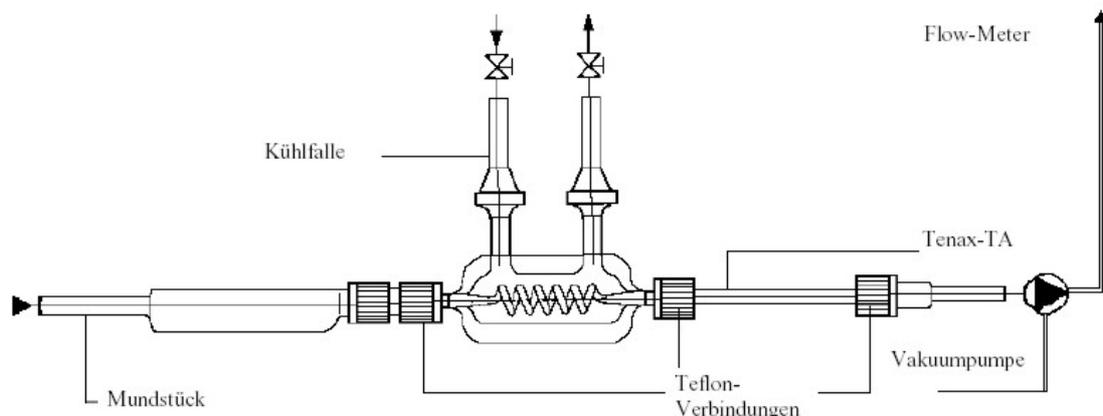


Abbildung 8: Oral Breath Sampler nach Roozen (Bücking, 1999)

Verwendete Methoden

Da für die Auswahl der Analysemethoden die Bedingungen, wie sie beim Verbraucher beim „normalen“ Verzehr des Kaffeegetränks vorliegen, im Vordergrund standen, wurden die Extraktionsmethoden, wie Vakuumdestillation oder Simultane Destillation/ Extraktion ausgeschlossen. Bei diesen Methoden werden die Aromastoffe annähernd vollständig aus der Lebensmittelmatrix isoliert, wodurch auch gebundene Aromastoffe erfasst werden.

Der orthonasale Weg der Aromastoffaufnahme wird gut durch die Headspace-Methoden (SHS und DHS) wiedergegeben. Diese Methodik wurde im gemeinsamen Projekt von Fr. Parat-Wilhelms ausgewählt und verwendet. Für die Untersuchung der retronasalen Aromawahrnehmung wurde die Methodik des Oral Breath Samplings gewählt. Die Konzentration der Aromastoffe ist in der Mundhöhle größer als in dem Naseraum (Graus et al., 2001), so dass vermutet wird, dass beim OBS eine größere Ausbeute an Aromastoffen möglich ist als über den Nasenraum.

In der vorliegenden Arbeit stand ein „Gas Sampler“ der Fa. Gerstel (Mühlheim an der Ruhr) (Geräteparameter s. Anhang 8.3.5, Seite 132) zur Verfügung, der mittels eines Mundstücks zu einem „Oral Breath Sampler“ umfunktioniert wurde. Da die Parameter der Methode von Bücking nicht auf dieses Gerät übertragen werden konnten, musste die Methode erst adaptiert und neue Parameter festgelegt werden (s. Methodenentwicklung, Seite 48).

2.2.3 Identifizierung der Aromastoffe

Aromastoffe werden im Allgemeinen gaschromatographisch an Kapillarsäulen getrennt. Gepackte Säulen haben nicht die Trennschärfe, die für die Vielzahl an flüchtigen Verbindungen in Lebensmitteln benötigt wird. Erst durch Einführung der „fused silica“ Kapillarsäulen ist auch die Trennung von stickstoff- und schwefelhaltigen Aromastoffen möglich geworden (Shibamoto, 1991).

2.2.3.1 Identifizierung über den Retentionsindex (RI)

Unterschiedliche Parameter wie z.B. die Säulenlänge, der Trägergasfluss und das Temperaturprogramm bestimmen den Zeitpunkt der Elution einer Verbindung von der Säule. Die Retentionszeit einer Substanz ist somit bei unterschiedlichen chromatographischen Systemen nicht miteinander vergleichbar. Durch die Verwendung des 1963 eingeführten Retentionsindex (RI) ist bei gleicher Belegung der Kapillarsäule ein Vergleich mit Literaturdaten

möglich (Van den Dool und Kratz, 1963). Zur Ermittlung dieser wird ein n-Alkanstandard eingesetzt und am GC injiziert. Die RI-Werte geben dann die Retentionszeit einer Verbindung relativ zu den beiden auf der Zeitachse benachbart liegenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an (Berechnung s. Anhang 8.4.1). Der Vergleich der RI-Werte einer unbekanntes Substanz auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit Literaturdaten und eine anschließende Injektion der Referenzsubstanz ermöglichen eine sichere Identifizierung. Die Identifizierung der untersuchten aromaintensiven Substanzen erfolgte in erster Hinsicht auf der Berechnung der Retentionsindices und dem Vergleich mit Literaturdaten.

2.2.3.2 Identifizierung mittels Olfaktometrie (GC/O)

Als GC/O werden im Allgemeinen alle Messungen bezeichnet, bei denen die menschliche Nase als Detektor bei der GC eingesetzt wird, da sie einen weitaus genaueren Detektor darstellt als jeder elektrische Detektor (Shibamoto, 1991). Die menschliche Nase ist so spezifisch, dass sie zwischen Isomeren differenzieren kann. So hat 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin beispielsweise eine um etwa $2 \cdot 10^4$ niedrigere Geruchsschwelle als das isomere 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin. Diese Methodik wurde in den sechziger Jahren erstmals veröffentlicht (Fuller et al., 1964). Bei der GC/O wird das Säuleneluat am Ende der Kapillarsäule getrennt (Split 1:1), ein Teil gelangt hierbei zum GC-Detektor und der andere Teil wird nach dem Verlassen der Kapillarsäule am Sniffing-Port (SP, auch: Olfactory Detecting Port – ODP) von sensorisch geschulten Prüfern abgerochen (Acree und Barnard, 1994). Der Geruchseindruck wird beschrieben und mit Literaturdaten und Referenzsubstanzen verglichen (Dravnieks und O`Donnel, 1971; Grosch, 1993b; Schlüter et al., 1996). Für die Beschreibung bekannter Aromastoffe bedient man sich eines genormten Vokabulars, so dass ein Vergleich mit Literaturdaten leichter möglich wird.

2.2.3.3 Identifizierung mittels Massenspektrometrie (GC/MSD)

Durch die Ankopplung eines massenselektiven Detektors an den GC werden von den eluierten Verbindungen Massenspektren aufgenommen. Dabei wird das Säuleneluat chemisch oder durch einen Elektronenstrahl ionisiert. Bei der chemischen Ionisation wird die zu analysierende Substanz zusammen mit einem Überschuss eines Hilfsreaktandengases (z.B. Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff) in eine Elektronenstoßionisationsquelle gebracht. Das Hilfsreaktandengas wird durch Ionenbeschuss ionisiert. Die Analysensubstanz wird dann durch Wechselwirkungen mit dem Reaktandengas, z.B. Ladungsübertragung oder

Ionen-Molekül-Reaktionen, ionisiert. Bei der Elektronen-stoßionisation wird senkrecht zum Molekülstrom der Probe ein Elektronenstrahl von einer Glühkathode zu einer Anode hin beschleunigt (Budzikiewicz und Schäfer, 2005). Die entstehenden Ionen (Target-Ionen) werden dann entsprechend ihrem Masse/Ladung-Verhältnis aufgetrennt. Das Target-Ion charakterisiert die zu untersuchende Substanz, so dass eventuell koeluiierende Substanzen nicht erfasst werden (s. **Tabelle 30** im Anhang 8.4). Die Ionen werden mit ihrer relativen Intensität registriert. Das intensivste Ion wird dabei gleich 100 % gesetzt und die übrigen Ionenintensitäten werden in ihrem prozentualen Anteil davon angegeben. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit der Medienbibliothek Wiley 138, weiteren Literaturdaten sowie Referenzsubstanzen verglichen.

2.2.4 Sensorische Relevanz der Aromastoffe

Bei der Untersuchung diverser Lebensmittel lässt sich eine Vielzahl an aromapotenten Verbindungen feststellen. Es gibt nur wenige Lebensmittel, deren Aroma von nur einer geruchsaktiven Verbindung, einer so genannten „Character Impact Compound“, herrührt (Belitz et al., 2001). In **Tabelle 15** ist eine Auflistung wichtiger Aromastoffe im Kaffeegetränk verzeichnet. Dabei ist für jede Substanz der RI-Wert für zwei verschiedene GC-Phasen (DB5 und OV 1701) angegeben.

Um herauszufinden, welche der vielen geruchsaktiven Substanzen eines Lebensmittels dessen Aroma prägen, können folgende Untersuchungsmethoden angewendet werden.

Tabelle 15: Übersicht über die wichtigsten Aromastoffe im Kaffeegetränk

SUBSTANZ	RI DB 5 1), 2)	RI OV 1701 2), 3)	GERUCHSBESCHREIBUNG 1), 2), 3) – S. TABELLENENDE
Acetaldehyd	< 500	< 600	fruchtig, stechend
Methylmercaptan	< 500	< 600	faulig
Dimethylsulfid	< 500	< 600	kohlartig
Propanal	< 500	< 600	fruchtig
2-Methylpropanal	< 500	< 600	fruchtig, malzig
2,3-Butadion	580	686	buttrig
3-Methylbutanal	653	739	malzig, stechend
2-Methylbutanal	662	726	malzig, stechend

SUBSTANZ	RI DB 5 1), 2)	RI OV 1701 2), 3)	GERUCHSBESCHREIBUNG 1), 2), 3) – s. TABELLENENDE
2,3-Pentadion	697	791	süß, buttrig
3-Methyl-2-buten-1-thiol	822	874	raubtierartig
3-Methylbuttersäure	856	1022	gärig, käsig
2-Methylbuttersäure	862	1022	gärig, käsig
Methional	906	1040	gekochte Kartoffel
2-Furfurylthiol	911	1004	röstig, kaffeeähnlich
1-Octen-3-on	978	k.A.	pilzartig
2,3,5-Trimethylpyrazin	1000	1078	röstig, erdig
3-Mercapto-3-methylbutyl- formiat	1022	1139	katzenartig, johannisbeerartig
Phenylacetaldehyd	1053	1178	honigartig
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3- (2H)-furanon	1065	1235	karamellähnlich
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	1086	1154	erdig, röstig
Guajacol	1092	1228	phenolisch, verbrannt
2-Isopropyl-3- methoxypyrazin	1097	1146	erdig, röstig
Linalool	1102	1193	blumig, Bergamotte
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2- (5H)-furanon	1107	1347	würzig, karamell-artig
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	1155	1218	erdig, kartoffelchipartig
(E)-2-Nonenal	1160	1275	fettig, lederartig, Gurke
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	1186	1237	erdig, röstig, paprikaartig
4-Ethylguajacol	1282	1424	phenolisch, Gewürznelke
4-Vinylguajacol	1317	1482	phenolisch, Gewürznelke
(E)- β -Damascenon	1385	1502	honigartig, fruchtig

¹⁾(Sammelroch, 1995); ²⁾ (Blank et al., 1991); ³⁾ (Rychlik et al., 1998)

2.2.4.1 Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA)

Die Methode der Aromaextraktverdünnungsanalyse ist eine Methode zur Erkennung aromarelevanter Verbindungen in Lebensmitteln. Die geruchsaktiven Substanzen im Aromaextrakt werden mittels GC/O bestimmt. Der Aromaextrakt

wird immer jeweils 1:1 mit einem Lösungsmittel verdünnt und nach jeder Verdünnung erneut mittels GC/O analysiert. Dies wird solange fortgeführt bis kein Aromastoff am Sniffing-Port (SP) mehr wahrnehmbar ist. Auf diese Weise wird für jeden Aromastoff ein „flavor dilution factor“ (FD-Faktor) bestimmt. Dieser gibt an, mit wie viel Teilen Lösungsmittel der Aromaextrakt verdünnt werden muss, bis der Aromawert auf 1 abgesunken ist. Führen zwei Prüfer die AEVA durch, dann unterscheiden sich die FD-Faktoren maximal um zwei Verdünnungsstufen (Grosch, 1994).

2.2.4.2 Aromawert-Konzept

Rothe definierte den Aromawert (A_x) eines Aromastoffes als Quotient aus der Konzentration dieses Stoffes (c_x , z.B. $\mu\text{g}/100\text{ g}$) und dessen Geruchsschwellenwert im Lebensmittel (a_x , z.B. $\mu\text{g}/100\text{ g}$) (Rothe, 1963).

$$A_x = \frac{c_x}{a_x}$$

Die Geruchsschwelle ist definiert als die niedrigste Konzentration, bei der ein Geruch noch erkannt, d.h. beschrieben werden kann.

Aromastoffe, deren Konzentration im Lebensmittel größer ist als ihr Geruchsschwellenwert, tragen zum Aroma des Lebensmittels bei (d.h. ihr Aromawert ist größer 1). So ist die Aromarelevanz eines Aromastoffes proportional zu seinem Aromawert. Wechselwirkungen der Aromastoffe mit anderen Lebensmittelinhaltsstoffen, welche die Freisetzung der flüchtigen Verbindungen beeinflussen und sich auf die Konzentration der Aromastoffe in der Gasphase und damit auf die Intensität und Qualität des Aromas auswirken, bleiben unberücksichtigt (Sammelroch, 1995).

Das Aromawert-Konzept ist nur eine Hypothese. Nicht berücksichtigt wird die Abhängigkeit der Geruchsintensität von der Konzentration, die nicht linear ist und für verschiedene Aromastoffe sehr unterschiedlich sein kann (Dravnieks und O`Donnel, 1971; Abbott et al., 1993b). Die Freisetzung von Aromastoffen, also ihr Eintritt in die Dampfphase und somit ihr Aromawert, hängt wesentlich von ihrer Löslichkeit im entsprechenden Lebensmittel ab. Aromawerte müssen daher immer in dem Medium bestimmt werden, das in dem interessierenden Lebensmittel vorliegt (Grosch, 1993a).

2.2.4.3 CHARM-Analyse (Combined hedonic and response measurement)

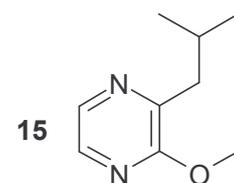
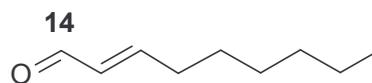
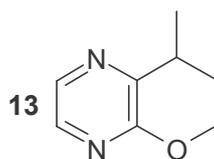
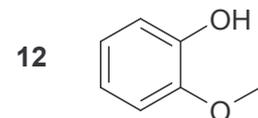
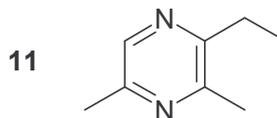
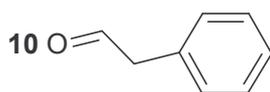
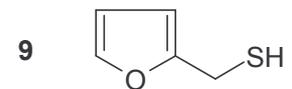
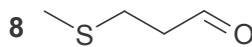
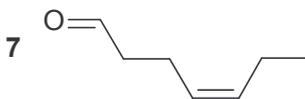
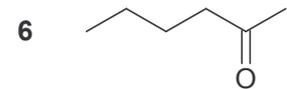
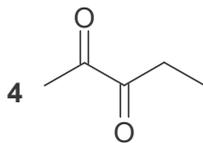
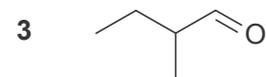
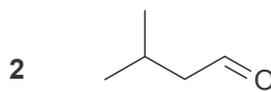
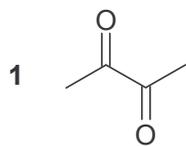
1984 entwickelte die Gruppe von Acree eine sensorische Methode zur Bestimmung der Aromapotenzen der flüchtigen Verbindungen eines Lebensmittels (Acree et al., 1984). Bei der so genannten CHARM-Analyse wird während des Abriechens des Säuleneluates von den Prüfern am SP (GC/O) gleichzeitig eine Beschreibung des Geruchs und über ein Tastsignal die Dauer der Geruchswahrnehmung festgehalten. Wie bei der AEVA auch werden hier mehrere aufeinander folgende Verdünnungen abgerochen, bis kein Geruch mehr am SP wahrnehmbar ist.

Zusätzlich zur AEVA geht aber auch die Dauer bzw. die Länge des Geruchseindrucks über die Tastsignaldauer in die Gewichtung mit ein. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der eluierten Verbindungen und deren Geruchsschwelle lässt sich dann entsprechend dem Aromawert-Konzept als Quotient aus der höchsten Konzentration des Aromastoffes und dessen Konzentration in der höchsten Verdünnungsstufe, in der dieser noch wahrnehmbar ist, ausdrücken. Dieser Quotient wird dann entsprechend als CHARM-Wert bezeichnet.

Da im Rahmen dieser Arbeit, bedingt durch die Methodik des OBS, keine AEVA, wie oben beschrieben, möglich war, wurde die CHARM-Analyse bereits von Bücking dahingehend modifiziert, dass nicht Verdünnungsreihen, sondern mehrfach von drei geschulten Prüfern am SP des GC abgerochen wurde (Bücking, 1999). Die modifizierte CHARM-Analyse wurde in der vorliegenden Arbeit mit ausgewählten Aromastoffen („Leitsubstanzen“: **Tabelle 16**) durchgeführt. Die Länge der Tastsignale wurde dabei in cm angegeben, wobei 1 cm einer Zeit von 6 s entspricht. Die Auswahl der Leitsubstanzen erfolgte aufgrund verschiedener Faktoren, wie ihrer Wahrnehmbarkeit am SP (Geruchsprotokoll s. **Tabelle 28** im Anhang 8.4) und umfasst wichtige Aromastoffe des Kaffees („Character Impact Compounds“) (Mayer et al., 2000). Wichtig war auch, dass die ausgewählten Aromastoffe eine weite Palette von strukturell unterschiedlichen Substanzen abdeckt, da die möglichen Wechselwirkungen mit den Milchinhaltstoffen je nach Substanzklasse unterschiedlich sein werden. Diesen „Leitsubstanzen“ wurde auch bei den weiteren Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt, wobei aber auch weitere Aromastoffe untersucht wurden.

Tabelle 16: Leitsubstanzen für die CHARM-Analyse

Nr.	Substanz	Geruchseindruck
1	2,3-Butadion	Butter, Karamell
2	3-Methylbutanal	gärig, Apfel, stechend
3	2-Methylbutanal	gärig, Apfel, stechend
4	2,3-Pentadion	Butter, Karamell
5	Dimethyldisulfid	Schwefel, Kohl
6	2-Hexanon	etherisch, Nagellackentferner
7	(Z)-4-Heptenal	gärig, stinkig
8	Methional	Kartoffel
9	2-Furfurylthiol	Kaffee, röstig
10	Phenylacetaldehyd	Honig, Blumen
11	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	erdig, röstig
12	2-Methoxyphenol	phenolisch, Nelke
13	2-Isopropyl-3-methoxypyrazin	Erbse
14	(E)-2-Nonenal	Gurke, fettig
15	2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	Bohne, Paprika



3 Methodenentwicklung

Ziel der Methodenentwicklung war es, die Methode des „Oral Breath Samplings“ von Roozen als eine schnelle und einfache Methode zur Untersuchung der Aromafreisetzung in der Mundhöhle zu adaptieren. Hierzu stand ein „Gas Sampler“ der Fa. Gerstel (Mühlheim an der Ruhr) zur Verfügung, der mittels eines Mundstücks zu einem „Oral Breath Sampler“ umfunktioniert wurde.

3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

In **Abbildung 9** ist der Versuchsaufbau mit dem „Gas Sampler“ als „Oral Breath Sampler“ dargestellt. Für die Untersuchung haben sich mehrere freiwillige Probanden zur Verfügung gestellt. Für die ersten Messungen standen drei Probanden, zwei weibliche (Raucherin und Nichtraucherin) und ein männlicher (Nichtraucher), zur Verfügung (Tabelle 17: Übersicht der Probanden für die ersten Versuche mit dem OBS).



Abbildung 9: verwendeter Oral Breath Sampler

Tabelle 17: Übersicht der Probanden für die ersten Versuche mit dem OBS

PROBAND	RAUCHER (RA) / NICHTRAUCHER (NRA)	WEIBLICH (W) / MÄNNLICH (M)
P 1	NRa	M
P 2	NRa	W
P 3	Ra	W

3.1.1 Versuchsdurchführung

Mindestens 30 Minuten vor der Probennahme durften die Probanden weder essen, trinken noch rauchen. Die Probanden nahmen eine 20 mL frisch aufgebrihte Menge Kaffeegetränk für einen definierten Zeitraum (Dauer des Spülvorgangs des „Oral Breath Samplers“ (ca. 10 s), s. Anhang 8.3.5) in den Mundraum und spülten damit die Mundhöhle. Nachdem das Kaffeegetränk heruntergeschluckt wurde, wurde sofort das Mundstück mit den Lippen umschlossen. Dann wurde, während die Probanden durch die Nase atmeten, mittels einer Mikroprozessor-gesteuerten Vakuumpumpe der Gasraum in der Mundhöhle abgesogen und anschließend über ein Tenax-Röhrchen geleitet. Die so auf Tenax TA™ gesammelten Aromastoffe wurden sofort gaschromatographisch getrennt und mittels GC/ FID oder GC/ MSD (Gräteparameter s. Anhang 8.3.6 und 8.3.7) untersucht. Zum Teil war eine sofortige Untersuchung der Proben nicht möglich, so dass eine kurzzeitige Lagerung der belegten Tenax-Röhrchen bei - 18 °C erfolgte.

3.2 Variierung und Festlegung der Parameter

Die Bedienung des „Gas Samplers“ ließ es zu, das Volumen, die Flussrate (Flow) und die Dauer der Probenahme zu variieren bzw. festzulegen. Im Rahmen dieser Methodenentwicklung wurden die Flussrate und das Volumen variiert bzw. festgelegt. Die Dauer der Probenahme ist bereits durch diese beiden Parameter bedingt. Die Variierung der Parameter wurde mit einem schwarzen Kaffeegetränk mit einem Zusatz von 20 % Wasser (standardisiertes KG) durchgeführt.

3.2.1 Variierung der Flussrate

Bei einem konstantem Probenvolumen von 1,0 L wurden folgende Flussraten variiert: 0,2 L/min, 0,3 L/min, 0,4 L/min. Die Auswertung erfolgte hierbei ausschließlich mittels GC/MSD anhand der vorher bereits festgelegten Leitsubstanzen (s. Seite 47: **Tabelle 16**). Mittels MSD konnten jedoch nicht alle Substanzen eindeutig identifiziert werden. Insbesondere 2-Furfurylthiol und Methional ließen sich mittels MSD nicht nachweisen. Semmelroch stellte fest, dass die Konzentrationen an 2-Furfurylthiol und Methional im Kopfraum eines Kaffeepulvers nicht ausreicht, um diese apparativ zu detektieren (Semmelroch und Grosch, 1995). Dieses Phänomen kann auf die Anwesenheit der Melanoidine zurück geführt werden, da diese wahrscheinlich die Möglichkeit besitzen, kovalente Bindungen mit Thiolen einzugehen (Hofmann und Schieberle, 2002). Die Aromastoffausbeuten dieser Versuche sind in **Abbildung 10** dargestellt.

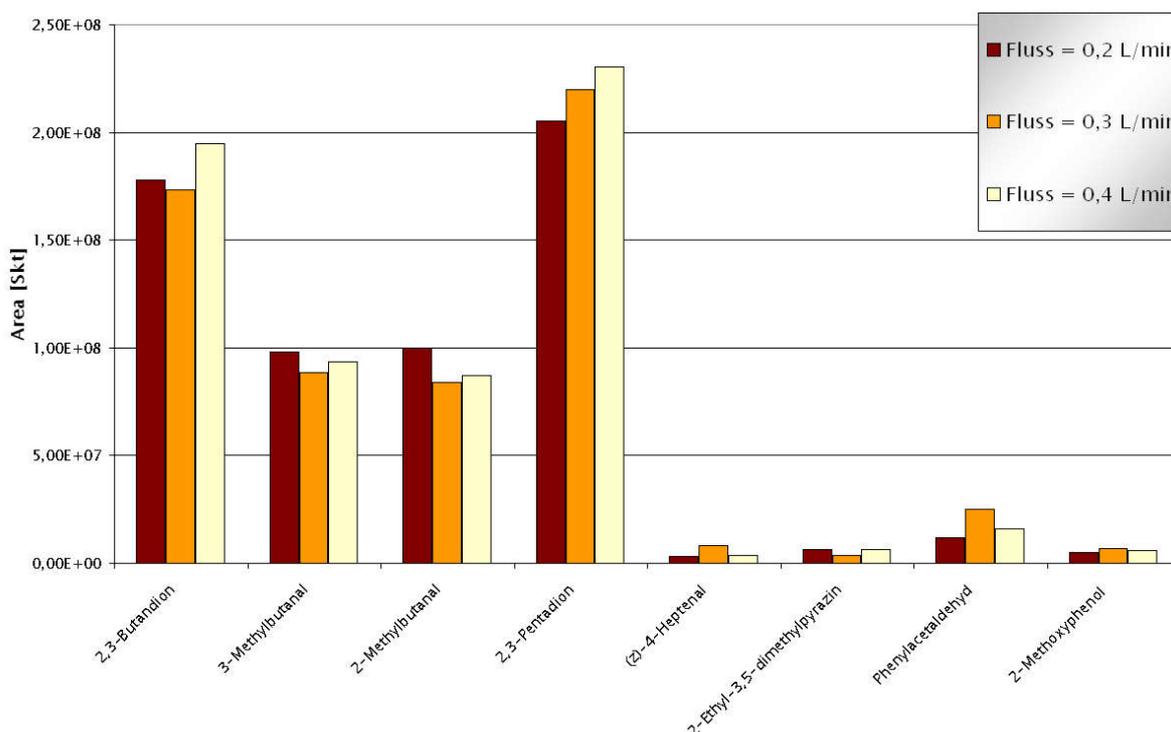


Abbildung 10: OBS Methodenentwicklung – Aromastoffausbeuten bei Variierung der Flussrate

3.2.2 Variierung des Volumens

Bei einem konstantem Fluss von 0,3 L/min wurden folgende Volumina variiert: 0,5 L, 0,7 L, 1,0 L, 1,2 L. Die Auswertung erfolgte ebenfalls mittels GC/MSD

anhand der der Leitsubstanzen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in **Abbildung 11** dargestellt.

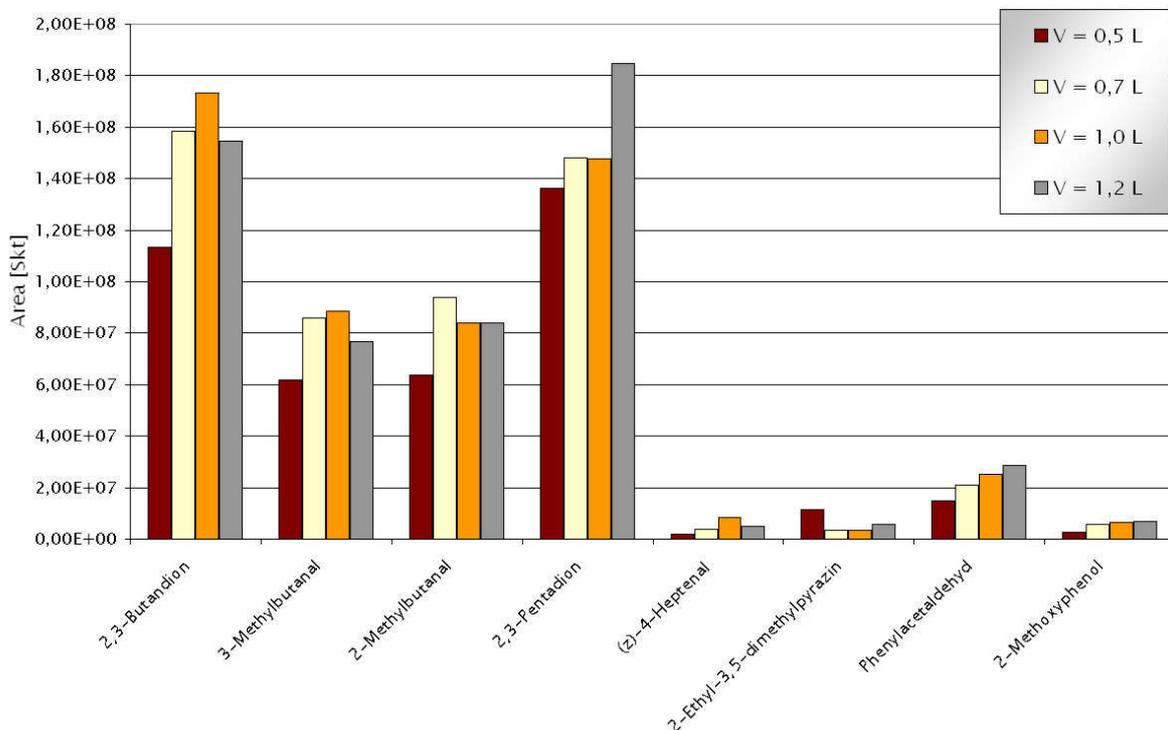


Abbildung 11: OBS Methodenentwicklung - Aromastoffausbeute bei Variierung des Probenahmevolumens (V)

3.3 Auswahl der Flussrate und des Volumens

Es wurden Versuche bei einem Fluss von 0,2 L/min bis 0,4 L/min und einem Volumen von 0,5 L bis 1,2 L durchgeführt. Die Untersuchungen der Flussrate wurden jeweils bei einem Volumen von einem 1 L und die Untersuchungen des Volumens wurden jeweils bei einem Fluss von 0,3 L/min durchgeführt. Jeweils diese Parameter wurden dann auch als optimale Parameter ausgewählt, da sie bei der Auswertung (s. **Abbildung 10** und **Abbildung 11**) genügend Ausbeute an den interessierenden Aromastoffen erbrachten. Auch das Empfinden der Prüfpersonen während der Probennahme war ein wichtiges Auswahlkriterium.

Die Flussrate mit 0,3 L/min wurde von den Probanden noch als angenehm empfunden, während ein höherer Fluss bereits unangenehm war. Auch die Dauer der Probennahme ist entscheidend, da eine längere Probennahme ebenfalls als unangenehm empfunden wird und das Untersuchungsmaterial Kaffee im Laufe einer zu langen Probennahme stark abkühlen würde. Aus diesen Gründen wurde die Anzahl der Probanden pro Probenahmezyklus auf drei beschränkt. Bei einem Fluss von 0,3 L/min und einem Volumen von 1,0 L beträgt die Dauer der Probennahme

ca. 3,3 min. pro Person; d.h. bei einer Prüferanzahl von 3 ergibt sich für die gesamte Probenahme ein Zeitraum von ca. 10 min. In dieser Zeit sinkt die Temperatur des Kaffees von ca. 55 °C auf 45 °C (Temperaturverlauf s. Anhang 8.2.1).

3.4 Speicheluntersuchungen der Probanden

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden Speichelproben von den Probanden genommen und auf deren Speichelflussrate, Proteingehalt und Pufferkapazität hin untersucht.

3.4.1 Bestimmung der Speichelflussrate

Durch die vollständige Abgabe des Speichels wurde die abgegebene Menge Speichel über einen definierten Zeitraum bestimmt. Die Angabe der Speichelflussrate erfolgt in [mL/ min] (Durchführung s. Anhang 8.5).

Tabelle 18: Speichelflussraten der Probanden

PROBAND	SPEICHELFLUSSRATE [mL/ MIN]
P 1	1,6
P 2	1,0
P 3	1,2

3.4.2 Bestimmung des Proteingehaltes

Für die Bestimmung des Proteingehaltes der Speichelproben wurde eine photometrische Methode angewendet. Das Prinzip beruht auf der Bestimmung nach BRADFORD (Bradford, 1976) (Durchführung s. Anhang 8.6).

Tabelle 19: Proteingehalt des Speichels der Probanden

PROBAND	PROTEINGEHALT DES SPEICHEL [%]
P 1	0,13
P 2	0,18
P 3	0,12

3.4.3 Bestimmung der Pufferkapazität

Die Pufferkapazität der einzelnen Speichelproben wurde mittels des Testsets „CRT-Dentobuffer“ der Firma Ivoclar Vivadent AG (Schaan, Liechtenstein) festgestellt. Die Farbskala unterscheidet hierbei zwischen hoher Pufferkapazität (blau), mittlerer Pufferkapazität (grün) und niedriger Pufferkapazität (gelb) (Durchführung s. Anhang 8.6).

Tabelle 20: Pufferkapazität des Speichels von den Probanden

PROBAND	PUFFERKAPAZITÄT
P 1	mittel
P 2	mittel
P 3	hoch

3.5 Ergebnis und Interpretation der Speicheluntersuchungen

Die Speicheluntersuchungen (Tabelle 18, Tabelle 19 und Tabelle 20) ergaben, dass zwischen den Eigenschaften des Speichels der Probanden kein bedeutender Unterschied besteht. So wiesen die Speichelproben annähernd den gleichen Proteingehalt und die Probanden ähnliche Speichelflussraten auf. Die Pufferkapazität lag mit einer Ausnahme im mittleren Bereich. Inwieweit Speichel Einfluss auf die Aromastofffreisetzung während der OBS hat, kann aber nur abgeschätzt werden. Während des Konsums von Kaffee verbleibt ein dünner, mit Aromastoffen angereicherter Film in der Mundhöhle; dieser ist für den Nachgeschmack verantwortlich. Der Nachgeschmack wird durch den Speichel und den Speichelfluss beeinflusst (Harrison, 1998). Flüchtige Aromastoffe aus Lebensmitteln (z.B. dem Kaffeegetränk) können in diesem Film sowohl mit Salzen als auch mit Proteinen des Speichels (z.B. Mucin) in Wechselwirkung treten (Friel und Taylor, 2001). Die anorganischen Salze im Speichel können eine verstärkte Freisetzung der Aromastoffe durch den schon erwähnten „Aussalzeffekt“ bewirken.

Allerdings reagieren nicht alle Aromastoffe (z.B. Linalool und Dimethylpyrazin) mit Speichelkomponenten (Linth et al., 2002). Andererseits wird die Headspacekonzentration von anderen Verbindungen deutlich reduziert, wie es am Beispiel von Aldehyden (Hexanal, Decanal und Phenylacetaldehyd) gezeigt werden konnte (Büttner, 2002a; b).

Aufgrund dieser Untersuchungsergebnisse ist auszuschließen, dass es durch den Speichel der einzelnen Probanden zu erheblichen Einflüssen auf die Ergebnisse mit dem OBS kommt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass die Standardabweichungen durch diese Unterschiede und die genannten beeinflusst werden.

Bei den weiteren Untersuchungen mit dem OBS standen zum Teil andere Probanden zur Verfügung. Eine Untersuchung des Speichels wurde auch mit den weiteren Probanden durchgeführt. Eine Übersicht über alle Speicheluntersuchungen und deren Durchführung ist im Anhang 8.5 zu finden.

3.6 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der OBS-Methode

Die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der OBS-Methode wurden ebenfalls mit drei Probanden anhand eines Kaffeegetränks, dem Vollmilch im Verhältnis 1:1 zugegeben wurde, vorgenommen. Bei den ersten Messungen mit dem OBS wurde festgestellt, dass es bei der Probennahme an unterschiedlichen Tageszeiten zu Unterschieden den Messwerten kommt. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen an vier Tagen mit jeweils zwei Probenahme-Terminen (vormittags – AM und nachmittags – PM) durchgeführt.

Diese Versuche haben gezeigt, dass die einzelnen Probanden unterschiedliche Gehalte an Aromastoffen bei einer gleichen Probenmenge freisetzen. Dies ist sicher auch ein Grund, warum unterschiedliche Personen verschiedene Aromaerlebnisse haben. Aber tendenziell ist die Aromafreisetzung zwischen den Personen morgens ähnlich (**Abbildung 12**). Dies ist bei insbesondere den schwerer flüchtigen Aromastoffen zu erkennen. Die leichter flüchtigen Verbindungen schwanken stärker als die schwerer flüchtigen. Dies könnte auf eine unterschiedliche Atmung der Probanden zurückzuführen sein. Bereits 1988 vermuteten Soeting und Heidema aufgrund von Atemluft-Untersuchungen (Breath-by-Breath-Analysis), dass Unterschiede in der Aromafreisetzung in Beziehung zur Schluckfrequenz und dem Luftzug durch Nase und Mund stehen (Soeting und Heidema, 1988).

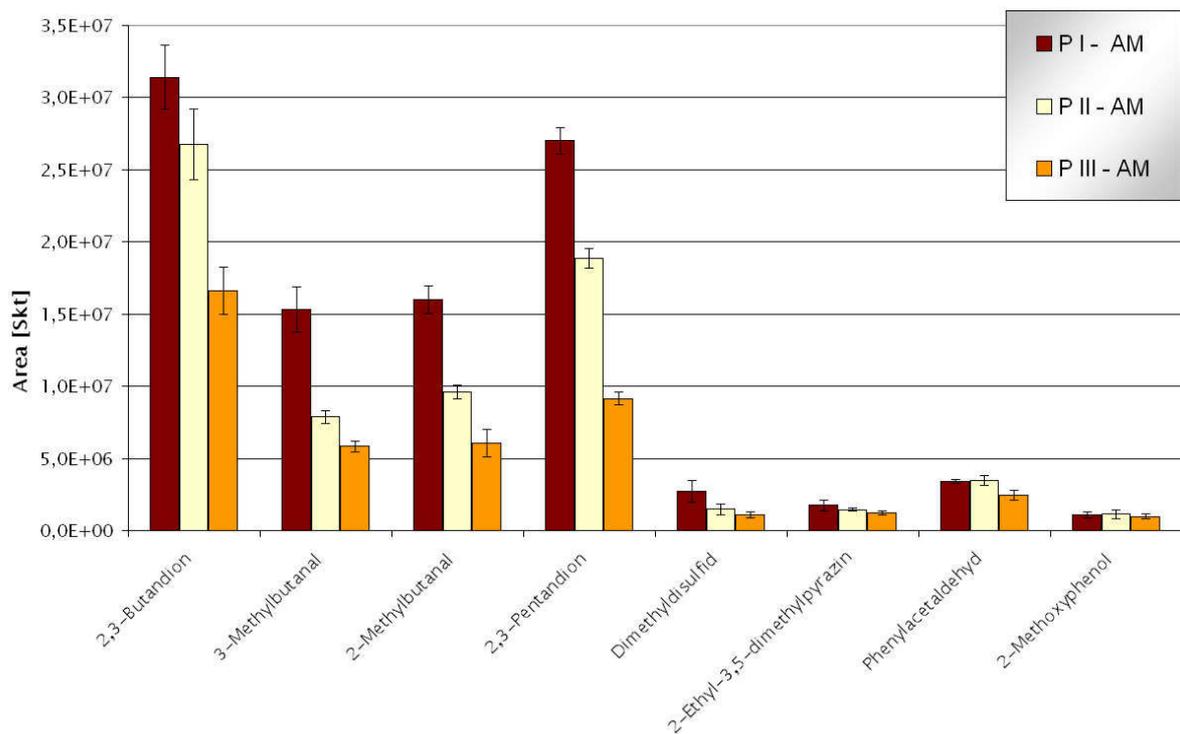


Abbildung 12: OBS - Reproduzierbarkeit; alle Prüfpersonen morgens

Aus den **Abbildung 12** und **13** ist ersichtlich, dass die Schwankungen in der Aromafreisetzung bei den einzelnen Personen nachmittags größer als morgens sind. Dies bestätigt die vorherigen Beobachtungen.

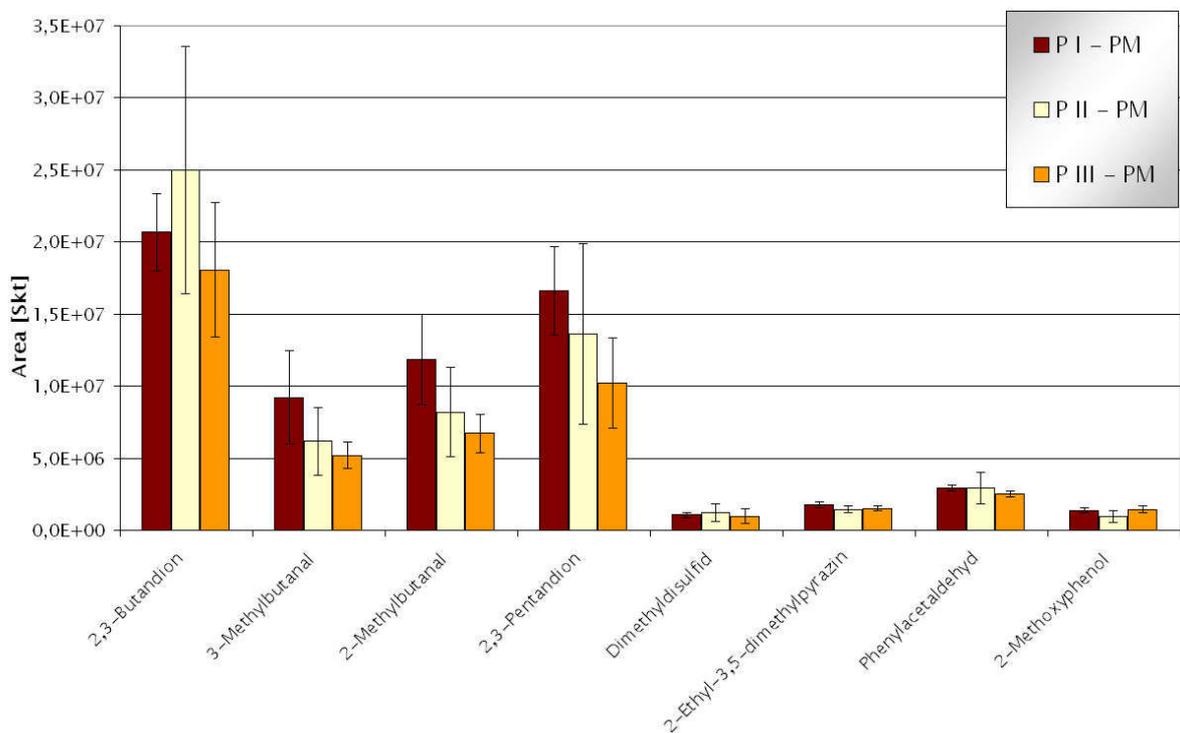


Abbildung 13: OBS - Reproduzierbarkeit; alle Prüfpersonen nachmittags

Die Aromafreisetzung ist aufgrund von unbekanntem Faktoren am Nachmittag nicht direkt vergleichbar mit den Messungen am Vormittag. Dies ist vermutlich auf die individuellen Unterschiede der Probanden zurückzuführen. Ein unterschiedlicher Tagesrhythmus mit unregelmäßigen Zeiten für die Mahlzeiten spielt dabei eine Rolle. Auch bei sensorischen Untersuchungen sind aufgrund dieser Phänomene, Verkostungszeiten am Vormittag vorzuziehen (Fliedner und Wilhelmi, 1993).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der physiologische Status, insbesondere die tageszeitabhängigen Unterschiede, der Probanden eine große Rolle bei den Aromastoff-Untersuchungen direkt aus der Mundhöhle spielt. Bei den Probenahmen am Morgen sind die Unterschiede zwischen den Probanden am geringsten und auch die Schwankungsbreiten der Messwerte sind geringer, so dass bei den späteren Untersuchungen nur noch morgens die Probenahme mittels OBS durchgeführt wurde. Anfänglich erfolgte die Durchführung dieser Methodik auch zu verschiedenen Tageszeiten. Bei diesen Messungen sind auch die Schwankungsbreiten dementsprechend größer.

4 Ergebnisse

4.1 Milchkomponenten (Caseine, Molkenproteine und Milchfett) und deren Einfluss auf die Aromawahrnehmung von Kaffeegetränken

4.1.1 Sensorische Untersuchungen

4.1.1.1 Ergebnisse der Profilprüfungen

Casein (**Abbildung 14**): Der Einfluss auf die Milchdeskriptoren steigt gleichmäßig mit steigendem Zusatz. Bei den Kaffeedeskriptoren zeigt sich zunächst ein geringer Einfluss beim Geschmack, welcher sich aber ebenfalls mit höheren Zugaben stark steigert. Beim Geruch ist sofort ein deutlicher Einfluss zu erkennen, der sich aber mit höheren Zugabemengen abflacht. Auffällig ist, dass der säurebindende Effekt des Caseins (Protonenfängereigenschaften) durch die Prüfpersonen bei der Sensorik festgestellt werden kann (vgl. Deskriptor „säuerlich“ im Geschmack – **Abbildung 14**). Schon der kleinste untersuchte Caseinzusatz zeigt bei fast allen Deskriptoren einen signifikanten Unterschied (statistische Sicherheit von 95 %) bzw. einen Unterschied mit einer statistischen Sicherheit von über 90 % zu einem schwarzen Kaffeegetränk. Eine Ausnahme bildet der Deskriptor „Karamell“ im Geruch.

Bei den einzelnen Zugabemengen ergab sich ein signifikanter Unterschied bei den Deskriptoren: „sahnig“ im Geschmack zwischen der 0,8 g und der 4,0 g Zugabe, „Butter“ im Geruch und bei „milchig“ im Geschmack zwischen 0,8 g und 2,7 g. Ein Unterschied mit einer statistischen Sicherheit von 90 % gab es bei dem Deskriptor „Butter“ im Geschmack (0,8 g/ 2,7 g) und „milchig“ im Geschmack (0,8 g/ 4,0 g). Zwischen der Zugabe mit 2,7 g und der mit 4,0 g konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Molkenproteine (**Abbildung 15**): Die Molkenproteine haben bei der Sensorik den geringsten Einfluss auf die Aromawahrnehmung des Kaffeegetränkes gezeigt. Dies zeigte sich auch bei den sensorischen Versuchen mit offenen Gefäßen (Parat-Wilhelms, 2006). Es sind deutliche Effekte auf die Kaffeedeskriptoren, besonders im geruchlichen Bereich, aber so gut wie keine Auswirkungen auf die Milchdeskriptoren zu erkennen. Darüber hinaus ergab sich kein nennenswerter Unterschied mehr bei einer Zugabe von 0,6 g und 1,5 g im Bereich der Geschmacksdeskriptoren.

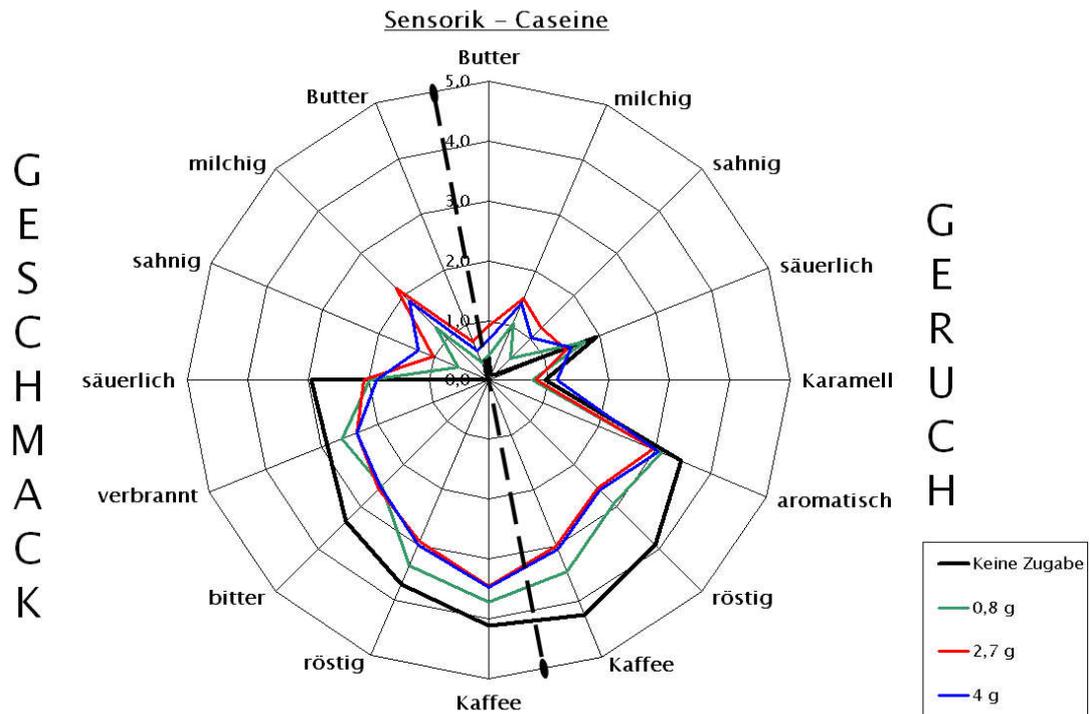


Abbildung 14: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zusätzen von Casein-Suspensionen

Bei den Signifikanz-Tests wurden zwischen den einzelnen Zugabemengen keine signifikanten Unterschiede erkannt. Zum schwarzen Kaffeegetränk ergaben sich signifikante Unterschiede beim Deskriptor „Kaffee“ im Geruch (ab 0,25 g), „Butter“ / „milchig“ / „aromatisch“ / „röstig“ im Geruch und „Kaffee“ / „röstig“ / „milchig“ im Geschmack (ab 0,6 g) sowie Unterschiede mit einer statistischen Sicherheit von über 90 % bei „Butter“ im Geruch (0,25 g) und bei „sahnig“ / „Karamell“ im Geruch (0,6 g).

Milchfett (**Abbildung 16**): Der Einfluss auf die Kaffeedeskriptoren ist groß, aber nicht so deutlich wie bei Casein. Beim Geruch sind die Änderungen nahezu mengenunabhängig; beim Geschmack ist jedoch eine Mengenabhängigkeit zu erkennen. Dies könnte auf das Mundgefühl der Proben zurückzuführen sein. Beim Zusatz von Milchfett ist wie beim Casein ein deutlicher Einfluss auf die Milchdeskriptoren festgestellt worden. Dieser zeigt sich mengenabhängig. Signifikante Unterschiede zwischen schwarzem Kaffee und einem Kaffeegetränk mit einem Zusatz von Milchfett sind bei folgenden Zugaben festgestellt worden: bei „milchig“ / „sahnig“ / „röstig“ / „Kaffee“ im Geruch, „Kaffee“ / „sahnig“ / „milchig“ im Geschmack bei einer Zugabe von 1 g Milchfett zu 150 g Kaffeegetränk; alle Geruchsdeskriptoren bis auf den Deskriptor „Karamell“ und alle Geschmacksdeskriptoren bis auf „bitter“, „verbrannt“ und „sauer“ (2 g und 4 g Milchfett).

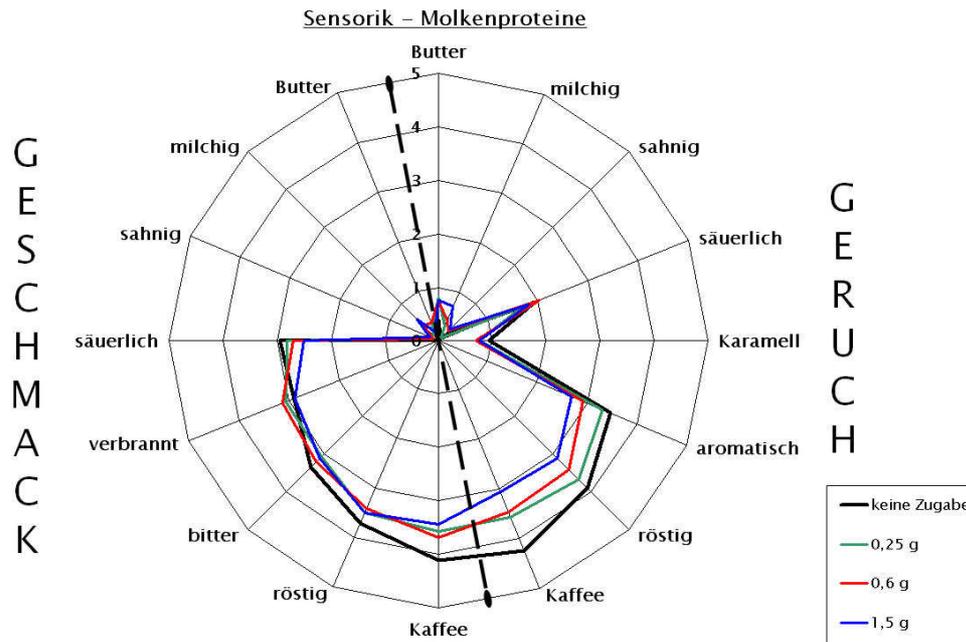


Abbildung 15: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Molkenproteinzusätzen

Der Deskriptor „bitter“ zeigt bei der Zugabe von 4 g ebenfalls einen signifikanten Unterschied. Der Unterschied für diesen Deskriptor ist bei der Zugabemenge von 2 g mit einer statistischen Sicherheit von 90 % wahr. Die Zugabemengen 1 g und 4 g haben einen signifikanten Unterschied im „bitteren“- und „milchigen“-Geschmack. Mit einer statistischen Sicherheit von 90 % sind die Deskriptoren „milchig“ und „aromatisch“ im Geruch bei den jeweiligen Zugaben unterschiedlich.

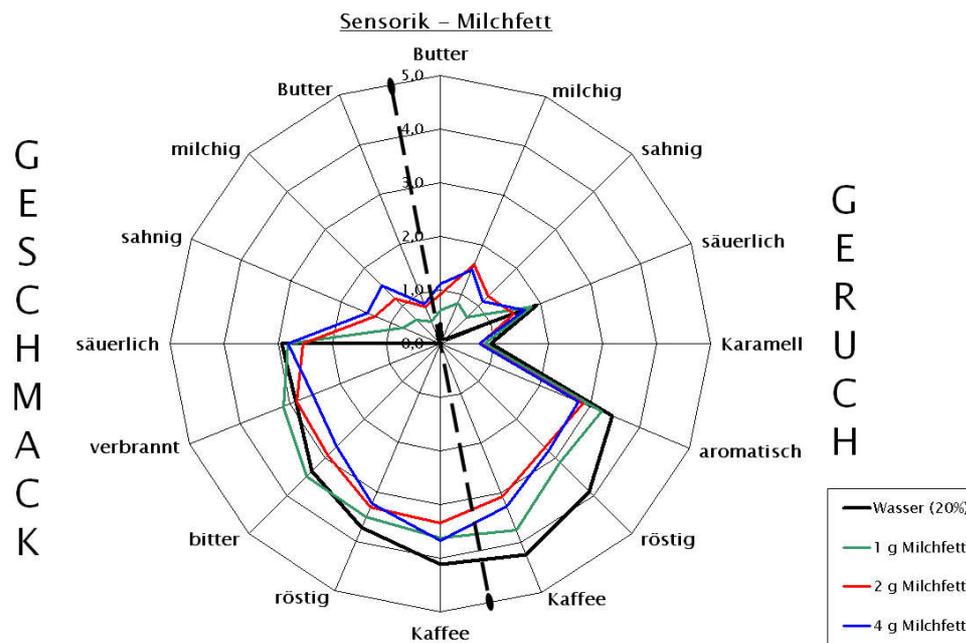


Abbildung 16: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zusätzen von Milchfett

4.1.2 Mundraumuntersuchungen mittels OBS

Die ersten Untersuchungen aus dem Mundraum wurden mittels GC-FID/CHARM-O und GC-MSD/O durchgeführt. Hierzu wurden die unter 2.2.4.3 CHARM-Analyse (s. Seite 46) aufgeführten Leitsubstanzen ausgewertet.

4.1.2.1 GC-FID/CHARM-O

Die Geruchsdauer der erfassten Leitsubstanzen wurde mittels modifizierter CHARM-Analyse von drei sensorisch geschulten Prüfern festgehalten. Die Geruchsdauer wird in [cm] gemessen, wobei 1 cm einer Zeit von 6 Sekunden entspricht. Die Werte der Balkendiagramme entsprechen Mittelwerten aus mindesten drei oder mehr Bestimmungen und die angegebenen Fehlerbalken geben die Spannweite (RANGE) der Messwerte wieder.

Bei einem Zusatz von Molkenproteinen ist nur eine schwache Auswirkung auf die Freisetzung bzw. die Wahrnehmungsdauer am SP der ausgewählten Leitsubstanzen feststellbar (**Abbildung 17**). Bei 2-Isopropyl-3-methoxypyrazin, cis-4-Heptenal ist eine Abnahme zu beobachten, während bei 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin eine Zunahme zu beobachten ist. Das widerspricht im Wesentlichen der Literatur, da nach (Pelletier et al., 1998) Methoxypyrazine eine Interaktion mit Proteinen (β -Lactoglobulin) zeigen, so dass auch hier eigentlich eine Reduzierung der Freisetzung zu erwarten wäre.

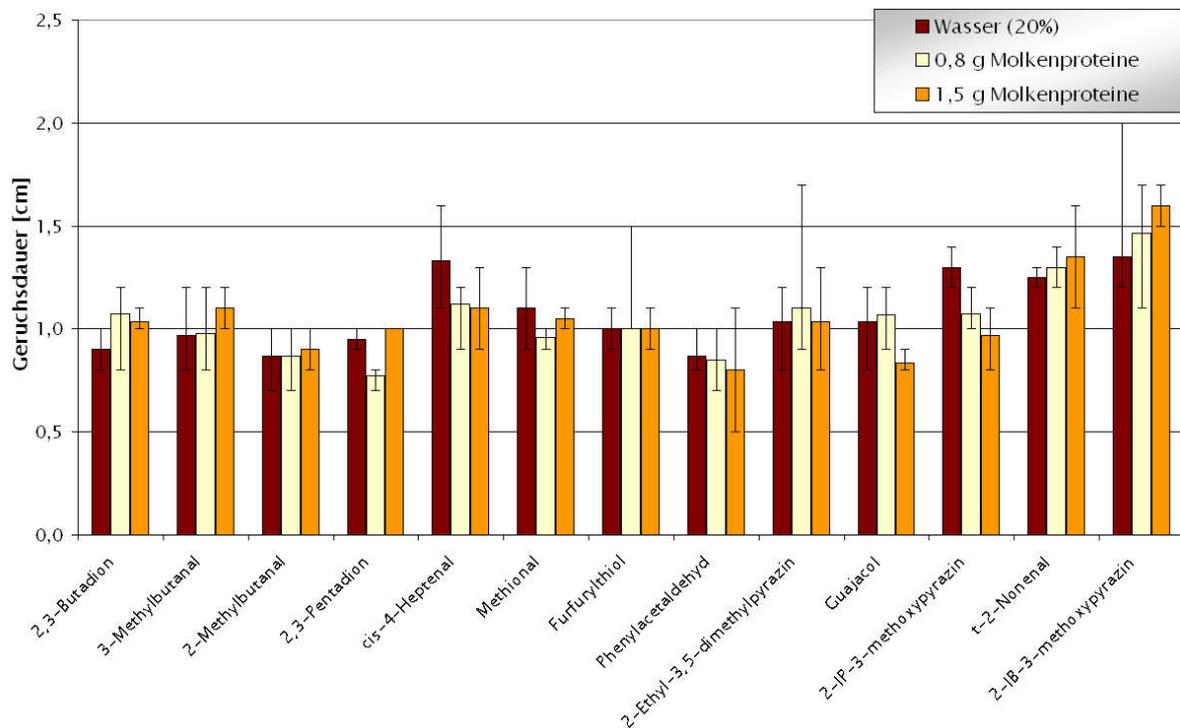


Abbildung 17: OBS - modifizierte CHARM-Analyse von Kaffeegetränken mit einem Zusatz von Molkenproteinlösungen

Molkenproteine haben kaum messbare Auswirkungen auf die Freisetzung der ausgewählten Tracer-Substanzen. Die zu beobachtenden Abschwächungen bzw. Erhöhungen der Wahrnehmungsdauer und somit der Freisetzung sind bei der Zugabe von Molkenprotein (**Abbildung 17**) prinzipiell wie bei der dynamischen Headspace (DHS) (Parat-Wilhelms, 2006), allerdings ist die Intensität bei der OBS nicht so deutlich ausgeprägt. Für 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin ist bei einer größeren Molkenproteinzugabe eine Abnahme, während bei 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin eine Zunahme zu beobachten ist. Das widerspricht der Literatur, da Methylpyrazine keine Interaktion mit Proteinen (β -Lactoglobulin) zeigen (Pelletier et al., 1998; Fabre et al., 2002); Methoxypyrazine zeigen hingegen eine Interaktion mit Proteinen, so dass eigentlich eine Reduzierung der Freisetzung zu erwarten wäre (Pelletier et al., 1998).

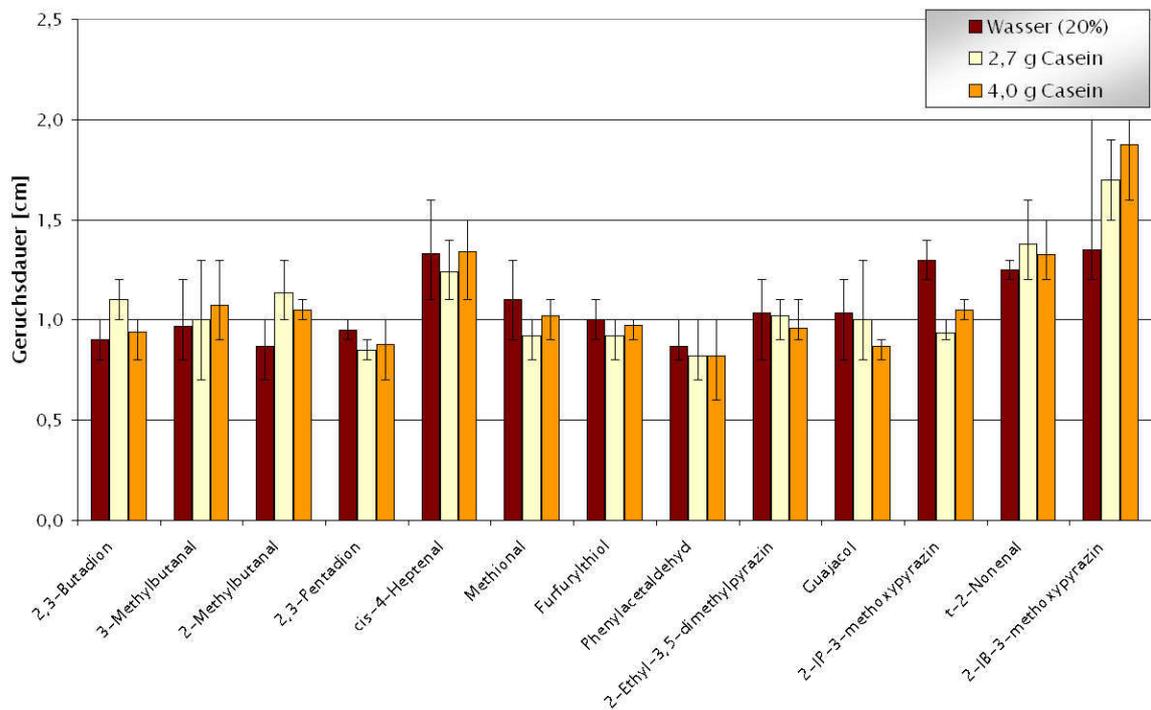


Abbildung 18: OBS - modifizierte CHARM-Analyse von Kaffeegetränken mit einem Zusatz von Casein-Suspensionen

Desgleichen sind bei den Zugaben von Casein kaum Auswirkungen auf die Freisetzung der Leitsubstanzen zu beobachten (**Abbildung 18**). Lediglich bei der Freisetzung von 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin, das dem Kaffee eine erdig/röstige Note verleiht, ist eine deutliche Erhöhung zu beobachten.

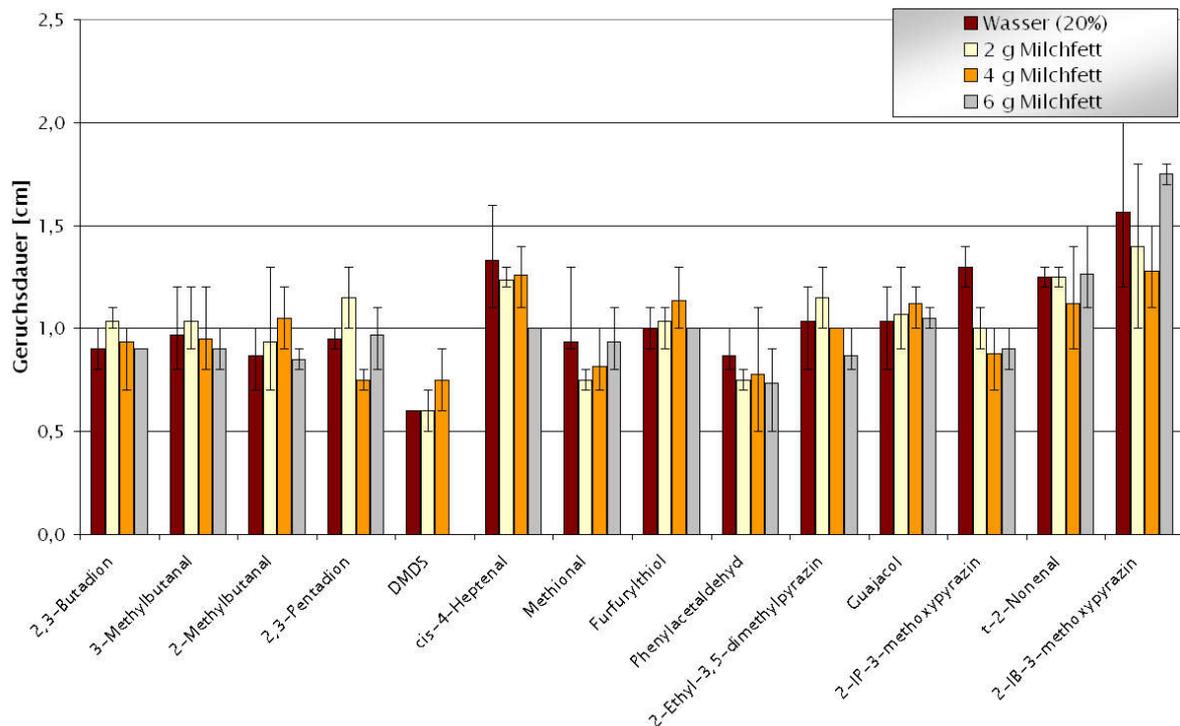


Abbildung 19: OBS – modifizierte CHARM-Analyse von Kaffeegetränken mit einem Zusatz an Milchfett

Bei der Zugabe von Milchfett (**Abbildung 19**) scheint die Freisetzung der Aldehyde und Ketone sowie der Schwefelverbindungen zunächst schwach zuzunehmen, fällt dann aber mit erhöhter Zugabe an Milchfett ab. Bei der Freisetzung der Pyrazine und von Methional zeigt sich ein entgegengesetztes Verhalten.

4.1.2.2 GC-MSD/O

Untersuchungen des Einflusses verschiedener Zusätze auf die Aromafreisetzung des Kaffeegetränks mittels GC-MSD/O bieten den Vorteil, dass das halbquantitative Ergebnis nur von der Messgenauigkeit des Detektors abhängt und nicht von subjektiven Eindrücken der Prüfer, wie dies bei der modifizierten CHARM-Analyse der Fall ist. Des Weiteren besteht bei der Verwendung des massenselektiven Detektors die Möglichkeit, Peak – Überlagerungen zu erkennen und dadurch Fehlerquellen zu minimieren.

Die Detektion erfolgte im Scan-Modus mittels Totalionenstrommessung. Bei der Auswertung wurden zu Beginn nur wenige der ausgewählten Leitsubstanzen berücksichtigt, da nicht alle Substanzen mittels MSD erfassbar waren. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

Molkenproteine (Abbildung 20): Bei steigender Zugabe von Molkenproteinen zeigt sich eine deutliche Abnahme bei der Freisetzung aller Aromastoffe auf z.T. nur noch 50 % wie beim 2-Methoxyphenol (Guajacol). Bei 2,3-Pentadion, cis-4-Heptenal, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und Guajacol zeigt sich zwischen den verschiedenen Zugabemengen kein Unterschied auf die Freisetzung der Aromastoffe.

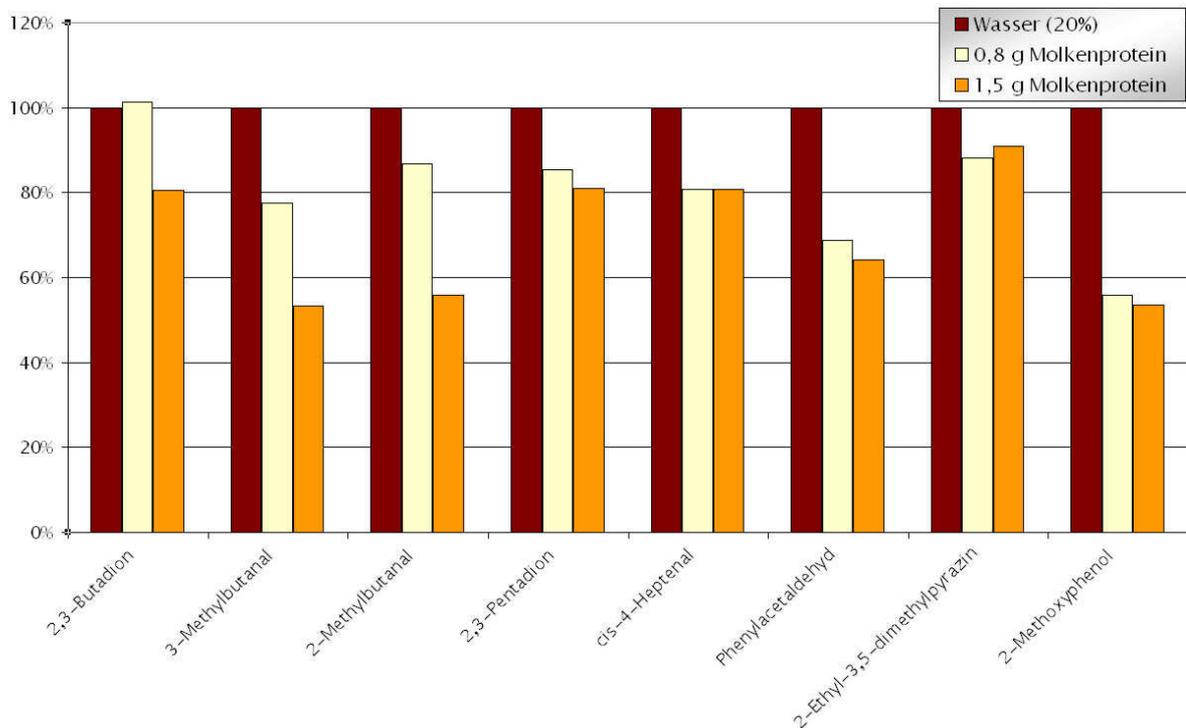


Abbildung 20: OBS/GC-MSD - Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Molkenproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%)

Auffällig ist, dass die Aromastoffe mit den süßlich/malzigen Aromaeindrücken (2,3-Butadion, 3-Methylbutanal und 2-Methylbutanal) bei den unterschiedlichen Zugabemengen an Molkenproteinen stärker in ihrer Aromafreisetzung reduziert werden.

Caseine (Abbildung 21): Auch hier ist wie bei der Zugabe der Molkenproteine eine Abnahme in der Freisetzung der Aromastoffe zu erkennen. Diese ist jedoch im Vergleich mit den Molkenproteinen schwächer ausgeprägt. Beim cis-4-Heptenal, Phenylacetaldehyd und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin sind sogar erst leichte Zunahmen in der Freisetzung zu erkennen, bevor die Aromafreisetzung bei höheren Zugabemengen abnimmt.

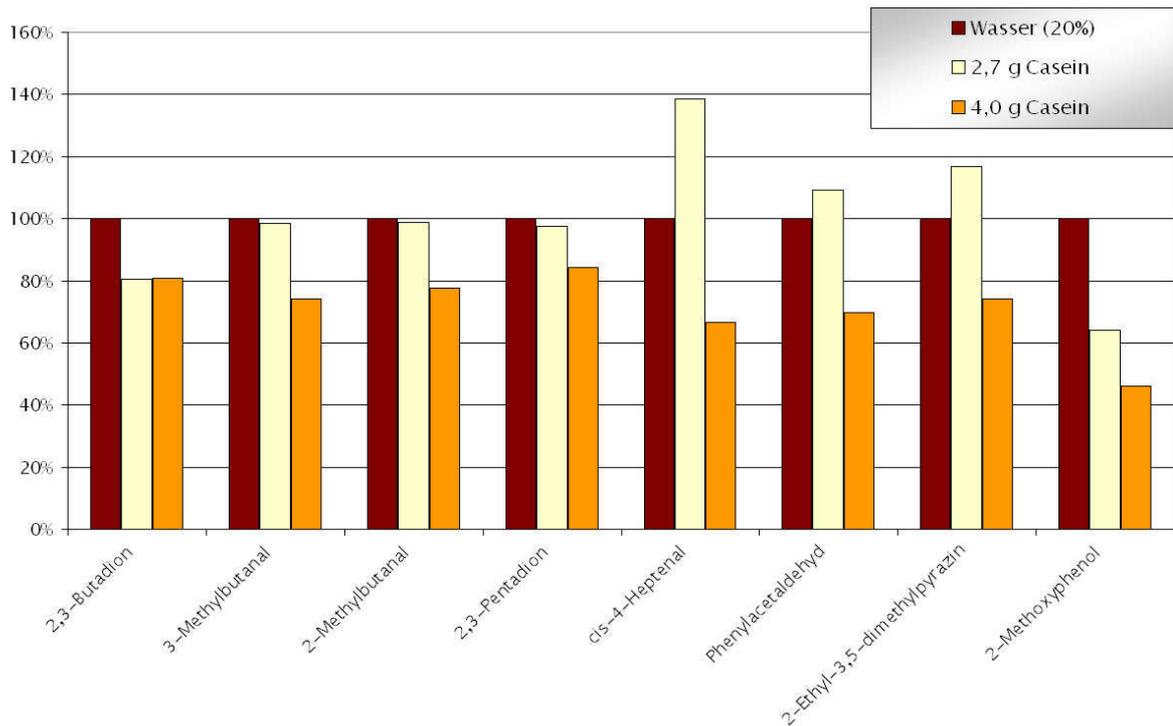


Abbildung 21: OBS/GC-MSD - Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Caseinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%)

Bis auf 2,3-Butadien ist bei einer Zugabemenge von 4 g Casein zu dem standardisierten Kaffeegetränk ein stärkerer Effekt auf die Retardierung zu beobachten.

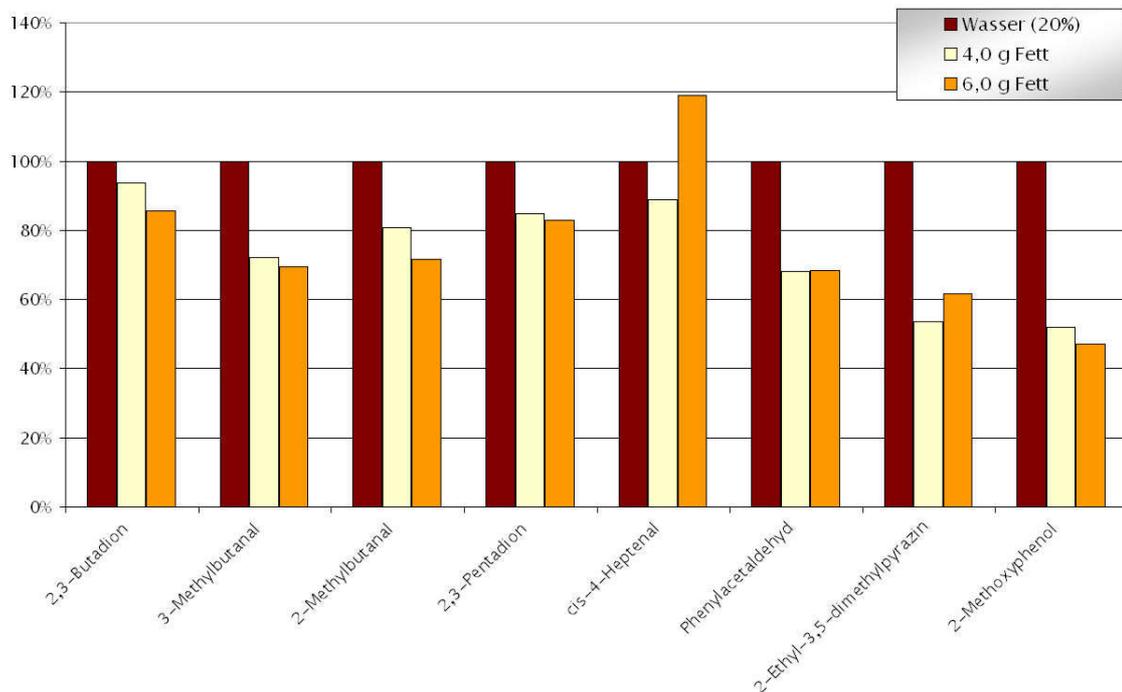


Abbildung 22: OBS/GC-MSD - Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchfett in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%)

Milchfett (Abbildung 22): Beim Zusatz von Milchfett ist bei allen Aromastoffen eine deutliche Abnahme in der Freisetzung zu erkennen. Nur beim cis-4-Heptenal ist bei der Zugabe von 6 g Milchfett eine erhöhte Freisetzung zu beobachten. Bei 3-Methylbutanal, 2,3-Pentadion und Phenylacetaldehyd ist kein Unterschied in der Freisetzung für die beiden Zugabemengen von 4 und 6 g Milchfett zu beobachten. Es ist somit eine Art Sättigungseffekt bei den malzig/buttrig und den honigartigen Noten feststellbar, so dass höhere Zugaben an Milchfett keinen weiteren Einfluss haben werden.

Im Folgenden erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der OBS-Probenahme in Form von gruppierten Balkendiagrammen. Hierbei werden die Änderungen der Aromastofffreisetzung relativ zu einem „schwarzen Kaffeegetränk“ (0 % Achse) angegeben. Es ist anzumerken, dass bei den nachstehenden Ergebnissen nur die bei 4 °C gelagerten Casein- und Molkenproteinpulvern als Zusatz im Kaffeegetränk dienten, da es der BFEL (Kiel) zeitlich leider nicht möglich war, auch das angereicherte Milchfett erneut zur Verfügung zu stellen. Die Lagerzeit der gekühlten Proteinpulver betrug ca. 10 Monate. In **Abbildung 23** bis **Abbildung 26** sind die Ergebnisse für je zwei Zugabemengen an Molkenproteinen und Caseinen dargestellt. Die Schwankungsbreiten dieser Messungen sind in **Tabelle 27** (Anhang 8.3.5) dargestellt.

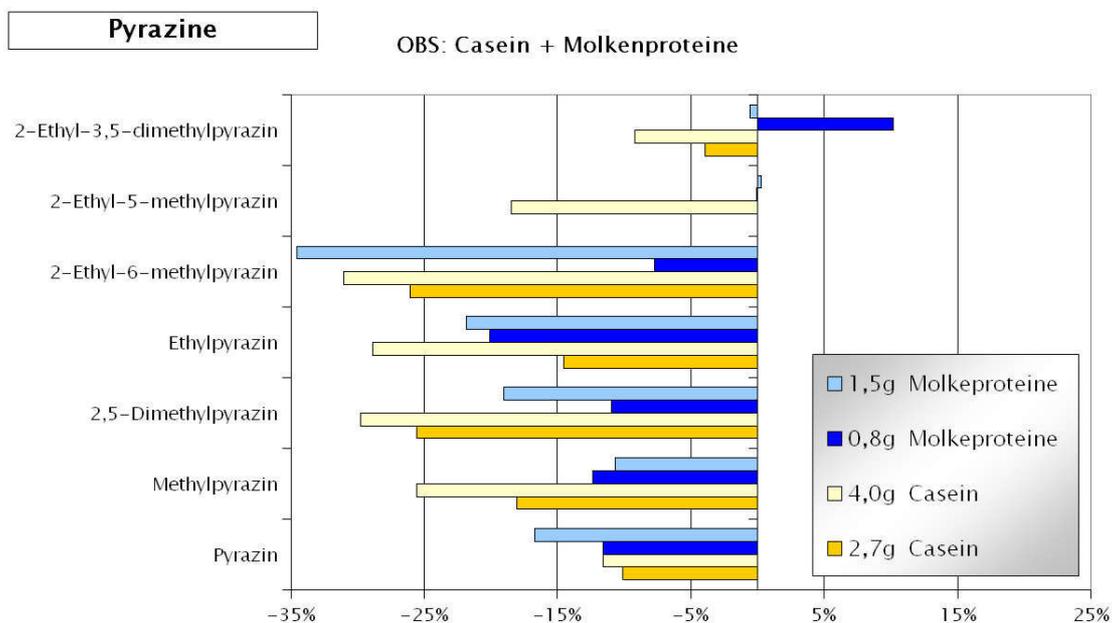


Abbildung 23: OBS – Pyrazine bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (0 %)

Allgemein (außer bei 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin) ist zu erkennen, dass das Kaffeearoma bei den Zugaben der Milchproteine (Molkenproteine und Caseine) eine Abschwächung der für Kaffee typischen erdig/röstigen Note erfährt (Abbildung 23).

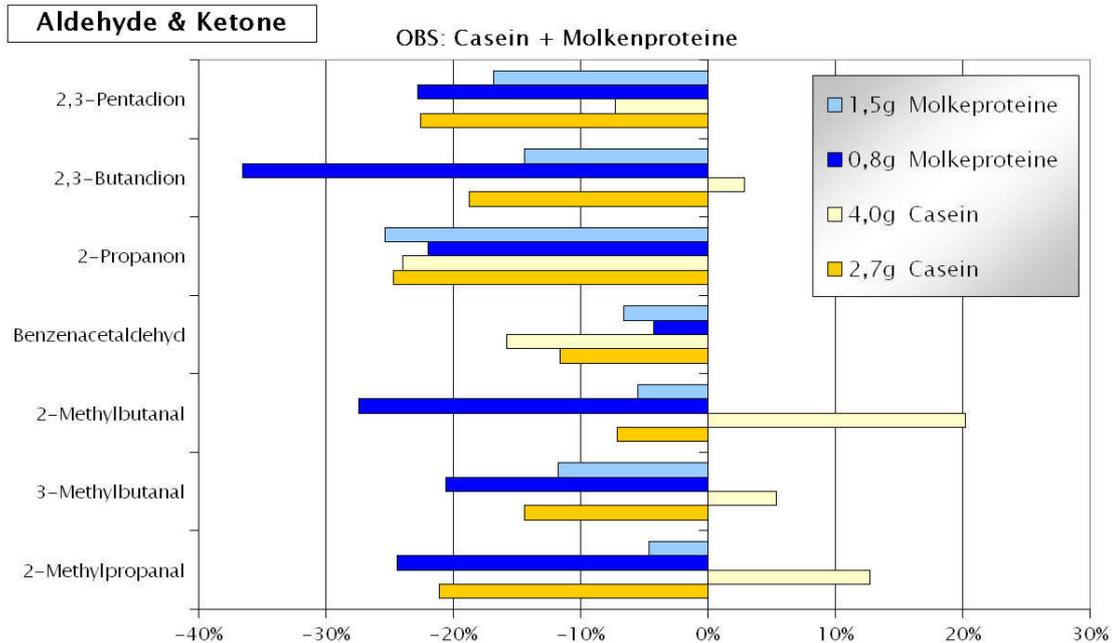


Abbildung 24: OBS - Aldehyde/Ketone bei Kaffegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffegetränk (0 %)

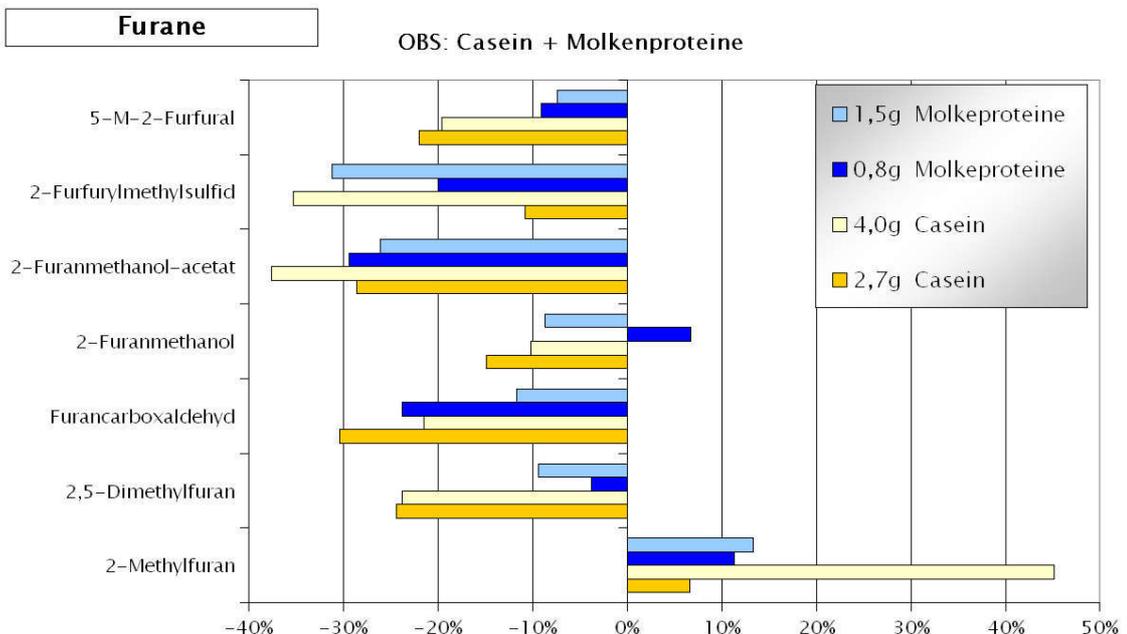


Abbildung 25: OBS - Furane bei Kaffegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffegetränk (0 %)

Bei den Aldehyden und Ketonen (**Abbildung 24**), welche dem Kaffeegetränk eine süßlich/buttrige bis malzige Note verleihen, ist generell eine Abnahme in der Freisetzung ersichtlich. Lediglich bei der höheren Zugabemenge an Caseinen (4 g) ist insbesondere bei den malzig/gärischen Aromastoffen (2- und 3-Methylbutanal und 2-Methylpropanal) eine geringe Zunahme zu verzeichnen.

Bei der Gruppe der Furane ist, wie bei den anderen Aromasubstanzen auch, eine Verminderung der Freisetzung durch die Milchproteine zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Freisetzung von 2-Methylfuran, welches sowohl bei den Molkenproteinen wie auch bei den Caseinen bei steigenden Zugabemengen verstärkt freigesetzt wird (**Abbildung 25**).

In **Abbildung 26** werden verschiedene aromaaktive Substanzen dargestellt. Es ist ersichtlich das Guajacol (2-Methoxyphenol) durch die Zugaben von Molkenproteinen eine verstärkte Freisetzung und durch die Zugaben von Caseinen eine Abschwächung in der Freisetzung widerfährt. Guajacol ist für einen rauchig/phenolischen Aromaeindruck mit verantwortlich. Das gegenteilige Bild ist bei 1-Methyl-1H-pyrrol ersichtlich, welches einen rauchig/verbrannten Aromaeindruck aufweist. Dimethyldisulfid (kohlig/stinkig) wird durch die Milchproteinzugaben deutlich reduziert freigesetzt.

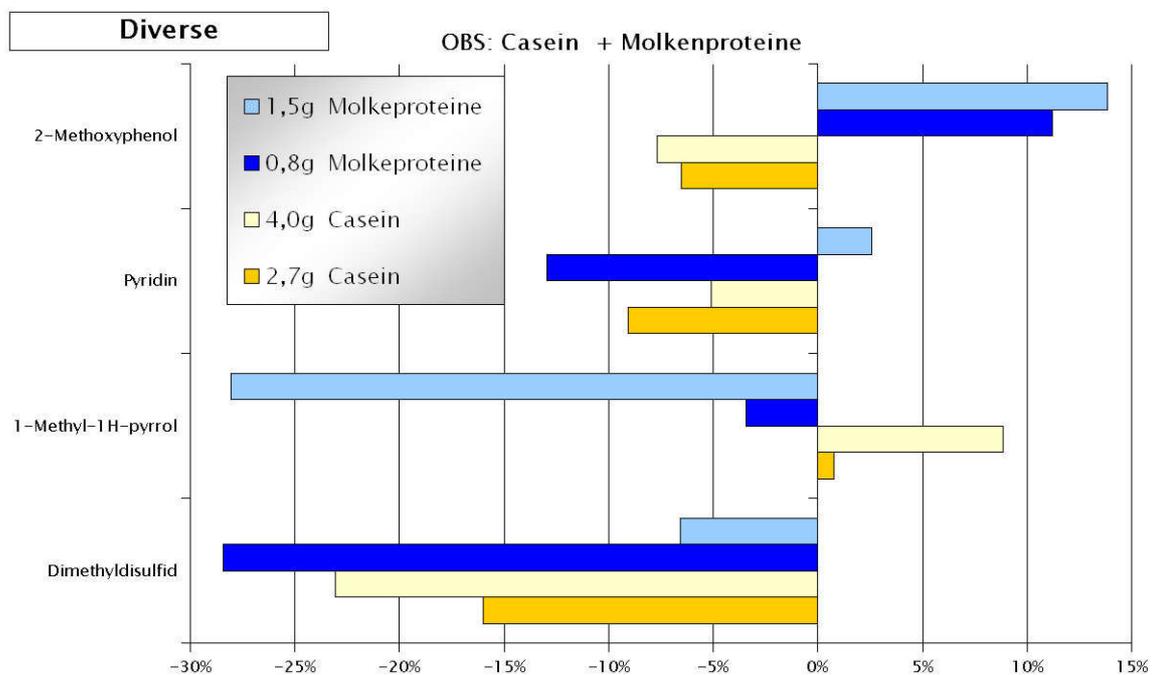


Abbildung 26: OBS – Diverse Substanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchproteinen in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (0 %)

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Pyrazine, Aldehyde, Ketone sowie Furane bei der retronasalen Untersuchung der Aromastofffreisetzung durch die Milchproteine im Vergleich zum schwarzen Kaffeegetränk in der Regel vermindert freigesetzt werden. Caseine zeigen zum Teil (z.B. bei den Aldehyden und Ketonen) bei den geringeren Zugabemengen von 2,7 g eine stärkere Retention als bei den 4,0 g Zugabe. Bei der größeren Zugabe ist bei einigen Aromastoffen sogar eine verstärkte Freisetzung gegenüber einem schwarzen Kaffeegetränk zu beobachten.

Allerdings ist bei den Aussagen zu berücksichtigen, dass durch die Methodik bedingte relativ große Schwankungsbreiten der Messwerte (Anhang 8.3.5: **Tabelle 27**) eine eindeutige Aussage nicht möglich machen. Die Ergebnisse sollten deshalb als Trend interpretiert werden.

4.2 Rekombinierte Milchproben und deren Einfluss auf die Aromafreisetzung von milchhaltigen Kaffeegetränken

4.2.1 Sensorik

4.2.1.1 Ergebnisse der Dreiecksprüfungen

Die Dreiecksprüfungen dienen der Klärung der Frage, ob zwischen den verschiedenen Rekombinaten sowie den Rekombinaten und einer Handelsmilch („milram pur“ – Fa. Nordmilch, Bremen) ein Unterschied im Aroma bei Kaffeegetränken feststellbar ist. Es wurden Zusatzmengen von 50 % (1:2, v:v) und 100 % (1:1, v:v) gewählt. Die Ergebnisse der Dreiecksprüfung werden in **Tabelle 21** gezeigt.

Die Ergebnisse der Dreiecksprüfungen zeigen, dass zwischen den Rekombinaten 1 und 2 kein signifikanter Unterschied besteht. Im Vergleich zu einer Handelsmilch waren erst bei einem Zusatz von 100 % (1:1, v:v) Unterschiede feststellbar.

Die Rekombinate 3 und 4 zeigen auch bei einem Zusatz von 100 % keinen Unterschied zu Rekombinat 1, welches in der Zusammensetzung einer handelsüblichen Vollmilch entspricht.

Tabelle 21: Ergebnisse der Dreiecksprüfungen – Vergleich von Kaffeegetränken mit unterschiedlichen Zusätzen von Milch-Rekombinaten und Handelsmilch

Vergleich	Zugabemenge 50 %	Zugabemenge 100 %
Rekombinat 1 – Handelsmilch	KEIN signifikanter Unterschied	SIGNIFIKANTER UNTERSCHIED (α : 0,05)
Rekombinat 1 – Rekombinat 2	KEIN signifikanter Unterschied	KEIN signifikanter Unterschied
Rekombinat 2 – Handelsmilch	–	SIGNIFIKANTER UNTERSCHIED (α : 0,05)
Rekombinat 1 – Rekombinat 3	–	KEIN signifikanter Unterschied
Rekombinat 1 – Rekombinat 4	–	KEIN signifikanter Unterschied

Da bei der Dreiecksprüfung nur bei einem Zusatz von 100 % ein Unterschied feststellbar ist, wurden die Intensitätsprüfungen bei den Rekombinaten mit einem Zusatz von 100 % (1:1, v:v) durchgeführt.

4.2.1.2 Ergebnisse der Profilprüfungen

Bei dem Vergleich der Rekombinate 1 und 2 mit Handelsmilch und „schwarzem Kaffee“ (Zugabe: Wasser) zeigt sich, dass bei Zugabe von unterschiedlichen Milchprodukten die Kaffeedeskriptoren „säuerlich“ bis „Kaffee“ im Geschmack und „Kaffee“ bis „aromatisch“ im Geruch nicht mehr so stark wahrgenommen wurden wie im „schwarzem Kaffee“. Im Gegensatz dazu sind die Milchdeskriptoren sowohl im Geschmack als auch im Geruch deutlich ausgeprägt (s. **Abbildung 27**). Die Rekombinate 1 und 2 unterscheiden sich in ihrem Einfluss nicht wesentlich. Rekombinat 1 zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Handelsmilch. Rekombinat 2, welches keine Milchsalze enthält, weicht insbesondere bei den Kaffeedeskriptoren von der Handelsmilch ab.

Bei der statistischen Auswertung der Daten ist bei jeder Zugabe für alle Deskriptoren (mit Ausnahme von „Karamell“ im Geruch beim Rekombinat 2 und von „säuerlich“ im Geruch bei der Vollmilch aus dem Handel) ein signifikanter, bis hoch signifikanter Unterschied zum schwarzen Kaffeegetränk festgestellt worden. Beim Vergleich der einzelnen Zugaben ist mit einer statistischen Sicherheit von 90 % ein Unterschied zwischen dem Rekombinat 1 und 2 bei „milchig“ im Geruch, „verbrannt“ und „milchig“ im Geschmack erkannt worden.

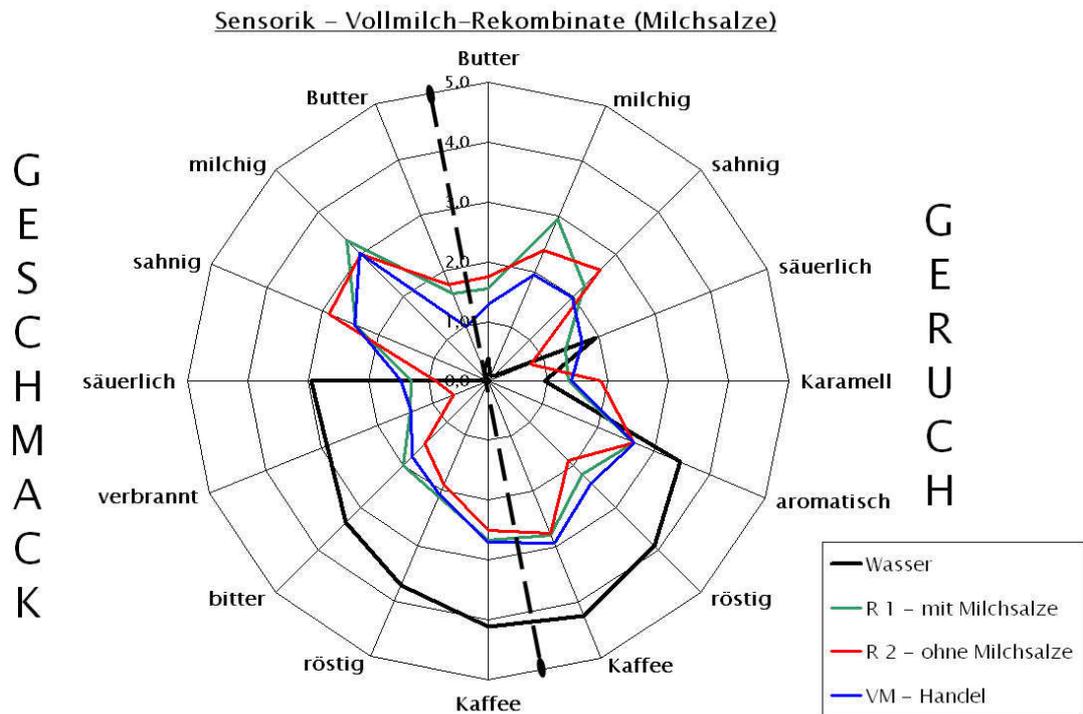


Abbildung 27: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Milch-Rekombinaten und Vollmilch (Handel)

Bei Zugabe der Rekombinate 1, 4 und 5 ist zu erkennen, dass die Rekombinate die Ausprägung der Kaffeedeskriptoren stark beeinflussen (s. **Abbildung 28**). Die Milchdeskriptoren wurden durch die Zugabe der Rekombinate ausgeprägt wahrgenommen. Die Rekombinate 4 und 5 unterscheiden sich von Rekombinat 1 vor allem in den Deskriptoren „säuerlich“ und „röstig“ im Geruch. Bei Zugabe von Rekombinat 4 und 5, die einen 1,5-fachen bis doppelten Caseingehalt aufweisen, wurde das Kaffeegetränk als weniger „röstig“ und „säuerlich“ empfunden. Ebenso verhielt es sich mit den Deskriptoren „verbrannt“ und „säuerlich“ im Geschmack. Der säurebindende Effekt des Caseins beim Geschmack, der bei der Sensorik der einzelnen Milchkomponenten-Zugaben schon aufgefallen war, wurde auch bei den caseinangereicherten Milch-

Rekombinaten festgestellt. Zwischen dem Rekombinat 1 und Rekombinat 4 mit einem Caseingehalt von 4,2 % ist der Deskriptor „röstig“ im Geruch signifikant unterschiedlich. Bei dem Vergleich Rekombinat 1 und Rekombinat 5 (5,6 % Casein) ist der Deskriptor „milchig“ im Geschmack signifikant und die Deskriptoren „säuerlich“ und „röstig“ im Geruch mit einer statistischen Sicherheit von 90 % unterschiedlich. Die erkennbaren Unterschiede zwischen Rekombinat 4 und 5 waren nicht signifikant.

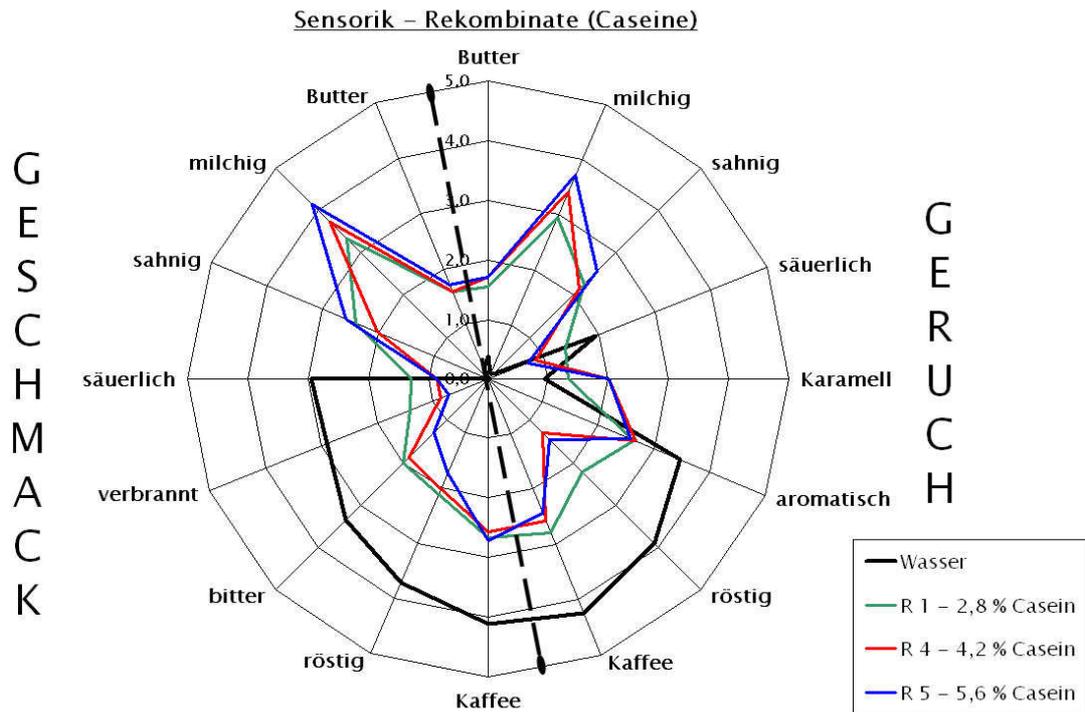
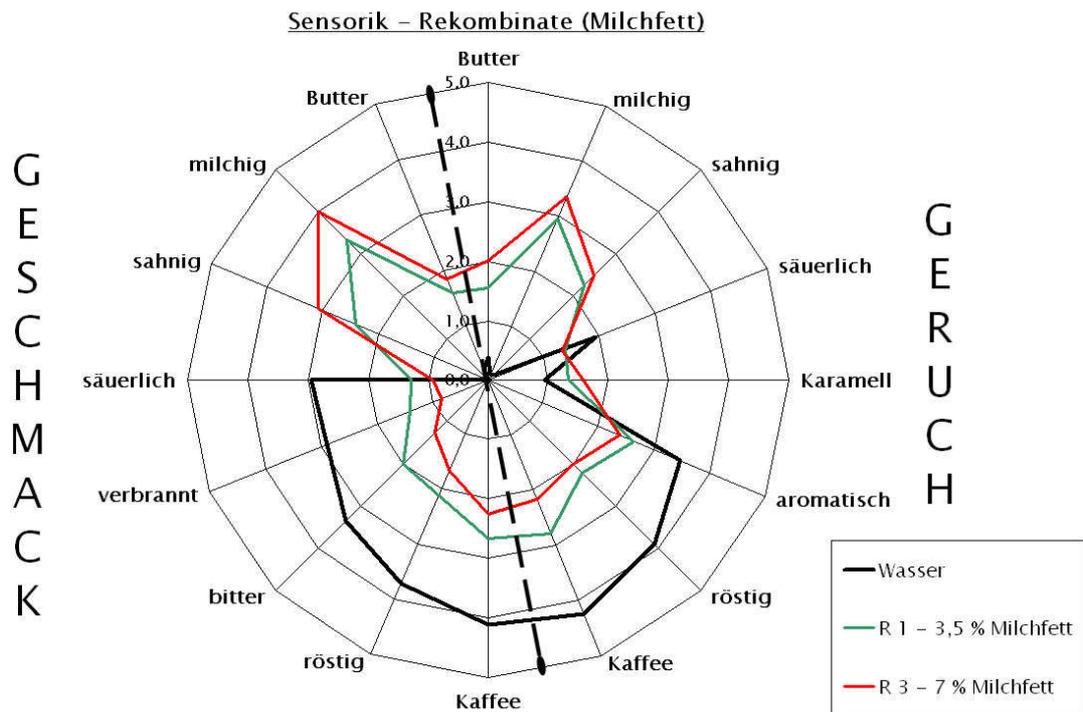


Abbildung 28: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Milch-Rekombinaten (Vollmilch und caseinangereicherte Milch (4,2 % bzw. 5,6 %))

Bei Zugabe der Rekombinate 1 und 3 sind die Milchdeskriptoren deutlich ausgeprägt (s. **Abbildung 29**). Die Kaffeedeskriptoren nehmen sowohl im Geschmack als auch im Geruch ab. Die Rekombinate unterscheiden sich in ihrer gesamten Auswirkung nicht eindeutig voneinander.

Bei der Zugabe des Rekombinats 1 ist aber zu erkennen, dass die Kaffeedeskriptoren noch deutlicher ausgeprägt sind als bei der Zugabe des Rekombinats 3. Rekombinat 3 hat somit einen größeren Einfluss auf die Kaffeedeskriptoren. Die Unterschiede zum schwarzen Kaffeegetränk und dem Rekombinat mit einem Fettgehalt von 7 % (R 3) sind alle sehr hoch signifikant, mit Ausnahme für den säuerlichen Geruch. Zwischen dem Vollmilch-Rekombinat

(R 1) und Rekombinat 3 wurde für die Deskriptoren „bitter“ und „milchig“ im Geschmack ein signifikanter Unterschied festgestellt.



4.2.2 Untersuchung mittels OBS/GC-MSD

Bei der Untersuchung der Rekombinate befand sich die Methodik des „Oral Breath Samplings“ noch im Versuchsstadium und es sind nur wenig Messungen, mit relativ großen Schwankungsbreiten durchgeführt worden. Insbesondere aus diesem Grund, aber auch aufgrund der gegebenen physiologischen Einflüsse bei den Probanden (s. Methodenentwicklung Seite 48), sind die Resultate nur als Trend zu interpretieren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 30 in einem Balkendiagramm relativ zu einem schwarzen Kaffeegetränk dargestellt.

Bei den meisten Aromastoffen ist bei Zugabe der Rekombinate eine Abnahme der Aromafreisetzung zu beobachten, wobei das Rekombinat 1 den größten retardierenden Einfluss zeigte. Eine Ausnahme hiervon ist bei 2,3-Butadion erkennbar, bei dem sich die Aromafreisetzung sogar erhöhte. Deutlich ist, dass Rekombinat 3, welches den höchsten Fettgehalt aufwies, häufig den geringsten retardierenden Einfluss auf die Aromafreisetzung hatte.

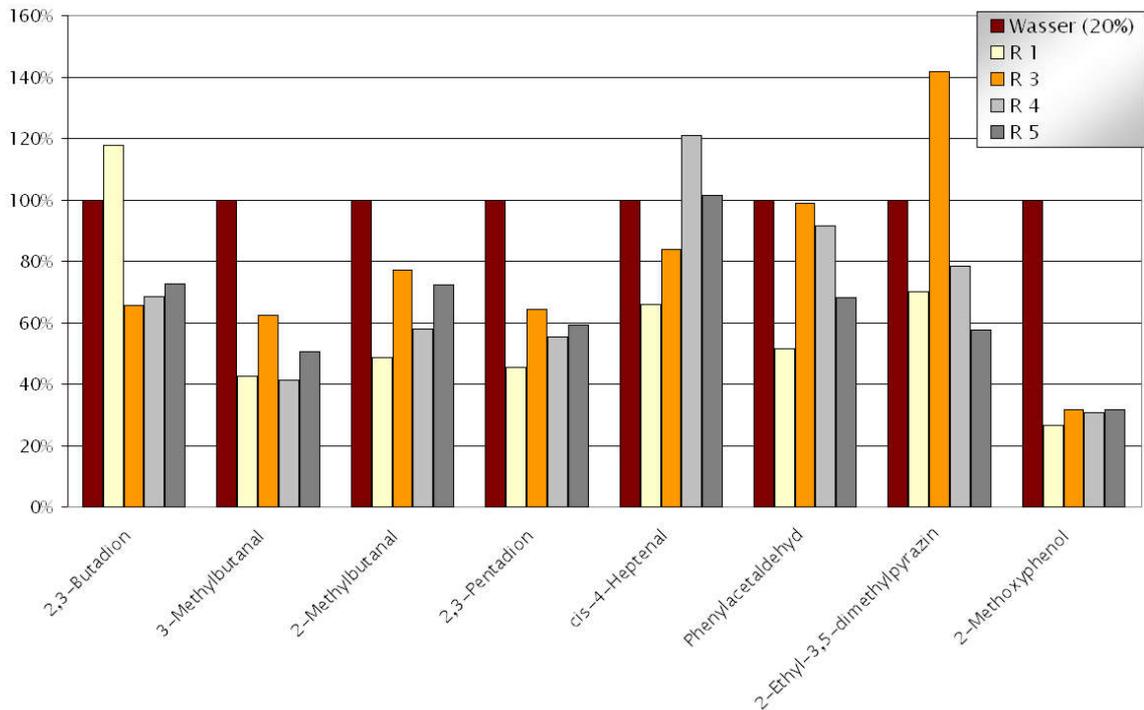


Abbildung 30: OBS/ GC-MSD – Leitsubstanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von Milchkombinaten in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk (100%)

Die Freisetzung des 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazins wird bei der Zugabe des Rekombinats 3 sogar auf 140 % erhöht. Eine erhöhte Aromafreisetzung zeigt sich auch bei cis-4-Heptenal bei Zugabe des Rekombinats 4, das einen Caseingehalt von 4,2 g aufweist. Auffällig ist auch, dass mit steigendem Caseingehalt bei den Rekombinaten 3 bis 5 von 2,8 g auf 5,6 g die Retention von Phenylacetaldehyd und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin zunimmt.

4.3 Variation der Homogenisierung und deren Einfluss auf die Aromawahrnehmung von milchhaltigen Kaffeegetränken

4.3.1 Sensorik

4.3.1.1 Ergebnisse der Dreiecksprüfungen

Bei den ersten sensorischen Untersuchungen mit einer doppelt homogenisierten fettarmen Milch konnte das Panel einen signifikanten Unterschied zwischen der doppelt und einfach homogenisierten fettarmen Milch feststellen. Bei zwei Dreiecksprüfungen zwischen Vollmilch und Variante 1 wurde kein Unterschied festgestellt. Es wurde jedoch von mehreren Prüfern das

Kaffeegetränk mit dem Zusatz von Variante 1 als „fischig“, „bitter“, „nach Erbrochenem“, „schweißig“ sowie „säuerlich“ bezeichnet. Bei Variante 2 konnte das Panel einen deutlichen Unterschied zur Vollmilch feststellen. Es wurde aber ebenfalls von mehreren Personen ein „Off-flavor“ mit den Beschreibungen „ranzig“, „herb“, „fremd“ und „stechend“ festgestellt.

Tabelle 22: Dreiecksprüfungen – Vergleich von Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchproben der Homogenisierungsversuche

VERGLEICH	ERGEBNIS
fettarme Milch – Variante 1	SIGNIFIKANTER Unterschied ($\alpha = 0,05$)
Vollmilch – Variante 1	KEIN signifikanter Unterschied
Vollmilch – Variante 2	HOCHSIGNIFIKANTER Unterschied ($\alpha = 0,01$)
Vollmilch – Variante 3	SIGNIFIKANTER Unterschied ($\alpha = 0,05$)
Vollmilch – Variante 4	HOCHSIGNIFIKANTER Unterschied ($\alpha = 0,01$)
Vollmilch – Variante 5	KEIN signifikanter Unterschied
Vollmilch – Variante 6	SIGNIFIKANTER Unterschied ($\alpha = 0,05$)
Variante 3 – Variante 4	KEIN signifikanter Unterschied

Im Vergleich der Varianten 3 und 4 zu einer Vollmilch hat das Panel einen signifikanten bzw. einen hochsignifikanten Unterschied festgestellt. Ein Vergleich dieser beiden Varianten, dessen Unterschied der

Homogenisierungsdruck ist (250/50 bar und 200/50 bar), zeigte keinen signifikanten Unterschied.

Das Panel konnte die Variante 5 von Vollmilch nicht signifikant unterscheiden, jedoch erkannte es den Unterschied zwischen Variante 6 (erhöhter Caseingehalt) und Vollmilch.

4.3.1.2 Ergebnisse der Profilprüfungen

Aufgrund der von den Prüfpersonen festgestellten geschmacklichen und geruchlichen Abweichungen der Varianten 1 und 2 wird auf eine Präsentation der Profilprüfungen zu diesen Varianten verzichtet.

In **Abbildung 31** bis **Abbildung 34** werden die Aromaprofile der Kaffeegetränke mit Zugaben der doppelt homogenisierten fettarmen Milchvarianten und Vollmilch sowie einem schwarzen Kaffeegetränk dargestellt.

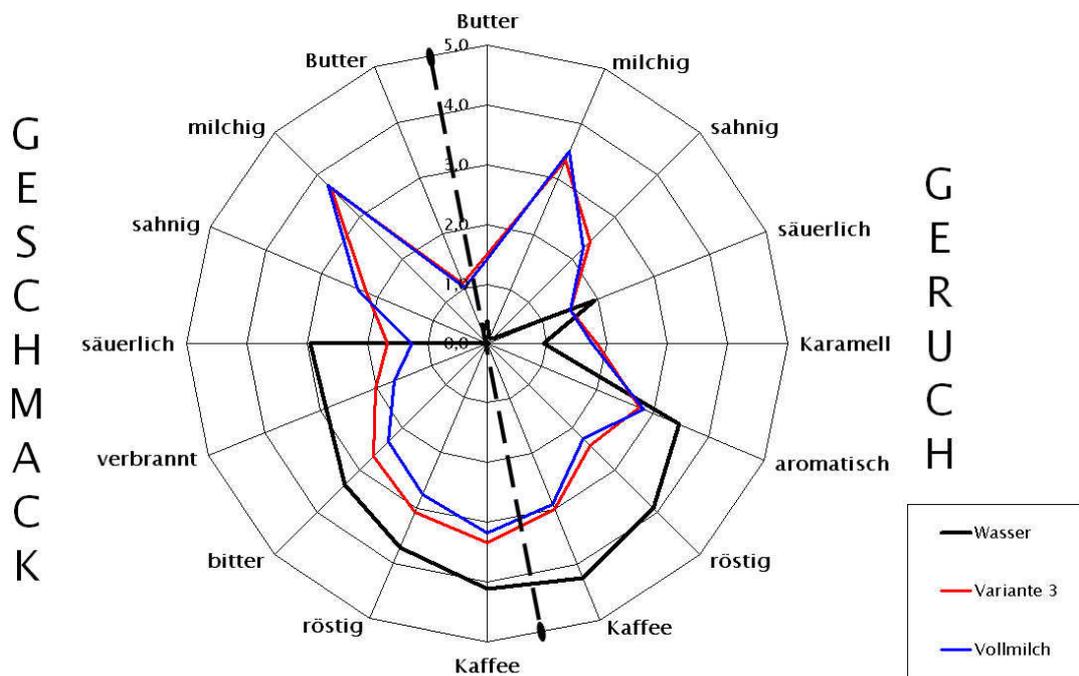


Abbildung 31: Aromaprofile - Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 3

Bei den Zusätzen an Variante 3 und an Vollmilch liegt der Unterschied hauptsächlich bei den Geschmacksdeskriptoren „säuerlich“, „verbrannt“, „bitter“, „röstig“ und „Kaffee“. Diese sind bei der doppelt homogenisierten Milch etwas stärker ausgeprägt.

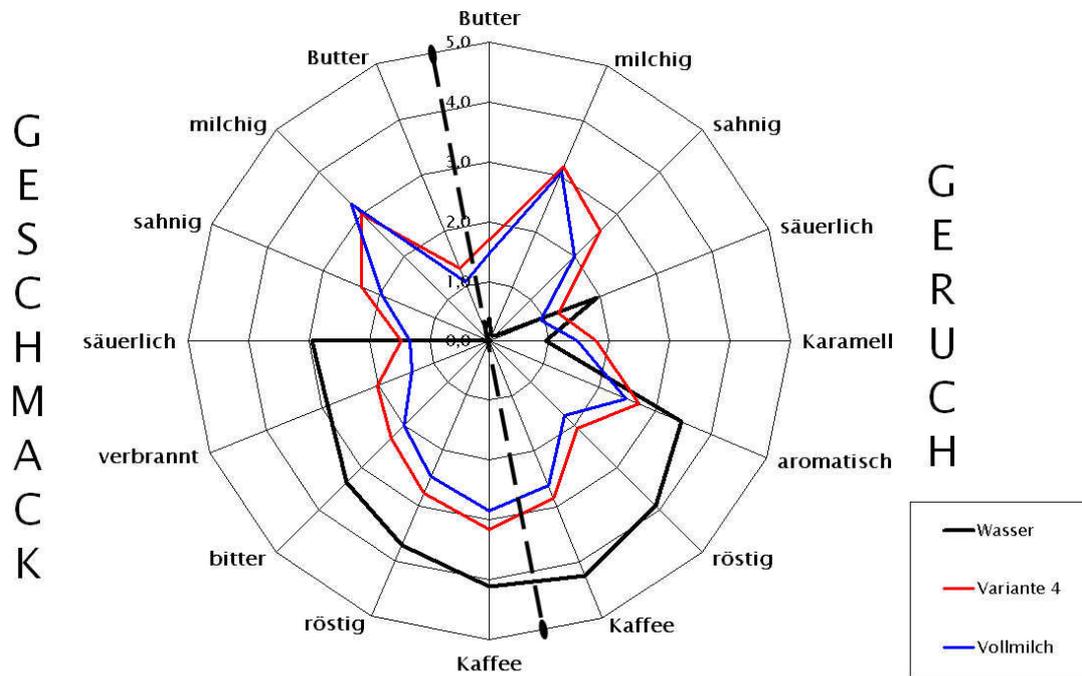


Abbildung 32: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 4

Bei den milchtypischen Deskriptoren und im Geruchsbereich ist kaum eine Abweichung feststellbar. Statistisch konnte somit auch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Variante 4 zeigt nicht nur in den Kaffee- sondern auch in den Milchdeskriptoren einen Unterschied zur Vollmilch. Die doppelt homogenisierte fettarme Milch wird in diesem Fall von den Prüfern mit „sahniger“ bewertet. Im Bereich der Kaffeedeskriptoren ist bei einem Zusatz an Vollmilch ein größerer Einfluss festgestellt worden. Mittels einer einfachen Varianzanalyse (Oneway-ANOVA) wurde ein signifikanter Unterschied bei den Deskriptoren „sahnig“ (Geruch und Geschmack) und „milchig“ im Geschmack festgestellt.

Die sensorische Untersuchung beim Vergleich eines Vollmilchzusatzes und eines Zusatzes der Variante 5 zum Kaffeegetränk ergab, dass die Kaffeedeskriptoren im Geschmack durch die Vollmilch weniger beeinflusst werden als durch einen Zusatz der Variante 5. Im Geruch zeigt sich durch die Variante 5 eine stärkere Abschwächung bei den Deskriptoren „Kaffee“ und „röstig“. Die Vollmilch zeigt eine stärkere Ausprägung der Deskriptoren „sahnig“ und „milchig“ (Geruch). Die Unterschiede sind nicht signifikant.

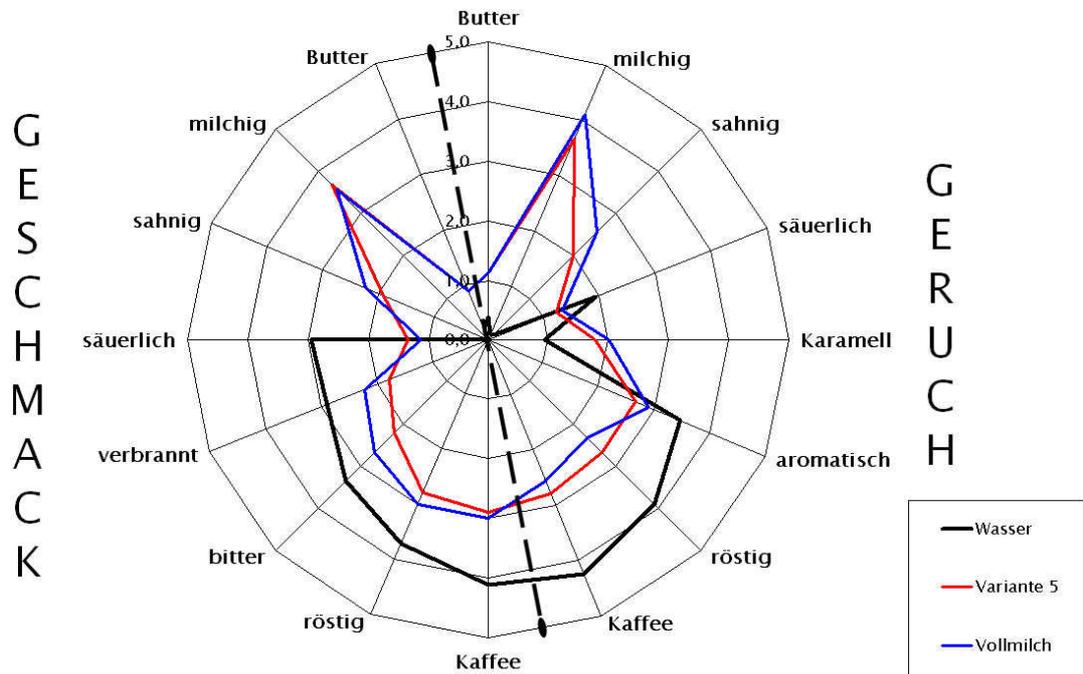


Abbildung 33: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 5

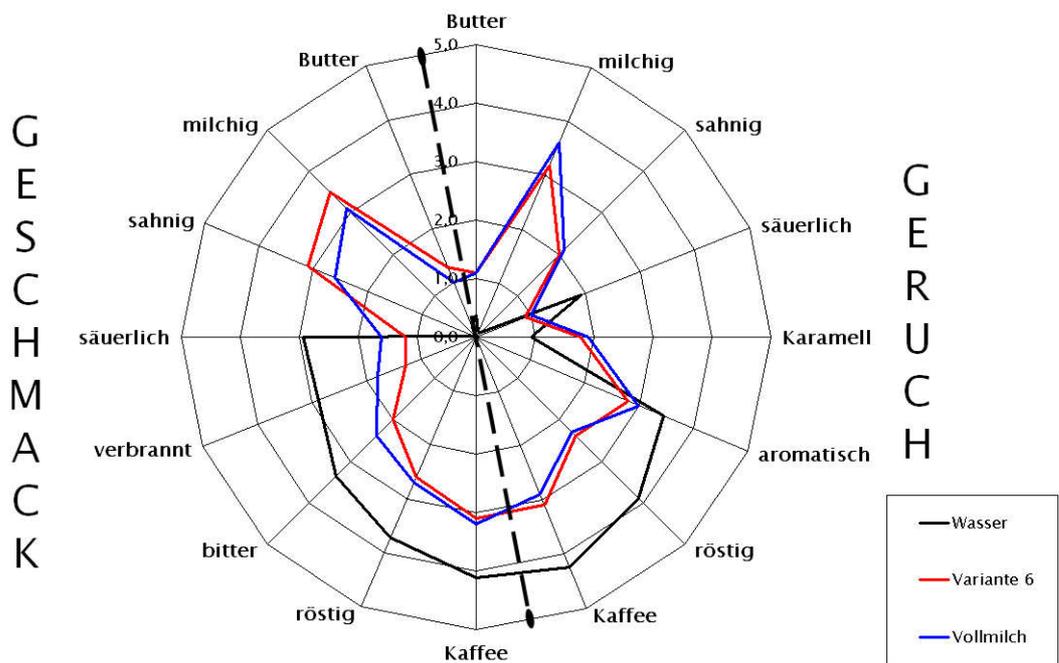


Abbildung 34: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben von Vollmilch und Variante 6 (mit Casein angereichert (4,2 %))

Der Geschmack des Kaffeegetränks mit Variante 6 wird als „sahniger“, „milchiger“, weniger „sauer“, „bitter“ und „verbrannt“ wahrgenommen. Im Geruch ist Variante 6 der Vollmilch sehr ähnlich von den Prüfern beurteilt worden. Auch bei dieser Prüfung wurde durch die Erhöhung des Caseinanteils eine Abschwächung der sauren Geschmacksnote im Kaffeegetränk festgestellt. Als signifikant wurden die Unterschiede bei dem Deskriptor „milchig“ im Geruch und Geschmack sowie im Deskriptor „sahnig“ im Geschmack festgestellt.

4.3.2 Untersuchungen mittels OBS

Die Darstellung der Ergebnisse der OBS-Probenahmen (**Abbildung 35 bis Abbildung 38**) bei Kaffeegetränken mit Zusätzen von verschiedenen bearbeiteten fettarmen Milchproben erfolgt auch in Form von Balkendiagrammen. Hierbei werden allerdings die Änderungen der Aromastofffreisetzung relativ zu einem „Kaffeegetränk mit einem Zusatz von fettarmer Milch“ (0 % Achse) angegeben.

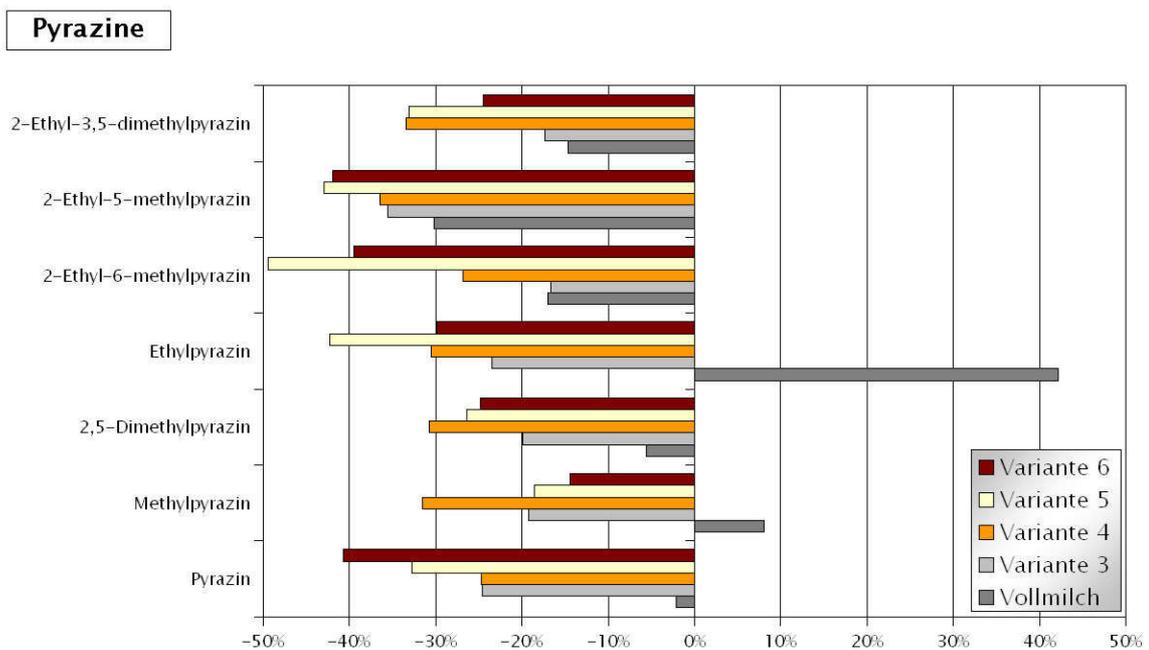


Abbildung 35: OBS – Pyrazine bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)

Bei den Untersuchungen der retronasalen Aromawahrnehmung der Milchprodukte lag die Standardabweichung für die leichter flüchtigen Aromastoffe bei durchschnittlich 15 bis 40 % und für die schwerer flüchtigen Verbindungen bei 10 bis 20 %. Die größere Schwankungsbreite für die leichter

flüchtigen Verbindungen bei den OBS-Messungen kann darauf zurückzuführen sein, dass diese bei der Probenahme durch die Atmung der Probanden leichter beeinflusst werden als die schwerer flüchtigen Verbindungen.

Bei der Zugabe der unterschiedlich homogenisierten fettarmen Milchproben ist in Abbildung 35 deren Einfluss auf verschiedene Pyrazine dargestellt. Es ist ersichtlich, dass durch die Varianten bei der retronasalen Aromafreisetzung eine Abschwächung dieser Substanzen auf bis zu 50 % bezogen auf einen Zusatz von einfach homogenisierter fettarmer Milch bewirkt wurde. Insgesamt wird demnach das erdig/röstige Aroma durch die veränderten Homogenisierungsbedingungen der Milch stärker reduziert. Im Mittel liegt die Abschwächung zwischen 20 und 25 %. Zum Vergleich wurde auch ein Kaffeegetränk mit Vollmilchzusatz (einfach homogenisiert) untersucht, wobei ebenfalls bei der Mehrzahl der Pyrazine eine retardierte Aromafreisetzung feststellbar ist. Diese ist insbesondere bei 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-5-methylpyrazin und 2-Ethyl-6-methylpyrazin mit der Freisetzung der fettarmen Milchvariante 3 vergleichbar. Eine Ausnahme bilden Methyl- und Ethylpyrazin, welche bei der Vollmilchzugabe zum Kaffeegetränk im Vergleich zu der einfach homogenisierten fettarmen Milch eine verstärkte Freisetzung erfahren.

Die Freisetzung der Aldehyde und Ketone (Abbildung 36) ist im Gegensatz zu den Pyrazinen durch die Varianten nicht einheitlich vermindert, sondern sie sind zum Teil durch die Zugaben sogar vermehrt freigesetzt worden.

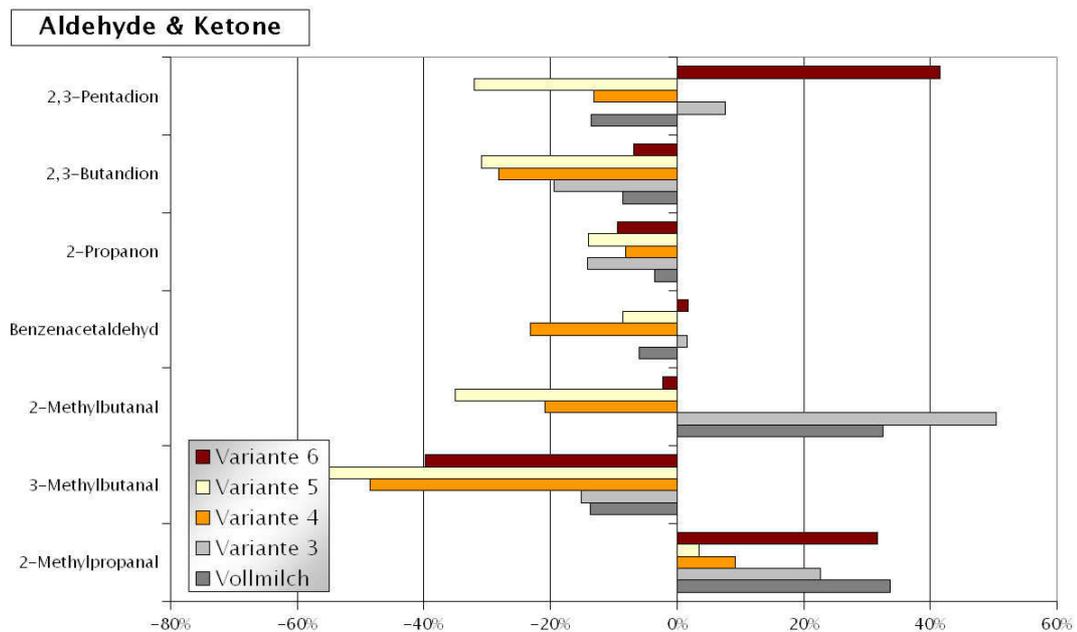


Abbildung 36: OBS - Aldehyde und Ketone bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)

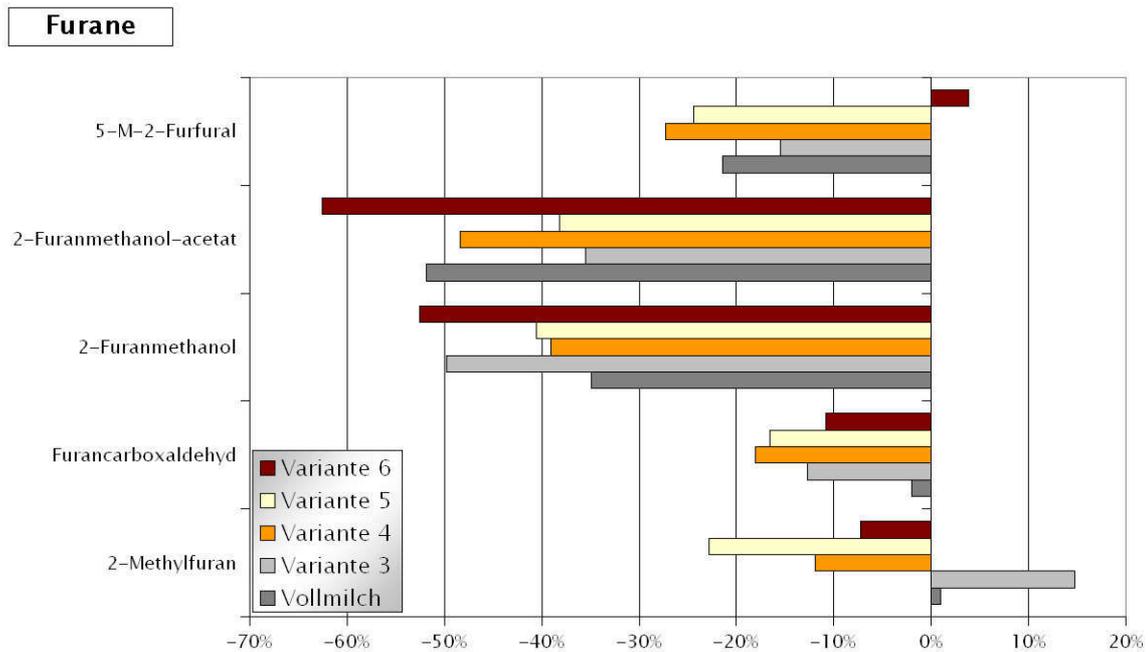


Abbildung 37: OBS - Furane bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)

Insbesondere ist die Freisetzung von 2-Methylpropanal zu beachten, welche durch alle Zugaben eine verstärkte retronasale Aromafreisetzung erfährt, so dass eine fruchtig/malzige Note resultiert. 2,3-Pentadion, mit einem buttrigen Aroma, wird durch die Zugaben von Variante 6 und 3 stärker freigesetzt. Durch die Zugaben von Variante 3 sowie der einfach homogenisierten Vollmilch zum Kaffeegetränk wird 2-Methylbutanal mit einem malzigen Aroma verstärkt freigesetzt. Durch die Zugaben der Variante 4 und 5 werden viele Aromastoffe dieser Gruppe vermindert freigesetzt, so dass eine technologische Behandlung, wie sie für diese Variante angewendet wurde, ausdrücklich zu einer Verminderung der süßlich/malzigen Note im Kaffeegetränk um bis zu 20–30 % führt.

Bei den Furanen (**Abbildung 37**) ist im Allgemeinen eine Verminderung durch die Zugaben der Milchvarianten und der Vollmilch zu beobachten. Die Minderung liegt bei ungefähr 30% gegenüber der einfach homogenisierten fettarmen Milch. Nur 2-Methylfuran wird durch die Zugabe von Variante 3 (wie bei der Vollmilch) und 5-Methyl-2-Furfural durch die Zugabe von Variante 6 vermehrt freigesetzt. Dieser Effekt ist jedoch nicht ausgeprägt, so dass der verbrannte/karamell- und kaffeeartige Aromaeindruck insgesamt vermindert wahrgenommen wurde.

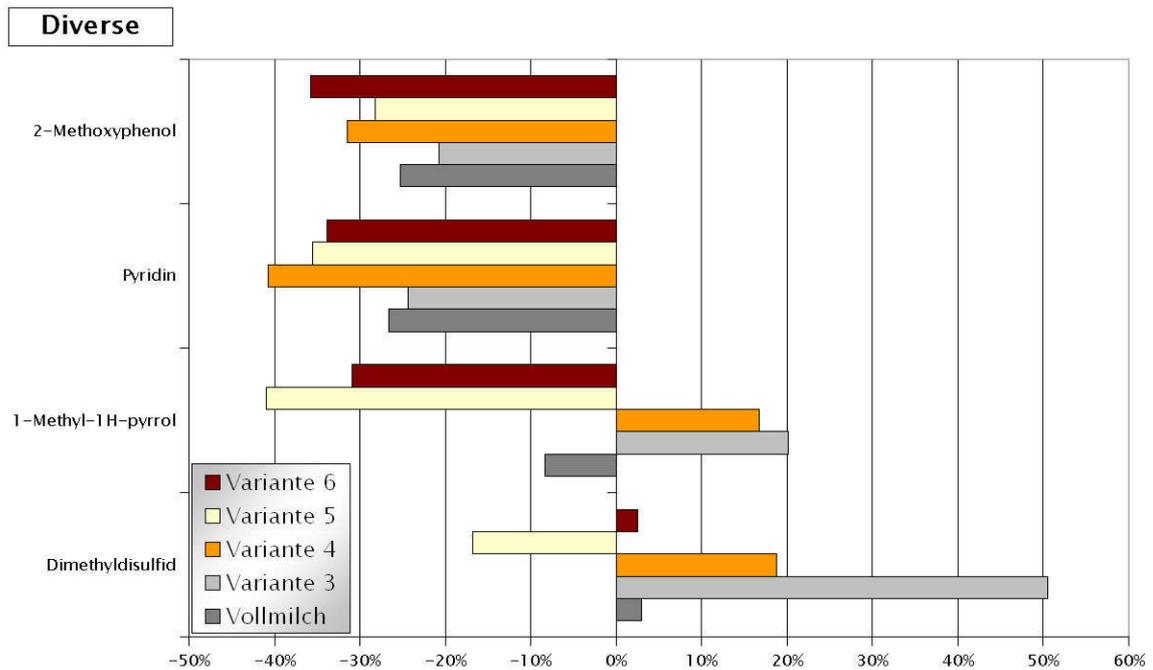


Abbildung 38: OBS – Diverse Verbindungen bei Zugaben von fettarmen Milchvarianten und Vollmilch in Relation zu einem fettarmen milchhaltigen Kaffeegetränk (0 %)

Guajacol (2-Methoxyphenol) und Pyridin werden durch alle untersuchten Milch-Varianten um bis zu 40 % vermindert freigesetzt (**Abbildung 38**). Die Varianten 5 und 6 bewirkten bei 1-Methyl-1H-pyrrol (rauchig/verbrannt) eine Minderung um 30 - 40 %, während die Zugaben der Varianten 3 und 4 für eine verstärkte Freisetzung (bis 20%) sorgten. Das kohlartige Aroma durch Dimethyldisulfid wurde durch alle Varianten, ausgenommen Variante 5, verstärkt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei der OBS die Aldehyde und Ketone am schwächsten durch die Varianten beeinflusst werden und nur wenig zurückgehalten werden. Ansonsten erfolgt durch die fettarmen Milch-Varianten im Allgemeinen eine stärkere Retention der Aromastoffe. Die Aromastofffreisetzung ist bei einer Zugabe von Variante 3 und 4 gegenüber einem Wasserzusatz erniedrigt (ohne Abbildung). Dies ist auch ansatzweise bei einem Vergleich mit einem Vollmilchzusatz zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Freisetzung von Dimethyldisulfid bei einem Zusatz von Variante 3. Es ist bei den Varianten 5 und 6 eine Abnahme in der Aromastofffreisetzung gegenüber der Vollmilch zu erkennen.

Variante 6 zeigt im Vergleich zu Variante 5 bei den leichterflüchtigen Verbindungen eine leichte Erhöhung der Aromastofffreisetzung und bei den schwerflüchtigeren zeigt sich hingegen eine schwache Abnahme.

Ein Vergleich der Varianten 3, 4 und 5 zeigt, dass die Aromafreisetzung der verschiedenen Milchproben in einem Kaffeegetränk ähnlich ist. Variante 4 und 5 bewirken eine etwas geringere Freisetzung als Variante 3.

Bei der statistischen Analyse der Messdaten wurden kaum signifikante Unterschiede zwischen der Variante 3 und einer Vollmilch festgestellt. Nur die Freisetzungen von 2,3-Butandion, Pyrazin, Methylpyrazin, Ethylpyrazin und Furanmethanol sind signifikant unterschiedlich. Die Varianten 4, 5 und 6 zeigen bei zahlreichen Substanzen einen signifikanten Unterschied oder zumindest einen Unterschied mit einer statistischen Sicherheit von über 90 %.

4.4 Einfluss der Milcherhitzung auf das Aroma von milchhaltigen Kaffeegetränken

4.4.1 Sensorik

Für die abschließend drei verschieden thermisch behandelten fettarmen Milchprodukte werden in den folgenden Diagrammen die Abkürzungen **P**-Pasteurisiert, **UHT**-Ultrahocherhitzt und **S**-Sterilisiert verwendet.

Ergebnisse der Profilprüfungen

Im Vergleich der Zusätze an pasteurisierter und UHT- Milch (**Abbildung 39**) ist im Bereich der Geruchseindrücke „Butter“, „aromatisch“ und „Kaffee“ und im Bereich der Geschmackseindrücke „bitter“, „verbrannt“, „sahnig“, „milchig“ und „Butter“ ein Unterschied zu erkennen. Statistisch konnte jedoch keine Signifikanz erzielt werden.

Es zeigt sich bei den Zugaben von UHT- und sterilisierter Milch kaum ein Unterschied (**Abbildung 40**). Nur der Bereich „röstig“ und „Kaffee“ im Geschmack sind deutlich unterschiedlich. Der Unterschied beim „röstig“ im Geschmack ist mit 90 % abgesichert.

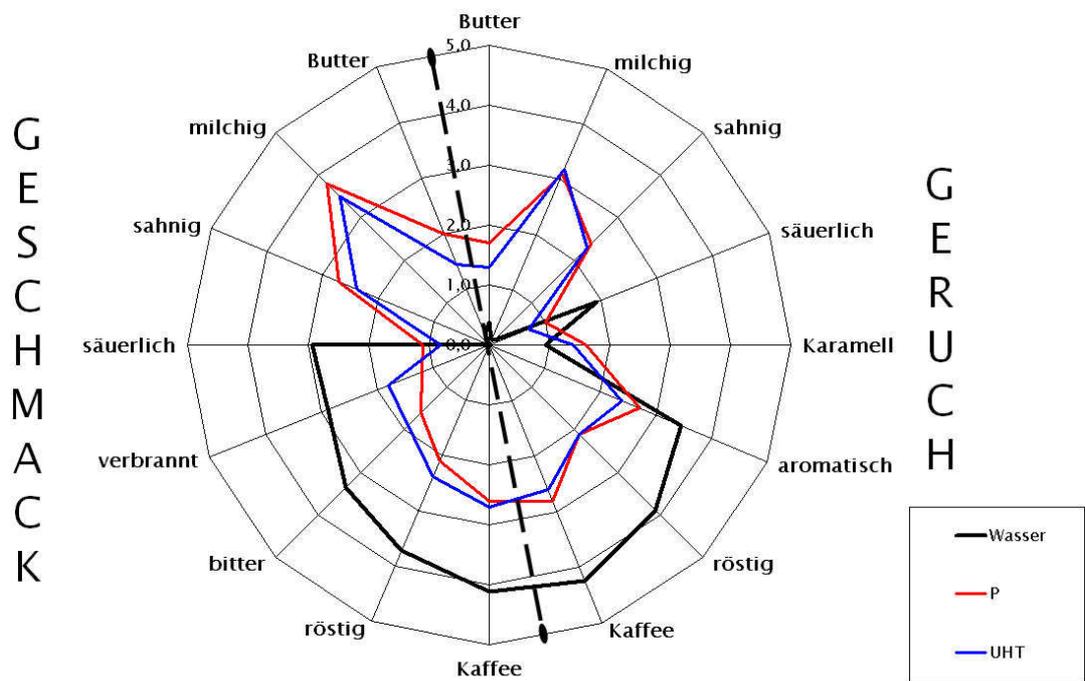


Abbildung 39: Aromaprofile - Kaffeegetränke mit Zugaben unterschiedlich erhitzter fettarmen Milchproben - Vergleich Pasteurisierung (P) und Ultrahoherhitzung (UHT).

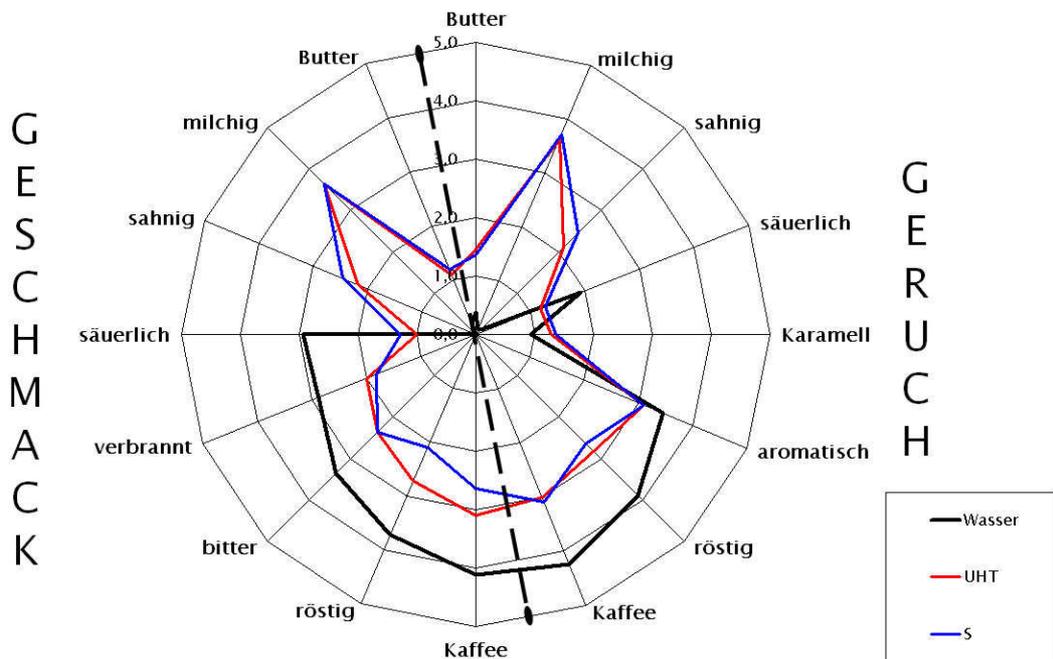


Abbildung 40: Aromaprofile - Kaffeegetränke mit Zugaben unterschiedlich erhitzter fettarmen Milchproben - Vergleich Sterilisierung (S) und Ultrahoherhitzung (UHT)

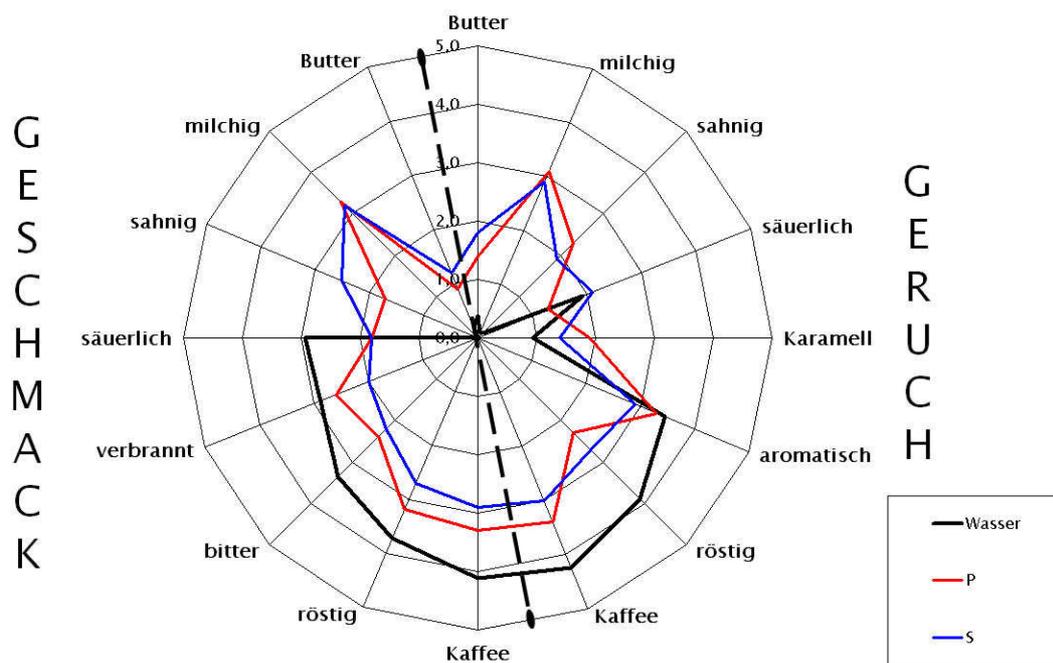


Abbildung 41: Aromaprofile – Kaffeegetränke mit Zugaben unterschiedlich erhitzter fettarmen Milchproben – Vergleich Pasteurisierung (P) und Sterilisierung (S)

In **Abbildung 41** erfolgt der Vergleich zwischen den Zusätzen von sterilisierter und pasteurisierter Milch. Es ist ein deutlicher Unterschied bei nahezu allen Deskriptoren zwischen diesen beiden Zusätzen zu erkennen. Allerdings waren diese nur bei den Deskriptoren „sahnig“ im Geruch und Geschmack signifikant. Mit einer statistischen Sicherheit von 10 % war auch der Unterschied „Butter“ im Geruch unterschiedlich. Die anderen Unterschiede konnten aufgrund von großen Schwankungen bei der Bewertung durch das Panel statistisch nicht abgesichert werden.

4.4.2 Untersuchungen mittels OBS/GC-MSD

In den folgenden Diagrammen werden die Aromafreisetzungen verschiedener Substanzklassen bei Zugaben von fettarmen Milchprodukten, die unterschiedlich Wärmebehandelt wurden, gezeigt. Als Vergleich diente ein schwarzes Kaffeegetränk ohne Zugabe. In **Abbildung 42** wird die Freisetzung der Pyrazine, welche in der Regel einen erdig/röstigen bzw. gemüseartigen (z.B. Paprika) Aromaeindruck aufweisen, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nur bei 2-Ethyl-5-pyrazin und 2-Ethyl-6-pyrazin bei allen Milchzugaben eine Verminderung in der Freisetzung zu verzeichnen ist. Insbesondere ist bei der Zugabe der thermisch am stärksten beanspruchten Milch, der Sterilmilch, eine Verstärkung

in der Freisetzung, mit Ausnahme für 2-Ethyl-5-methylpyrazin und Methylpyrazin, ersichtlich.

Die UHT-Milch zeigt bei allen Aromastoffen dieser Gruppe eine deutliche Abnahme, die beim Ethylpyrazin bis zu 45 % beträgt. Erstaunlich ist, dass die pasteurisierte Milch bei 2,5-Dimethylpyrazin, Methylpyrazin und Pyrazin zu einer verstärkten Freisetzung führt, also tendenziell eine Ähnlichkeit mit der Sterilmilchzugabe aufweist.

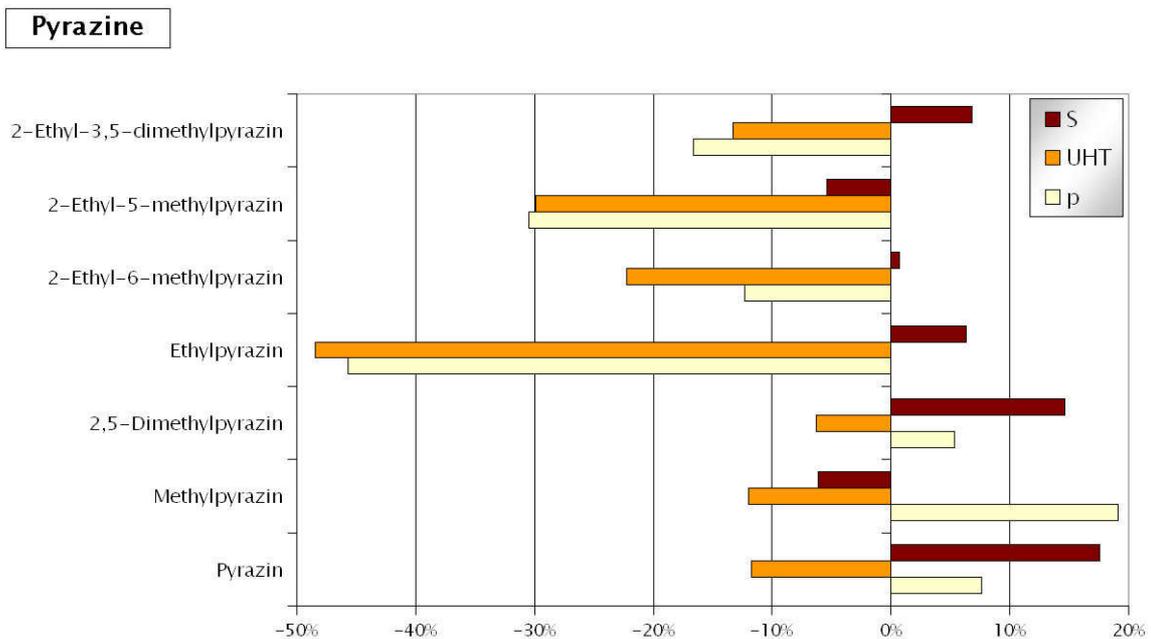


Abbildung 42: OBS - Pyrazine bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahoherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %)

Bei den Aldehyden und Ketonen (**Abbildung 43**) werden 2,3-Pentadion (buttrig), Benzenacetaldehyd (honigartig) und 3-Methylbutanal (gärig, malzig) durch den Zusatz aller Milchproben in Relation zum schwarzen Kaffeegetränk vermindert freigesetzt. Den größten Effekt zeigt hier die Sterilmilch, welche zum Teil eine verstärkte Freisetzung von bis zu 52 % bewirkt. Insbesondere wird der gärig/malzige Aromaeindruck durch eine verstärkte Freisetzung von 2- und 3-Methylbutanal erhöht.

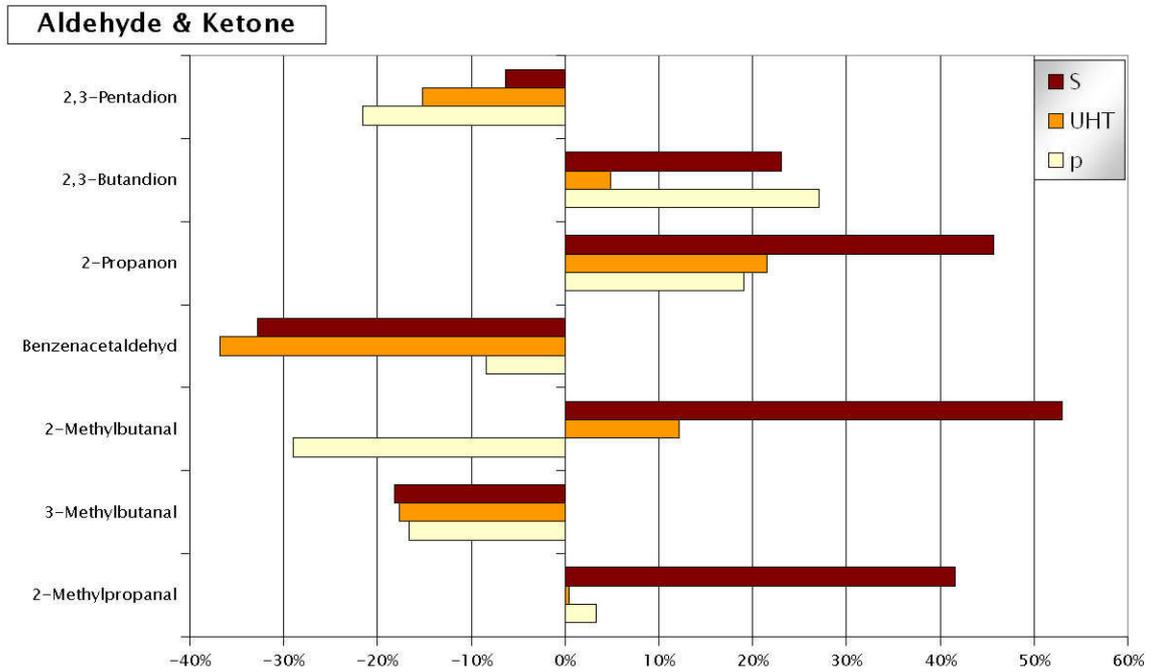


Abbildung 43: OBS – Aldehyde und Ketone bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahoherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %)

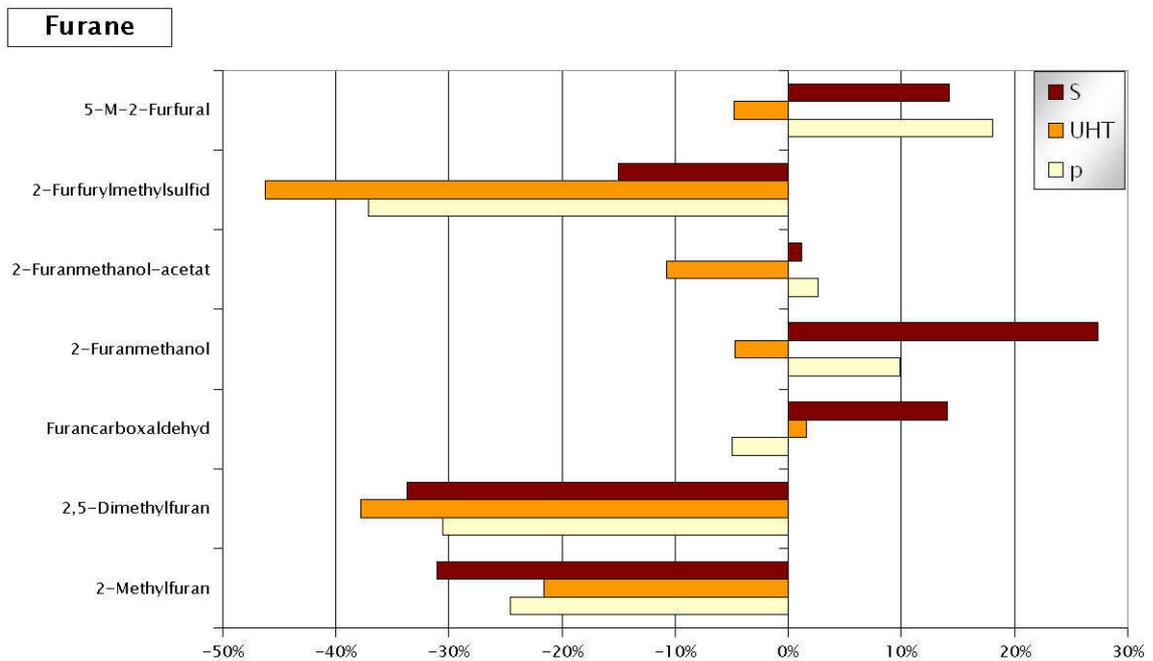


Abbildung 44: OBS – Furane bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahoherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %)

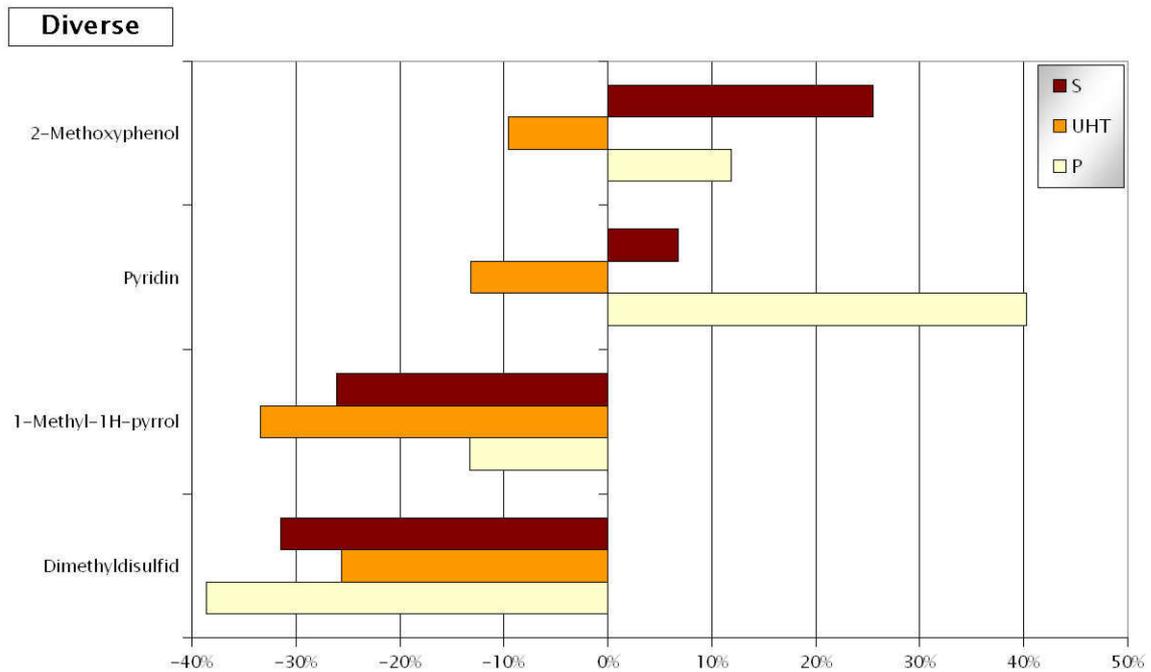


Abbildung 45: OBS - Diverse Substanzen bei Kaffeegetränken mit Zugaben von fettarmen Milchprodukten (pasteurisiert, ultrahocherhitzt und sterilisiert; bei 250/50 bar homogenisiert) in Relation zu einem verdünnten schwarzen Kaffeegetränk (0 %)

Die Aromafreisetzung der Furane (**Abbildung 44**), welche in der Regel ein verbranntes/kaffeeartiges Aroma aufweisen, wird besonders durch die Zugabe von UHT-Milch vermindert. Durch Zugaben von Sterilmilch und zum geringeren Teil auch bei der Zugabe von pasteurisierter Milch kommt es zu einer leicht verstärkten Freisetzung dieser Substanzen. Ausnahmen sind in diesem Fall die Freisetzungen von 2-Furfurylmethylsulfid, 2,5-Dimethylfuran und 2-Methylfuran, die durch alle untersuchten Milchproben dieser Versuchsreihe eine Verminderung erfuhren.

Aus **Abbildung 45** ist ersichtlich, dass der phenolisch/rauchige (2-Methoxyphenol), fischig (Pyridin), rauchig/verbrannte (1-Methyl-1H-pyrrol) sowie kohlartige (DMDS) Eindruck des Kaffeegetränkes durch einen Zusatz von UHT-behandelter Milch abnimmt. Ein Zusatz von ausschließlich pasteurisierter fettarmer Milch und Sterilmilch führt bei 2-Methoxyphenol und Pyridin zu einer verstärkten Freisetzung.

Bei der Zusammenfassung der Ergebnissen des Oral Breath Samplings dieser Versuchsreihe mit den unterschiedlich en Wärmebehandlungen ist tendenziell zu erkennen, dass sich die Aldehyde und Ketone (s. **Abbildung 43**) sowie die Furane (s. **Abbildung 44**) bei Ihrer Freisetzung analog zu den Probenahmen mittels SHS (Parat-Wilhelms, 2006) verhalten haben. Es ist auch hier bei den Zusätzen mit der ultrahoherhitzten fettarmen Milch, eine Abweichung von der erwarteten Aromafreisetzung im Vergleich der Erhitzungsverfahren zu erkennen.

Im Gegensatz zur SHS werden bei der OBS allerdings durch den Zusatz von UHT-Milch eine Vielzahl der untersuchten Aromastoffe (außer einigen Aldehyden und Ketonen) vermindert und durch die Steril-Milch (mit Ausnahme von Benzenacetaldehyd (**Abbildung 43**); 2-Methylfuran und 2,5-Dimethylfuran (**Abbildung 44**); 1Methyl-1H-pyrrol und Dimethyldisulfid (**Abbildung 45**)) verstärkt freigesetzt.

5 Diskussion

5.1 Sensorische Untersuchungen

Um den Einfluss der verschiedenen Milchzusätze auf die Aromawahrnehmung nicht nur apparativ zu erfassen, wurden die Untersuchungen mit sensorischen Methoden erweitert. Durch die Einführung sensorischer Methoden ist es möglich, die Ergebnisse auf ein verständliches produktbezogenes Niveau zu übertragen. Sensorische Analysen wurden längst für Untersuchungen der Kaffeealterung (Holscher, 1991), zur Bestimmung potenter Aromastoffe („character impact compounds“) im Kaffeegetränk eingesetzt (Mayer et al., 2000) und die Gruppe von Meatzu charakterisierte mittels sensorischer Methoden das Aroma von Espresso-Kaffee (Meatzu et al., 2001). Um den Einfluss verschiedener Milchzusätze auf die Aromafreisetzung im Kaffeegetränk zu untersuchen, wurde bereits von Bücking die Dreiecksprüfung kombiniert mit der Intensitätsprüfung angewandt (Bücking, 1999; Bücking und Steinhart, 2002). Im Unterschied zu der vorliegenden Arbeit wurden allerdings nur kommerzielle Milchproben aus dem Handel verwendet.

Bei den sensorischen Untersuchungen wurden die Proben in verdeckelten Gefäßen dargereicht, damit die Prüfer nicht durch visuelle Eindrücke in ihrem Urteil beeinflusst werden konnten. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden auch unverschlossene Becher verwendet. Die Ergebnisse sind bei Parat-Wilhelms (2006) zusammengefasst. Vorangegangene Untersuchungen mit unverdeckelten Gefäßen sind mit den Ergebnissen der geschlossenen Gefäße prinzipiell vergleichbar. Allerdings ist aus den Ergebnissen ersichtlich, dass die optische Wahrnehmung einen großen Einfluss auf die Milchdeskriptoren hatte. Nachdem das Kaffeegetränk von den Prüfern nur noch geruchlich und geschmacklich wahrgenommen wurde, indem verschlossene Gefäße verwendet wurden, ist der Bereich der Milchdeskriptoren in den Diagrammen nicht mehr ganz so stark ausgeprägt. Allerdings sind auch andere Einflüsse durch das geschlossene System verständlich, da sich hier im Kopfraum ein statisches Gleichgewicht einstellt und so der erste Eindruck intensiver wahrgenommen werden kann als bei der dynamischen Variante im offenen System, welches aber eher dem normalen Kaffeeverzehr entspricht. Gleichwohl haben die im geschlossenen System erhaltenen Daten eine bessere Aussagekraft über die Aromaeinflüsse der einzelnen Milchzusätze, da der wichtige visuelle Faktor ausgeschlossen wird.

5.1.1 Dreiecksprüfung

Die Aufgabenstellung an das Panel war, die geruchlich und geschmacklich abweichende Probe zu ermitteln. Da diese Methode eine „Forced Choice“-Technik beinhaltet, bei der der Proband bei Nicht-Wahrnehmung eines Unterschiedes gezwungen ist, sich für eine Probe zu entscheiden, wurden die Proben randomisiert im lateinischen Quadrat aufgestellt; d.h., die Position der einzelnen Proben ist bei der Darreichung an die Prüfer unterschiedlich (AAB, ABA, BAA, BBA, BAB, etc.). Dadurch wird verhindert, dass die Probanden durch Zufall die gleiche Probe wählen, da es bekannt ist, dass sich unentschlossene Prüfer, die einen Unterschied nicht wahrnehmen konnten, häufig für die Probe entscheiden, die sich links außen befindet (Busch-Stockfisch, 2002).

Die Bevorzugung eines bestimmten Kaffeegetränkes und deren Begründung (erweiterte Dreiecksprüfung) dienten in dieser Arbeit nicht Zielen der Marktforschung, da die Anzahl der Prüfer eines „analytischen“ Panels für gesicherte Aussagen diesbezüglich nicht ausreichend sein kann. Dazu sind nur groß angelegte, repräsentative Verbraucherbefragungen geeignet, die aufgrund der relativ geringen Milchmengen, die von der BFEL zur Verfügung gestellt werden konnten sowie der großen Anzahl an verschiedenen Proben im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Diese Angaben dienten auch nicht der Zuordnung der Prüfer zu einer bestimmten Gruppe (Heidema und de Jong, 1998), sondern sollten vielmehr die Aussagen der Intensitätsprüfung bezüglich des Aromaprofils ergänzen.

5.1.2 Intensitätsprüfung

Die Auswahl der Deskriptoren bei der Intensitätsprüfung erfolgte nach den Erfahrungen von Bücking (1999). Dessen umfangreiche Anzahl an Deskriptoren wurde innerhalb einer Schulung dem Panel vorgestellt. Dazu wurde ein schwarzes Kaffeegetränk verkostet. Im Laufe dieser Schulung wurde die Anzahl der Deskriptoren reduziert, da einige dieser für das Panel nicht eindeutig erkennbar waren.

Durch die Verwendung einer diskreten Skala (Ordinalskala: 0 bis 5) anstelle einer Intervallskala (Abmessung in Zentimetern) kommt es zu relativ hohen Standardabweichungen. Zur Überprüfung des Panels wurde regelmäßig schwarzer Kaffee bei der Intensitätsprüfung mitverkostet. Anhand der statistischen Auswertung dieser Daten ließ sich ablesen, ob das Panel

reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Kleinere Änderungen in der Beurteilung des schwarzen Kaffeegetränkes mussten allerdings toleriert werden, da während den Dauer des Projektes verschiedene Kaffeechargen zur Verfügung standen. Die Berechnungen der signifikanten Unterschiede wurden mit dem Statistikprogramm SPSS durchgeführt (Einfache Varianzanalyse – Oneway ANOVA, Student–Newman–Keuls–Prozedur, Turkey–B–Test und der Scheffé–Prozedur).

Beim Vergleich der Ergebnisse der Dreiecks- und der Intensitätsprüfungen ist es vorgekommen, dass bei den Dreiecksprüfungen signifikante Unterschiede festgestellt wurden, aber in den Profilen kein deutlicher Unterschied erkennbar war (z.B. bei den Rekombinat–Untersuchungen und den ersten beiden Varianten der Homogenisierungsversuche: →„Off–Flavor“). Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Einengung der Anzahl der Deskriptoren für die Profilprüfung nicht die Gesamtheit aller Aspekte berücksichtigt werden kann. Unterschiede können beispielsweise auch durch die Textur hervorgerufen werden.

5.1.3 Einfluss der Milchzusätze auf die sensorische Aromawahrnehmung von Kaffeegetränken

5.1.3.1 Milchkomponenten (Caseine, Molkenproteine und Milchfett)

Bei den Einzelkomponentenuntersuchungen zeigten die Proteine in der Sensorik einen deutlichen Einfluss auf die Aromastoffe, insbesondere im Bereich der Kaffeedeskriptoren. Dies kann auf Protein–Aromastoff–Wechselwirkungen zurückzuführen sein. In Anwesenheit von Proteinen kommt es zu einer Reduktion der Freisetzung an Aromastoffen, da sie die Möglichkeit haben, kovalente und reversible Wasserstoffbrückenbindungen mit den Proteinen einzugehen (Leland, 1997).

Kinsella (1990) gab an, dass Proteine verschiedene Bindungen, je nach ihrer Größe, Struktur und Oberfläche mit Aldehyden und Ketonen eingehen können. So zeigen Proteine eine große Kapazität, Aromastoffe zu binden. Dabei kommt es darauf an, welche Struktur ein Protein besitzt.

Die hier zum einen betrachteten Molkenproteine sind im Gegensatz zum Casein einfach gebaute Proteine; sie bestehen aus β -Lactoglobulinen und α -Lactalbuminen. Das Casein besteht aus drei Hauptfraktionen: α_s -Caseine, β -Caseine und χ -Caseine, welche in der Milch Micellen bilden. Daraus lässt sich ableiten, dass Caseine aufgrund ihrer Struktur und Oberfläche in der Lage sind, mehr Aromastoffe zu binden.

Bei den sensorischen Profilen ist zu beobachten, dass die Molkenproteine bei höheren Zugabemengen im Kaffeegetränk eine Art Sättigungs-Effekt zeigen. Beim Caseinzusatz ist insbesondere der säurebindende Einfluss im Geschmack auffällig. Caseine sind in der Lage, die Säuren des Kaffeegetränkes abzapuffern, welches auch durch pH-Wert-Messungen bestätigt werden konnte (s. Anhang 8.2.2). Dieses Phänomen wurde schon bei der Untersuchung der Aromafreisetzung im Modellsystem aus wässrigen Caseinlösungen sensorisch-apparativ beobachtet (Fischer und Widder, 1997). Bemerkenswert ist allerdings, dass dieser Effekt auch sensorisch von den Prüfern deutlich wahrgenommen wird.

Erwartungsgemäß trug das Milchfett zum Milchkaffee Aroma erheblich bei, da es zum einen als Aromaträger schon ein Eigenaroma besitzt und zum anderen als Lösungsmittel für hydrophobe Aromastoffe dienen kann (Leland, 1997). Insbesondere die Milchdeskriptoren sind bei diesen Versuchen höher bewertet worden, welches speziell auf eine textuelle Veränderungen im Kaffeegetränk zurückzuführen sein könnte. Die Kaffeedeskriptoren rücken durch die Milchfettzugabe weiter in den Hintergrund, da insbesondere die unpolaren Aromastoffe, die für das typische Kaffee Aroma verantwortlich sind, an das Fett gebunden werden. Allgemein äußert sich der Einfluss von Fett durch polare bzw. hydrophobe Wechselwirkungen (de Roos, 1997). So werden lipophile (unpolare) Aromakomponenten in Fett oder fetthaltigen Produkten an die Fettmoleküle durch reversible Van-der-Waalskräfte gebunden (Plug und Haring, 1993). Viele der wichtigen Aromakomponenten sind hydrophob und lösen sich dadurch nur sehr schlecht im wasserreichen Kaffeegetränk. Dadurch ist ihr Dampfdruck hoch und die Gleichgewichtsverteilung zwischen den Phasen verschiebt sich zu Gunsten der Luft. Bei Zusatz von Milchfett oder fetthaltigen Milchprodukten ist es den unpolaren Aromastoffen möglich, sich nicht nur zwischen Wasser- und Luftmatrix zu verteilen, sondern auch in die unpolare Fettphase zu diffundieren.

5.1.3.2 Milchrekombinate

Es wurde in der Dreiecksprüfung sowohl zwischen dem Rekombinat 1 (Vollmilch) und dem Rekombinat 2 (ohne Milchsäure) und der Handelsmilch im Kaffeegetränk erst bei einem Zusatz von 100 %, also der gleichen Menge Milch wie Kaffee, ein signifikanter Unterschied festgestellt. Das zeigt, dass die rekombinierte Milch bei dieser Zugabemenge in einem Kaffeegetränk weder geschmacklich noch geruchlich einer Vollmilch entspricht, wie sie im Handel erhältlich ist. Bei organoleptischen Vortests wurde die rekombinierte Milch ohne

Kaffee als aromatisch eher „flach“ eingestuft. Da die rekombinierte Milch an der BFEL (Kiel) aus den zuvor gewonnenen Milchbestandteilen, die zum Teil thermisch behandelt wurden, hergestellt wurde, ist ein Aromaverlust in der Milch denkbar. Die mit dem Laserbeugungsspektrophotometer (Coulter LS 230, Fa. Beckman-Coulter, Krefeld) an der BFEL (Kiel) gemessenen volumenbezogenen Partikelgrößenverteilungen der Milchfettfögelchen stimmten dagegen bei den Rekombinaten und der Handelsmilch gut überein (Anhang 8.1.2). Die mittleren volumenbezogenen Durchmesser $d[4,3]$ lagen im Bereich von 0,6 μm und repräsentieren weitgehend nur die Fettkögelgrößen. Bei den Rekombinaten mit einem Caseinanteil von 4,2 bzw. 5,6 % resultierte eine zunehmend bimodale Verteilungskurve mit einem zweiten Maximum etwas oberhalb von 0,1 μm . Dieses Maximum entspricht vermutlich dem mittleren Caseinmicelldurchmesser (Hoffmann et al., 2004). Entsprechend verringerte sich der $d[4,3]$, bei dem sich also der steigende Micellenanteil in der Milch bemerkbar machte.

Bei der Untersuchung des Aromas von Parmesankäse wurde festgestellt, dass sich die Konzentration von hydrophoben Aromastoffen im Kopfraum über einer wässrigen Lösung bei einem Zusatz von Salzlösungen erhöhte (Lee et al., 2003). Dieses Verhalten wurde auch schon früher beobachtet und als „Aussalzeffekt“ bezeichnet. Die bei der Intensitätsprüfung der Rekombinate mit und ohne Milchsalze beobachteten Unterschiede in der Aromawahrnehmung können auf diesen Effekt zurückgeführt werden.

Der signifikante Unterschied, der in der Dreiecksprüfung zwischen dem Rekombinat mit Milchsalzen und der Vollmilch aus dem Handel festgestellt wurde, konnte in der Profilprüfung nicht auf einzelne Deskriptoren festgelegt werden. Es wurde vielmehr erkannt, dass dieses Rekombinat im Profil der Handelsmilch ähnelte.

Bei den caseinangereicherten Rekombinaten könnte die geringere Wahrnehmung des röstigen Geruchs im Aromaprofil, wie schon angesprochen, auf die von Fischer und Widder (1997) festgestellten Protein-Aromastoff-Wechselwirkungen beruhen. Dabei ist zu beachten, dass die Auswirkungen des Caseins hier größer sind als bei den Versuchen mit reinen Casein-Zusätzen, da zum einen die absoluten Caseinmengen in den Rekombinaten den höchsten Zusatz an Casein bei den Modelluntersuchungen mit den Einzelkomponenten übertreffen und zum anderen synergistische und antagonistische Effekte mit den anderen Milchinhaltstoffen denkbar sind. Allerdings konnte der puffernde

Charakter des Caseins auch beim Zusatz der Rekombinate mit erhöhtem Caseingehalt beobachtet werden.

Zurückführend auf die bessere Löslichkeit der unpolaren Aromastoffe im Milchfett beeinflusste, wie erwartet und bei dem Einfluss der Milchfettzugaben bereits betrachtet, das Rekombinat mit dem erhöhten Fettgehalt von 7 % das Aromaprofil des Kaffees stärker als das Rekombinat mit einem Fettgehalt von 3,5 %. Dabei ist aber nicht zu erkennen, ob wirklich in erster Linie der Zusatz an Fett eine Rolle spielt oder ob nicht vielmehr die größere Fettkugeloberfläche mit ihrer sekundären Proteinmembran für die verringerte Wahrnehmung der Aromastoffe verantwortlich ist, so dass die Retention eher auf Protein-Aromastoff-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Dieser Aspekt wird im Diskussionsabschnitt zu den apparativen Untersuchungen (Variation der Homogenisierung) ausführlicher diskutiert.

5.1.3.3 Variation der Homogenisierung

Die ersten Varianten der doppelt homogenisierten Milch wurden zunächst in einer Dreiecksprüfung mit einer einfach homogenisierten fettarmen Milch verglichen; hierbei wurde ein signifikanter Unterschied erhalten. Allerdings ist dieser Unterschied insbesondere durch ein „Off-flavor“ aufgefallen. Das von den Prüfern festgestellte „Off-flavor“ bei der Verwendung der Varianten 1 und 2 ist vermutlich auf die Herstellung bzw. technologische Bearbeitung der Milch zurückzuführen. Aufgrund der Herstellungsprozedur, welche die BFEL (Kiel) für die doppelte Homogenisierung angewandt hat, ist es denkbar, dass durch die „Wartezeit“ nach der Homogenisierung eine enzymatische Zersetzung des Milchfettes durch eine milcheigene Lipase (Lipoproteinlipase) stattgefunden hat und sich freie Fettsäuren gebildet haben. Die erhöhte Konzentration an freien Fettsäuren in den Varianten 1 und 2 konnte durch eigene Messungen sowie anhand von Untersuchungen an der BFEL (Kiel) bestätigt werden. Durch eine Pasteurisierung (thermische Inaktivierung der Lipase) nach der ersten Homogenisierung und durch eine direkte, gekoppelte doppelte Homogenisierung (ohne Wartezeit) konnte die Bildung von freien Fettsäuren minimiert werden, so dass bei den entsprechenden Varianten 3, 4 sowie 5 und 6 kein „Off-flavor“ von den Prüfern festgestellt wurde. Auch eine Untersuchung der freien Fettsäuren zeigte bei diesen Varianten keine erhöhten Werte.

Im Vergleich zu einer „normalen“ (einfach homogenisierten) fettarmen Milch werden die Zugaben der doppelt homogenisierten fettarmen Milchvarianten vom

Prüfpanel als „sahniger“ beschrieben und die Kaffeedeskriptoren sind nicht so stark ausgeprägt. Diese Ergebnisse sind auf eine größere Fettkugeloberfläche zurückzuführen. An der BFEL (Kiel) wurden mit Hilfe der Laserbeugungsspektroskopie die Größenverteilungen von Fett- und Eiweißpartikeln sowie von Aggregaten aus beiden bestimmt (s. Anhang 8.1.3). Durch die mehrmalige Homogenisierung wird eine deutliche Vergrößerung der Fettkugeloberfläche bewirkt, so dass die Fettkugeloberfläche der fettarmen doppelt homogenisierten Milch in etwa gleich groß wie die einer „normal“ homogenisierten Vollmilch (Homogenisierungsdruck bei 200/50 bar) ist. Durch die größere Oberfläche wird insbesondere auch das Mundgefühl beeinflusst, wodurch das Kaffeegetränk als „sahniger“/„milchiger“ empfunden wird.

Die Dreiecksprüfungen bei Zugaben von Variante 3 und 4 ergaben einen signifikanten Unterschied zu einem Vollmilchzusatz. Zwischen den Zugaben der Variante 3 und 4 konnte kein Unterschied festgestellt werden. Aus den Aromaprofilen ist erkennbar, dass zwischen den Zugaben von Variante 3 und Vollmilch kaum ein Unterschied wahrnehmbar ist, während Variante 4 deutlichere Unterschiede zeigt. Bei der Dreiecksprüfung von Variante 5 mit Vollmilch konnte das Panel keinen Unterschied erkennen. Das Aromaprofil zeigt ebenfalls keine Unterschiede. Dass die Prüfer mal einen Unterschied erkennen und ein anderes Mal jedoch nicht, könnte auf das Mundgefühl zurückzuführen sein. Proteine werden in Lebensmitteln oft wegen ihres Mundgefühls und ihrer charakteristischen Struktur eingesetzt (Lubbers et al., 1998). Durch die doppelte Homogenisierung wurden Fettkügelchen erhalten, die eine größere Oberfläche bewirken, aber auch durch ihre Feinheit einen Unterschied zwischen der Vollmilch und den Varianten erkennen lassen – die Vollmilch erscheint noch vollmundiger. Bei der Homogenisierungs-Variante 6 wurde Casein zugesetzt, um insbesondere die geschmacklichen Unterschiede (Mundgefühl) einer doppelt homogenisierten fettarmen Milch zu einer Vollmilch auszugleichen. Bei den Untersuchungen der Rekombinate wurde gezeigt, dass der geschmackliche Einfluss einer rekombinierten Milch mit einem erhöhten Caseingehalt zu einer rekombinierten Milch mit normalem Caseingehalt durch eine Verminderung der Geschmacksdeskriptoren „verbrannt“ und „säuerlich“ zu erkennen ist. Dies wurde auch bei der doppelt homogenisierten fettarmen Milch mit erhöhtem Caseingehalt festgestellt. Der Rückgang des „sauren“ Geschmacks ist, wie bereits ausgeführt, auf einen säurebindenden Effekt des Caseins durch sein Pufferungsvermögen zurückzuführen. Auffällig ist auch, dass Variante 6 im Vergleich zu Vollmilch im Geschmack „sahniger“ und „milchiger“ erscheint. Dies

sind Deskriptoren, die auch auf das Mundgefühl zurückzuführen sind. Wie Messungen der Viskosität an der BFEL (Kiel) zeigten, ist die Viskosität der mit Casein angereicherten fettarmen Milch im Vergleich zur Vollmilch erhöht (siehe Anhang 8.1.3.5), worauf die bei den Dreiecksprüfungen erhaltenen signifikanten Unterschiede auf die verschiedenen Viskositäten der Kaffeegetränke zurückzuführen sind.

5.1.3.4 Variation der Erhitzung

Bei der Variation der Erhitzungsverfahren für die Milchzusätze (P, UHT, S) konnte kein klares Bild erhalten werden. Bei diesen Untersuchungen wurde erwartet, dass durch die thermische Belastung sich deutlichere Unterschiede in der Aromawahrnehmung ergeben, da beispielsweise eine partielle Denaturierung der Milchproteine eine Änderung der Struktur oder der Oberfläche zur Folge hätte, so dass unterschiedliche Bindungsstellen für die Aromastoffe zur Verfügung stehen (Kinsella, 1990). Auch im Hinblick auf die sekundäre Milchwettmembran, welche die Fettkugeloberfläche umschließt, ist je nach Reihenfolge der Homogenisierung und thermischen Bearbeitung ein struktureller Unterschied zu erwarten (s. 5.2.3). Allerdings wurden kaum signifikante Unterschiede zwischen den jeweiligen Milchen im Kaffeegetränk festgestellt. Auffällig ist auch der Unterschied in der Bewertung der pasteurisierten Milch durch das Panel. Hier ist festzustellen, dass zum Zeitpunkt der Untersuchungen der pasteurisierten und der sterilen Milch aufgrund von Erkrankungen nicht alle Prüfer zur Verfügung standen, und so nur ein kleiner Personenkreis an der Verkostung teilnehmen konnte. Da die Untersuchung nicht mehr wiederholt werden konnte, ist dieses Ergebnis nicht mit den anderen Ergebnissen direkt vergleichbar. Aber da bei der Sensorik ein Vergleich nur zwischen direkt gegenübergestellten Verkostungen (also zum gleichen Termin) erfolgen sollte, kann das Ergebnis für den direkten Vergleich der P- und S- Milch genutzt werden.

5.2 Apparative Analytik

5.2.1 Identifizierung der Aromastoffe

Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte über den Vergleich mit Standardsubstanzen, den Vergleich der Retentionsindizes und mittels der Massenspektren. Sensorisch konnte eine Vielzahl von Verbindungen bestimmt werden, weshalb sich die Untersuchungen auf einige Tracersubstanzen beschränken mussten. Da die Tracersubstanzen verschiedenen Geruchs- und

Verbindungsklassen angehören, decken diese ein weites Feld der im Kaffee enthaltenen Aromastoffe ab. Die Trennung der flüchtigen Verbindungen erfolgte an einer OV 1701-Säule, die es wegen ihrer polaren Eigenschaften erlaubt, Substanzen nicht nur aufgrund ihrer Siedepunkte, sondern auch aufgrund ihrer Polarität zu identifizieren. Die Identifizierung über die Retentionsindizes erfolgt normalerweise an zwei verschiedenen Säulen. Bei dieser Arbeit begrenzt sich die Identifizierung jedoch nur auf eine Säule pro GC-System. Bei den MSD-Untersuchungen wurde nur die OV 1701-Säule verwendet. Nach Isolierung mittels dynamischer Headspace (DHS) konnten am Sniffing-Port über 49 Geruchseindrücke im „schwarzen Kaffeegetränk“ wahrgenommen werden, von denen 14 über den RI-Wert den Tracersubstanzen zu geordnet werden konnten.

Mittels massenselektiven Detektor (MSD) konnten von diesen Substanzen jedoch nur acht bestimmt werden, da die Selektivität des Detektors nicht ausreichte oder eine Koelution mit anderen Verbindungen auftrat. Besonders die für das Kaffeearoma wichtigen Verbindungen 2-Furfurylthiol und Methional konnten nicht detektiert werden. Nach Semmelroch und Grosch (1995) reicht die Konzentration im Kopfraum von Kaffeepulver nicht aus, um diese beiden Aromastoffe apparativ zu detektieren. Die Detektion mittels der Nase am Sniffing-Port ist jedoch eindeutig möglich. Hofmann und Schieberle (2002) fanden, dass die Konzentrationen von Thiolen (wie beispielsweise 2-Furfurylthiol) in Gegenwart von Melanoidinen stark abnehmen. Die Thiole gehen mit Melanoidinen, wie NMR-Untersuchungen zeigten, kovalente Bindungen ein, so dass die Headspacekonzentration für eine Detektion nicht mehr ausreicht.

5.2.2 Bewertung der Ergebnisse der modifizierten CHARM-Analyse

Zur Untersuchung des Einflusses von Milchbestandteilen auf die Aromafreisetzung des Kaffee wurde eine CHARM-Analyse (Acree et al., 1984) durchgeführt. Durch die Kombination der instrumentellen Analytik mit sensorischen Methoden ist die CHARM-Analyse jedoch stärker mit zufälligen Fehlern behaftet. Die Individualität der jeweiligen Prüfer führt zu zahlreichen Faktoren, die auf das Messergebnis einen Einfluss haben:

- Schwankungen in der Geruchswahrnehmung und dadurch bedingte unterschiedliche, individuelle Geruchsschwellenwerte.
- Beeinflussung der Wahrnehmung des Prüfers durch eine unausgeglichene Atmung, kurze Ablenkungen bzw. abnehmende Konzentration durch häufiges Abriechnen.
- Abhängigkeit der Sensitivität der Prüfer von der jeweiligen persönlichen Verfassung, sowie der Tageszeit

Aufgrund der Probenahme mittels OBS war die Verwendung von Verdünnungsstufen eines Aromaextraktes nicht möglich, so dass aus diesem Grund die von Bücking modifizierte CHARM-Analyse angewandt wurde (Bücking, 1999). Die Modifizierung der CHARM-Analyse berücksichtigt demzufolge aber nur die Dauer eines Geruchs und nicht die Intensität des Geruchseindrucks, die bei der CHARM-Analyse durch die Verdünnung mit einbezogen wird. So kommt es zur Über- bzw. Unterbewertung der einzelnen Geruchseindrücke.

Darüber hinaus steht die Aromaintensität und somit die sensorische Wahrnehmung in keiner direkten Korrelation zu seiner Konzentration (Abbott et al., 1993a). Da die CHARM-Analysen sehr zeitaufwendig sind und sich nur schwache Unterschiede bei den untersuchten Milchkaffees zeigten, wurde auf eine weitere Durchführungen der CHARM-Methodik bei den Versuchen mit den unterschiedlich homogenisierten und erhitzten fettarmen Milch Varianten verzichtet.

5.2.3 Oral Breath Sampling (OBS)

Die Isolierung der Aromastoffe aus dem Mundraum nach Genuss eines Kaffeegetränks mittels „Oral Breath Sampling“ stellt die Aromastoffe dar, die auf retronasalem Weg die Geruchsrezeptoren erreichen. Es gab in der Literatur schon zahlreiche Modelle, bei denen die retronasale Aromawahrnehmung im Vordergrund stand, wie dies auch bereits im Abschnitt „Material und Methoden“ dargestellt wurde. Auf die Aromafreisetzung innerhalb der Mundhöhle wirken neben anderen Faktoren, wie Körpertemperatur und Kau- bzw. Schluckbewegungen, auch der Speichel, da er auf die Wahrnehmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften oraler Reize Einfluss nimmt (Taylor, 1996). Die Untersuchungen mit dem Speichel in der Literatur fanden meistens jedoch mit einem Zusatz von menschlichem oder künstlichem Speichel

zu einem Kaffeegetränk statt. (Roberts und Acree, 1995) simulierten die retronasale Aromawahrnehmung mit einer modifizierten Headspace-Analyse mit einem Zusatz von künstlichem Speichel. Es zeigte sich bei der Untersuchung eines Grapefruit-Getränks ein Pufferungsvermögen des Speichels, das sich auf das Aromaprofil auswirkte. Linforth et al. (2002) arbeiteten mit wässrigen Aromastofflösungen und beobachteten den retronasalen Transport dieser Aromastoffe nach Genuss dieser Lösung. Sie fanden, dass sich an der Konzentration an Aromastoffen nichts ändert, wenn man das Probevolumen ändert. Auch die Zugabe von Verdickungsmitteln ergab keine Änderung in der Aromastoffkonzentration im Mund. Die Studie ergab ebenso, dass die Aromakomponenten der Lösung in der Lage sind mit Speichelkomponenten zu reagieren.

Bei den genannten Modellsystemen konnte aber immer der direkte Vergleich des Aromas ohne und mit Speichелеinfluss beobachtet werden. Bei den Untersuchungen mit dem „Oral Breath Sampler“ jedoch kann dieser direkte Vergleich nicht erfolgen, da hier das Kaffeegetränk Aroma in der Mundhöhle direkt untersucht wird. Es ist darüber hinaus zu beachten, dass die Aromastoffe mit dem Speichel und den Milchzusätzen und diese wiederum miteinander in Wechselwirkung treten können, so dass der alleinige Einfluss des Speichels nicht zu beurteilen ist. Die Untersuchungen mit dem „OBS“ geben aber einen geeigneten Eindruck der retronasalen Aromawahrnehmung wieder.

Die Standardabweichungen bei der OBS Probennahme sind jedoch zum Teil groß (bis 49 %); liegen im Mittel aber bei etwa 20 – 30 %. Die Streuungs-Werte werden für die einzelnen Aromastoffe und Milchzugaben in **Tabelle 27** (Seite 133) wiedergegeben. Da bei Headspaceuntersuchungen generell mit Standardabweichungen von bis zu 20 % gerechnet werden kann (Hachenberg und Beringer, 1996), sind diese Werte, die, wie bereits bei der Methodenentwicklung diskutiert, auch durch die individuellen Unterschiede der Probanden beeinflusst werden, als gut zu bewerten. Darüber hinaus hängt die Reproduzierbarkeit der Werte von anderen Bedingungen wie dem reibungslosen Ablauf der Bereitung des Kaffeegetränkes ab (Vermahlung, Brühung, etc.). Bereits nach wenigen Minuten (15 Min) ist ein deutlicher Unterschied zum frisch gemahlenem Kaffeepulver aufgrund von Aromaverlusten feststellbar; Je nach Flüchtigkeit der Aromastoffe liegt die Abnahme bei 1 bis 22 % (Mayer et al., 1999). Sicherlich spielt auch die Lagerung der Kaffeeproben eine Rolle, da aber die Proben einer Serie mit jeweils einer Charge Kaffee bearbeitet wurden und die

Bearbeitung der Kaffeeproben standardisiert wurden, sind die Abweichungen minimiert worden.

5.2.3.1 Milchkomponenten

Weder beim Zusatz von Molkenproteinen noch von Caseinen zum Kaffeegetränk konnte bei der OBS in Verbindung mit der CHARM-Analyse eine deutliche Minderung der Aromafreisetzung beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das zugesetzte Protein nicht nur mit den Aromastoffen, sondern zusätzlich mit den Bestandteilen des Speichels, insbesondere mit den Proteinen (Enzymen) in Wechselwirkung treten, so dass die potentiellen Bindungsstellen für Aromastoffe blockiert werden. Dieses Phänomen der Protein-Protein-Wechselwirkung und die Beeinflussung der Aromafreisetzung wurde bereits bei der Untersuchung der Aromaretention von wässrigen Protein-Lösungen beobachtet (Landy et al., 1995). Das widerspricht jedoch den Ergebnissen, die mittels MSD aufgenommen wurden. Hierbei ist eindeutig eine Abnahme in der Aromafreisetzung beim Zusatz der Milchproteine zu erkennen. Proteine zeigen eine große Affinität, Aromastoffe zu binden. Bei den Caseinen ist auch noch zu beachten, dass sie in der Milch nicht als Monomere vorliegen, sondern als Caseinmicellen. Diese Micellen können eine Verkapselung der Aromastoffmoleküle verursachen.

Auffällig ist auch, dass die leichtflüchtigen Aromastoffe retronasal nicht mehr so stark wahrgenommen werden wie bei der orthonasalen Wahrnehmung (Parat-Wilhelms, 2006). Es ist denkbar, dass die leichtflüchtigen Verbindungen aufgrund der Art der Probenahme des OBS sich schon während des Spülenzeitraumes beim Atmen durch die Nase verflüchtigen. Ebenso könnte es sein, dass die Carbonylgruppen der Aldehyde und Diketone mit den Aminogruppen der Milchproteine und der Speichelproteine reagieren und somit die leichtflüchtigen Aromastoffe an die Proteine gebunden werden (Widder, 1998). Dies wäre auch ein Erklärungsansatz für die sinkende Aromafreisetzung bei erhöhter Zugabe an Molkenproteinen und Caseinen.

Nach Zusatz von Milchfett zum Kaffeegetränk zeigte sich bei den CHARM-Ergebnissen bei den leichtflüchtigen Aromastoffen, wie den Diketonen und den Aldehyden eine leicht verstärkte bzw. keine veränderte Aromafreisetzung, da diese Verbindungen hydrophiler sind und sich somit im Milchfett nicht so gut lösen wie die anderen Aromastoffe. Die unpolaren Aromastoffe zeigten eine verminderte Freisetzung, da sie sich im Fett lösen können und somit nicht so

leicht freigesetzt werden. Bei den MSD-Ergebnissen ließ sich ein ähnliches Verhalten beobachten. Hier wurden jedoch auch die flüchtigeren Verbindungen leicht vermindert freigesetzt.

Das bedeutet, dass die Aromastoffe durch die hohe Zugabe an Milchfett daran gehindert werden, in der Mundhöhle freigesetzt zu werden.

Jo und Ahn zeigten 1999 in einem Modellsystem, dass verschiedene Ketone durch den Zusatz hoher Fettmengen in ihrer Freisetzung nur wenig beeinflusst wurden. Jedoch beobachteten sie auch, dass polare Aromastoffe, wie Aldehyde, in einem wässrigen System eine erhöhte Freisetzung erfuhren (Jo und Ahn, 1999). Besonders die milchtypische Tracersubstanz cis-4-Heptenal ist vermehrt freigesetzt worden, da sie bereits in dem reinen Milchfett in höheren Konzentrationen vorkommt.

5.2.3.2 Milchrekominate

Die MSD-Ergebnisse (siehe 4.2.2) der Rekombinatzusätze zeigen, dass das Rekombinat mit dem höchsten Fettgehalt (R 3; 7 %) nicht den größten Einfluss auf die Freisetzung der untersuchten Aromastoffe hat. Die Aromafreisetzung wird vielmehr stärker durch das Vollmilch-Rekombinat (R 1), welches einer handelsüblichen Vollmilch (3,5 % Fett und 2,8 % Casein) entspricht, beeinflusst. Dessen Zusatz zum Kaffeegetränk zeigt die größte retardierende Wirkung; nur bei 2,3-Butadion zeigt sich eine vermehrte Freisetzung. Das widerspricht den Ergebnissen, die mit einem alleinigen Zusatz von Milchfett erzielt wurden. Dementsprechend müsste die Freisetzung der Aromastoffe mit steigendem Fettgehalt abnehmen. Auffällig ist, dass die leichtflüchtigen Verbindungen (2,3-Butadion, 2,3-Pentadion sowie 2- und 3-Methylbutanal) im Vergleich zum schwarzen Kaffee eine Minderung der Aromafreisetzung um nahezu 20 % und mehr erfahren.

Deutlich ist auch die zuvor schon beschriebene Interaktion der ausgewählten Aromastoffe mit den Caseinen zu erkennen. Der Einfluss der Retardierung nimmt mit steigendem Caseingehalt von 2,8 % bis 5,6 % in der rekombinierten Milch zu. Das zeigt, obwohl eine Wechselwirkung des Caseins mit dem Speichel denkbar ist, dass die Aromastoffe auch in der Mundhöhle an das Casein gebunden werden können und somit die retronasale Wahrnehmung durch die Erhöhung des Caseingehaltes beeinflusst wird. Das entspricht auch den Ergebnissen, die bei einem alleinigen Zusatz von Casein zum Kaffeegetränk mittels MSD erzielt wurden.

5.2.3.3 Variation der Homogenisierung

Verteilungskoeffizienten von Aromastoffen gehören zu den wichtigsten Parametern in der Aromaforschung. Der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient eines Aromastoffes gibt seine Flüchtigkeit an. In Lebensmitteln, die neben der wässrigen Phase auch eine lipophile Phase besitzen, erfolgt der Übergang des Aromastoffs in den Dampfraum über drei Phasen. Zunächst wandert der Aromastoff von der Fettphase in die wässrige Phase; dieser Fett/Wasser-Verteilungskoeffizient ist um so höher, je hydrophober der Aromastoff ist (de Roos, 1997). Ein Großteil der im Kaffee enthaltenen Aromastoffe sind hydrophob und lösen sich so nur bedingt im Kaffeegetränk. Der Dampfdruck solcher Verbindung ist dementsprechend hoch, und das Gleichgewicht verschiebt sich zu Gunsten der Luftphase. Wird dem Kaffeegetränk Milch zugesetzt, können sich die Aromastoffe auch in der Fettphase der Milch verteilen. Der Dampfdruck der hydrophoben Verbindungen ist dementsprechend erniedrigt, wie dies auch bei den Untersuchungen mit der alleinigen Milchfettzugabe zum Kaffeegetränk zu erkennen war. Folglich ist zu erwarten, dass bei Zugabe von Vollmilch die Freisetzung der unpolaren Aromastoffe im Vergleich zu den fettarmen Milchproben vermindert ist. Gerade die unpolaren Aromastoffe, wie Hexanal, Dimethyldisulfid, 1-Methyl-1H-pyrrol und Guajacol müssten sich in der größeren Menge Fett besser lösen; dies ist aber nicht der Fall. Den Diagrammen im Abschnitt 4.3.2 ist zu entnehmen, dass zwar die Aromastofffreisetzung eines milchhaltigen Kaffeegetränks im Vergleich zu einem „schwarzen Kaffeegetränk“ abnimmt, aber auch dass die Retention der Aromastoffe durch den Vollmilchzusatz nicht so stark ist wie durch den Zusatz der doppelt homogenisierten fettarmen Milchproben. Dieses Phänomen wurde nicht nur bei der OBS-Probennahme, sondern auch bei der DHS und SHS festgestellt (Parat-Wilhelms, 2006). Ein möglicher Grund könnte die größere Oberfläche und somit eine größere Wechselwirkungsmöglichkeit der Aromastoffmoleküle durch die doppelt homogenisierten fettarmen Milchproben sein. Im Anhang 8.1.3 sind die Partikelverteilungen der Milchfettkügelchen dargestellt. Bei der Vollmilch und der einfach homogenisierten fettarmen Milch reichen die Durchmesser der Fettkügelchen bis zu 2 μm , wobei die größeren Partikel der Vollmilch ein größeres Volumen einnehmen als die der fettarmen Milch. Durch die doppelte Homogenisierung der fettarmen Milch werden die Partikeldurchmesser verkleinert ($< 1 \mu\text{m}$) und die Oberfläche der Fettkügelchen vergrößert. Somit können die Aromastoffe vermehrt mit den Fettkügelchen wechselwirken.

Als weiterer Erklärungsansatz für dieses Phänomen wird vermutet, dass keine Verteilung der Aromastoffe in der Fettphase möglich ist, da die Fettkügelchenmembranen einen Durchtritt verhindern. Die retardierenden oder freisetzen Eigenschaften beruhen in diesem Fall dann nur auf Wechselwirkungen mit Bestandteilen der Membranen; in der Hauptsache vermutlich mit den Milchproteinen. Die Wechselwirkungen von Aromastoffen mit Proteinen kann, wie bereits beschrieben, durch reversible physikalische Adsorption (van der Waals-Kräfte) oder irreversibel durch kovalente oder ionische Bindungen hervorgerufen werden.

Wie ein Vergleich der Aromafreisetzung bei der OBS durch die Zugaben von Variante 3, 4 und 5 zeigt, sind diese ähnlich, wobei die Varianten 4 und 5 untereinander mehr übereinstimmen. Dies könnte mit einer analogen Partikelverteilung der Fettkügelchen zusammenhängen; der Kurvenverlauf von Variante 3 ist im Vergleich zu den Varianten 4 und 5 deutlich unterschiedlich, was sich auch in einer leicht erhöhten Aromastofffreisetzung (z.B. Abbildung 37) widerspiegelt. Variante 3 zeigt eine bimodale Partikelverteilung; es sind zwei deutliche Maxima zu erkennen. Beim zweiten Maximum handelt es sich eindeutig um Fettkügelchen, während der erste Peak wahrscheinlich eine Mischung aus Fettkügelchen und Eiweißpartikel (Caseinmicellen) darstellt (Hoffmann et al., 2004).

Aus der Partikelverteilung von Variante 6 (mit erhöhtem Caseingehalt) ist zu erkennen, dass mehrere kleinere Partikel (0,04 bis 0,2 μm) vorhanden sind. Es ist nach der oben beschriebenen Theorie eine erniedrigte Aromastofffreisetzung zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Aromafreisetzung im Vergleich zu Variante 5 größer ist. Eine mögliche Erklärung könnten Protein-Protein-Wechselwirkungen sein, wodurch die Bindungsstellen für die Aromastoffe blockiert werden. Dieses Phänomen wurde von Landy et al. (1995) in wässrigen Lösungen beobachtet, welches jedoch auch von der chemischen Natur der Aromastoffe abhängig ist.

Bei den OBS-Ergebnissen ist im Vergleich zu den DHS und SHS-Ergebnissen (Parat-Wilhelms, 2006) auffällig, dass die Freisetzung von Dimethyldisulfid im Vergleich zu den anderen Aromastoffen nicht so stark abnimmt. Somit tritt der Effekt, dass Disulfide mit Cystein- und Cystin-Gruppen der Speichelproteine in

Wechselwirkungen treten (Mottram et al., 1996), bei diesen Untersuchungen in den Hintergrund.

5.2.3.4 Variation der Erhitzung

Die Wärmebehandlung der Milch war für den Aromaeindruck im Kaffeegetränk unter den gegebenen Bedingungen wenig bedeutsam. Unterschiede zwischen Kurzzeiterhitzung und zusätzlicher Ultrahoherhitzung waren zwar vorhanden, ließen sich aber nicht signifikant belegen. Insgesamt war es bei diesen unterschiedlich thermisch behandelten Milchprodukten schwer, einen Zusammenhang bei der Freisetzung der Aromastoffe zu finden, da die Milchprodukte aufgrund der unterschiedlichen Reihenfolge der Behandlungsschritte nicht direkt vergleichbar sind. Die pasteurisierte Milch (P) wurde erst homogenisiert und dann pasteurisiert; die UHT-Milch wurde erst nach der Wärmebehandlung (P und UHT) homogenisiert. Die Sterilmilch wurde durch Autoklavieren der UHT-Milch gewonnen. Durch die einzelnen technologischen Verfahren laufen in der Milch unterschiedliche und vielfältige Prozesse ab und je nach dem zeitlichen Ablauf werden unterschiedliche Effekte erzielt. Gerade im Bereich der Membranen der Milchfettkügelchen ergeben sich so Unterschiede.

Bei der Homogenisierung wird die Gesamtoberfläche der Fettkugeln vergrößert und das Material der originären Fettkugelmembran reicht zur Bedeckung der neuen Fettkugeln nicht mehr aus. Da Caseinmicellen hydrophile und hydrophobe Bereiche aufweisen und daher gute Emulgatoreigenschaften besitzen, können sie unmittelbar nach dem Homogenisieren die bloßgelegten neuen Fettkügelchen bedecken.

Dabei lagern sich nicht nur vollständige Caseinmicellen an sondern auch Micellenfragmente oder Submicellen. Das Auseinanderreißen der Micellen geschieht spontan beim Kontakt mit den bloßgelegten Fettkugeln und ist vermutlich keine Folge der Scherwirkung beim Homogenisieren. Erfolgt die Homogenisierung bei einer Milch, die auch beim Homogenisieren noch nicht über 65 °C erhitzt wurde, so lagern sich ausschließlich Casein-Bestandteile neu an die Fettkugeln an.

Ab 65 bzw. 70 °C beginnt dann eine Denaturierung der Molkenproteine. Diese sind in nativem Zustand globulär und kompakt strukturiert und entfalten sich bei der Denaturierung. Erst in denaturiertem Zustand kann eine Anlagerung an die Fettkugeln erfolgen. Ein Modell, bei dem sowohl Caseine als auch Molkenproteine Bestandteile der nach der Homogenisierung neu gebildeten

Sekundärmembran sind, zeigt **Abbildung 46**, während **Abbildung 47** eine entsprechende Aufnahme mit dem Elektronenmikroskop wiedergibt.

Wie die Abbildungen deutlich machen, haben Sekundärmembranen örtlich sehr unterschiedlich Dicken, die von der zufälligen Adsorption der neuen Membranbestandteile abhängen.

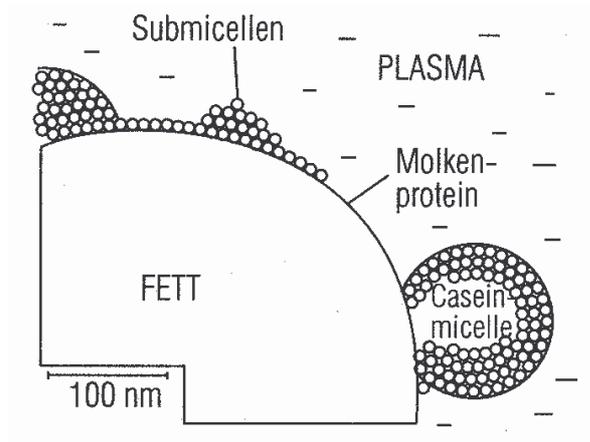


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Sekundärmembran (Walstra und Jenness, 1984)

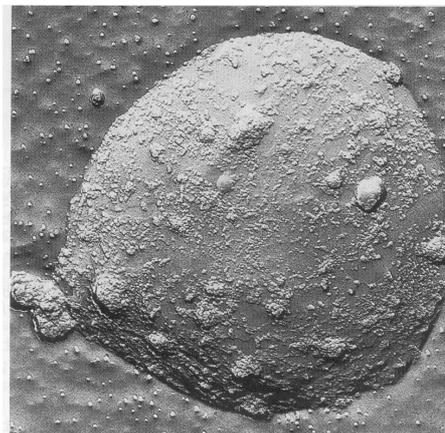


Abbildung 47: Oberfläche einer Fettkugel mit sekundärer Membran, elektronenmikroskopische Aufnahme (Buchheim, 1988)

Erfolgt die Wärmebehandlung nach der Homogenisierung (Fall 1: z.B. wie im vorliegenden Fall bei der ausschließlichen Pasteurisierung der Milchprobe), so kann es an der Sekundärmembran zu einer Assoziation der denaturierten Molkenproteine mit dem Rest der Originärmembran oder mit den

Caseinbestandteilen kommen (Dalgleish und Sharma, 1993). Insbesondere das β -Lactoglobulin assoziiert mit der hydrophilen Komponente des Caseins, dem κ -Casein. Die Bildung von Casein-Molkenprotein-Komplexen ermöglicht überhaupt erst das Herstellen einer flockungsfreien Milch nach Ultrahoherhitzung oder Sterilisierung. Erfolgt die Wärmebehandlung vor der Homogenisierung (Fall 2: z.B. bei der Pasteurisierung und anschließenden Ultrahoherhitzung), so entstehen die Molkenprotein-Casein-Komplexe schon im Milchserum, bevor es zur Bildung der Sekundärmembran kommt. Daraus lässt sich folgern, dass die Sekundärmembran in Fall 1 und Fall 2 nicht identisch ist. Ob sich das Verhältnis von Casein zu Molkenprotein an der Membran unterscheidet, wird in der Literatur kontrovers diskutiert und hängt sicherlich auch von den jeweiligen Verfahrensbedingungen ab (Sharma und Dalgleish, 1994; Lee und Sherbon, 2002). Auch über die Frage, ob die Gesamtmenge der Proteinbeladung im einen oder anderen Fall höher ist, gibt es noch keinen Konsens (Oortwijn und Walstra, 1979; Sharma und Dalgleish, 1994).

Bei den Partikelverteilungen der mit immer gleichem Druck (250/50 bar) homogenisierten, aber unterschiedlich wärmebehandelten fettarmen Milchproben (s. Anhang 8.1.4, **Abbildung 67**), zeigen sich keine deutlichen Unterschiede. Dies kann aber nicht mehr als ein Hinweis auf eine ähnlich strukturierte und zusammengesetzte Fettkugelmembran sein. Für weitergehende Untersuchungen müssten die Fettkugeln oder das jeweilige Membranmaterial zunächst weitgehend isoliert werden. Dann könnten auch detaillierte Versuche zur Wechselwirkung mit Aromastoffen durchgeführt werden, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurden.

Es sind also noch weitergehende Untersuchungen erforderlich, die im Rahmen dieses Projekts nicht mehr durchgeführt werden konnten.

5.2.4 Beispielhafte Möglichkeiten zur Beeinflussung der retronasalen Aromastoffwahrnehmung

Wie in der Einleitung bereits dargelegt, ist ein immenser Erfolg von sogenannten Kaffeespezialitäten, wie z.B. Cappuccino, Café au lait, Latte Macchiato, Café Freddo und andere fantasievoll benannte Getränke, zu verzeichnen (Kaffeeverband, 2003). Solche Produkte werden in der Regel frisch zubereitet, aber sind zum Teil auch als Instantmischprodukte erhältlich. Allen gemeinsam ist ein hoher Anteil unterschiedlicher Milchprodukte und eine eher dunkel geröstete Kaffeebasis zum Teil als Espresso zubereitet. Die Attraktivität dieser neuen Produkte liegt in einer hohen geschmacklichen Akzeptanz, geprägt

durch das Zusammenwirken der beiden Hauptkomponenten: Milchprodukte und Kaffee und der Vielfalt der möglichen Geschmacksausprägung je nach Komponentenauswahl und Zubereitung. Nachteilig ist bisher, dass unklare Zusammenhänge zu Produktentwicklung und -zubereitung nach dem „Trial- and Error“-Prinzip geführt haben.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse werden die grundlegenden Zusammenhänge in den Wechselwirkungen der Hauptkomponenten sowie deren technologischer Bearbeitung bezüglich der retronasalen Aromawahrnehmung veranschaulicht. Das gleiche gilt für die Ergebnisse von Parat-Wilhelms (2006), die die orthonasale Aromawahrnehmung derartiger Produkte untersuchte. Mit den in diesem Projekt erzielten Ergebnissen ist ein gewisser Rahmen der Einflussmöglichkeiten durch die Milchproduktwahl und ihrer technologischen Bearbeitung gegeben. Durch die Untersuchung der Hauptkomponenten der Milch (Caseine, Molkenproteine und Milchfett) wurde gezeigt, dass durch eine Erhöhung oder Minderung der einzelnen Zusatzmengen diverse Effekte bei der Aromastofffreisetzung erzielt werden können. So wäre es möglich, durch eine Anreicherung von Milchproteinen eine Abschwächung von süßlich/malzigem sowie von erdig/röstigen Aromaeindrücken zu bewirken. Caseine bewirken auch eine Minderung der Freisetzung von Guajacol und damit eine reduzierte rauchig/phenolische Note. Eine erhöhte Freisetzung von Guajacol würde hingegen durch eine Erhöhung der Molkenproteinzugabe erfolgen. Bei den Zusätzen an Milchfett zum Kaffeegetränk wird deutlich, dass eine Erhöhung der Zusatzmengen in Bezug auf die Aromawahrnehmung der malzig/ buttrig sowie der honigartigen Noten keinen weiteren Einfluss haben würde. Bei den unterschiedlichen technologischen Bearbeitungen der Milchprodukte (Homogenisierung und Erhitzung) wird ein gewisser Einfluss auf die Aromawahrnehmung deutlich. Durch Einhaltung der Prozessparameter sowie deren zeitlichen Abfolge, wie sie bei der definierten Herstellung der beschriebenen Milchprodukte (s. Parat-Wilhelms, 2006) angewandt wurden, ist es durchaus denkbar, den Einfluss auf die Aromawahrnehmung zu steuern. Es ist z.B. ersichtlich, dass durch den Zusatz definiert hergestellter, doppelt homogenisierter fettarmer Milch bei der retronasalen Aromafreisetzung eine Abschwächung der Aromastoffe auf bis zu 50 % bezogen auf einen Zusatz von einfach homogenisierter fettarmer Milch bewirkt werden kann. Bei der Zugabe der thermisch am stärksten beanspruchten Milch, der Sterilmilch, ist eine Verstärkung in der Freisetzung der erdig/röstigen Aromastoffe ersichtlich, während durch die Zugabe einer definiert hergestellten UHT-Milch eine deutliche Abnahme dieser Noten bewirkt werden kann.

6 Zusammenfassung

Das Kaffee-Aroma wird bei Milch-Kaffee-Getränken nicht nur durch den Röstkaffee bestimmt, sondern entsteht im Zusammenspiel mit dem zugesetzten Milchprodukt. Seit 1993 ist ein Abwärtstrend beim Kaffeeverbrauch zu beobachten. Besonders ausgeprägt war in den letzten Jahren der Rückgang des Konsums traditioneller Kaffeeprodukte in der Gruppe der jüngeren Verbraucher. Andererseits wenden sich diese jüngeren Verbraucher schon seit Jahren mit Interesse neuen Kaffeeprodukten zu, die sich z. B. in USA bereits sehr großer Beliebtheit erfreuen. Hierzu gehören: Cappuccino, Café au lait, Latte Macchiato, Café Freddo und andere fantasievoll benannte Getränke, die in der Regel vor Ort frisch zubereitet werden, aber zum Teil auch als Instantmischprodukt erhältlich sind. Allen gemeinsam ist ein hoher Anteil unterschiedlicher Milchprodukte und eine eher dunkel geröstete Kaffeebasis zum Teil als Espresso zubereitet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten der Einfluss der Zusammensetzung und der technologischen Bearbeitung der Milch auf die Aromawahrnehmung eingehender untersucht werden.

Dazu wurden in einem ersten Schritt nur die Hauptinhaltsstoffe der Milch (Caseine, Molkenproteine, Milchfett) untersucht. Mit diesen milchkomponentenhaltigen Kaffees wurden sensorische und analytische Untersuchungen durchgeführt. Mit einem geschulten Sensorik-Panel wurden Dreiecksprüfungen durchgeführt und Aromaprofile mit Deskriptoren für den Geruch und den Geschmack erstellt. Für die analytischen Untersuchungen der retronasal wahrnehmbaren Aromastoffe wurde das „Oral-Breath-Sampling“ (OBS) angewandt. Die Analysen erfolgten mittels GC/MS nach Thermodesorption und Cryofokussierung. Es wurden anfänglich nur einige Tracer-Verbindungen und später mehrere Aromastoffe aus verschiedenen Substanzklassen (Pyrazine, Aldehyde/Ketone, Furane, etc.) ausgewertet.

Von den Molkenproteinen wurde nur der Geruch deutlich beeinflusst; die Milchdeskriptoren und der Geschmacksbereich dagegen kaum. Casein und Milchfett hatten einen erkennbaren Einfluss auf die milchige Aromanote im Kaffeegetränk. Sensorisch bewirkte Casein eine Abnahme des sauren Geschmacks. Apparativ zeigen alle untersuchten Milchkomponenten einen retardierenden Effekt. Beim Milchfett und beim Casein wurden allerdings auch verstärkte Freisetzungen von Aromastoffen beobachtet.

Im zweiten Schritt wurde aus den Milchkomponenten ein vollständiges Milch-Rekombinat, welches in seiner Zusammensetzung einer Vollmilch entsprach, hergestellt. Es wurden auch casein- und milchfettangereicherte Rekombinate produziert. Im Kaffeegetränk konnte zwischen einer Handelsvollmilch und dem entsprechenden Rekombinat erst bei einer hohen Zugabemenge ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Auch hier war durch den Caseinzusatz eine Verminderung des sauren Geschmacks zu erkennen.

Zum Abschluss wurden verschiedene technologische Variationen bei der Milchproduktherstellung untersucht. Es wurden fettarme Milch - Varianten, die sich bezüglich ihrer Herstellung (Homogenisierung - einfache und doppelte Homogenisierung, Homogenisierdruck/Wärmebehandlung - einfache und doppelte Pasteurisierung) unterschieden, erzeugt. Durch die doppelte Homogenisierung der Milchproben wurde eine Fettkugeloberfläche erreicht, die in etwa einer Vollmilch entsprach. Bei Dreiecksprüfungen wurden zwischen den Zusätzen der Varianten und einem Vollmilch-Zusatz signifikante Unterschiede festgestellt, in den Aromaprofilen dagegen nicht. Apparativ zeigte sich eine vergleichbare Aromastofffreisetzung bei einem Zusatz einer der doppelt homogenisierten fettarmen Milch mit der eines Vollmilch-Zusatzes. Die anderen Varianten zeigten demgegenüber im Vergleich zur Vollmilch bei der Mehrzahl der Aromastoffe signifikante Unterschiede in der Freisetzung.

Fettarme Milch wurde auch den drei typischen Wärmebehandlungen für Konsummilch (Pasteurisieren, Ultrahecherhitzen und Sterilisieren) unterworfen. Es zeigte sich eine klare Unterscheidung im Aroma der Kaffeegetränke mit den unterschiedlich erhitzten Milchprodukten, wobei kein klarer Trend zu erkennen war.

Insgesamt entsprachen die Ergebnisse nicht immer den Erwartungen, zeigten teilweise sogar ein sehr uneinheitliches Bild. Dies deutet darauf hin, dass im Verlaufe der technologischen Bearbeitung der Milch Vorgänge, vor allem an den Fettkugelmembranen, ablaufen, die in ihren Auswirkungen auf die Aromastoffe eines Milchkaffees noch nicht untersucht sind und im Rahmen dieses Projektes aufgrund der zeitlichen Begrenzung auch nicht untersucht werden konnten. Speziell die Veränderungen des Proteins an der Oberfläche der Fettkugeln scheinen eine größere Rolle zu spielen als bisher angenommen wurde. Für das

Aroma eines Milchkaffees ist demnach nicht nur der Fettgehalt der Milch von Bedeutung, sondern die technologischen Parameter der Milchherstellung spielen eine mindestens ebenso große Rolle.

Das vorliegende Forschungsvorhaben sollte die grundlegenden Zusammenhänge in der Wechselwirkung der Hauptkomponenten bezüglich Geruch und Geschmack veranschaulichen. Mit den in diesem Projekt erzielten Ergebnissen ist ein gewisser Rahmen der Einflussmöglichkeiten durch die Milchproduktwahl und ihrer technologischen Bearbeitung gegeben.

7 Summary

In a first step the main components of the milk (casein, whey protein, milk fat and lactose) were analysed. With these milk component containing coffees, sensory and chemical analyses were performed. A trained panel performed triangle tests and worked out aroma profiles with descriptors for taste and smell. For the analysis of the volatile flavour compounds, several headspace techniques were employed. For the investigation of the retronasal flavour a method, which makes it possible to examine the flavour release in the oral cavity directly after the consumption of foods was adopted. This Oral Breath Sampling (OBS) was considered to be a valuable sampling method for the analysis of the release of volatile compounds from coffee beverages by human volunteers. With this method the adsorption of the volatile compounds was performed on TENAX TA®. Analysis took usually place by GC/MSD after thermodesorption and cryofocussing. At first only a few tracer compounds, later on several more flavour compounds representing different chemical classes (pyrazines, aldehydes/ketones, furans etc.) were computed.

Whey proteins have only a slight effect on the milk descriptors and the taste but the smell is considerably influenced by them. Casein and milk fat have a significant effect on the milky flavour note of the coffee beverage. Casein addition showed a decrease of the sour taste in the sensory analysis. With the apparative analysis, all studied milk components showed a retarding effect. However, with milk fat and with casein some increase in the release of flavour compounds was observed.

In a second step complete milk recombinates representing a full fat milk in their composition were prepared. Some recombinates were fortified with casein and milk fat. In the coffee beverage, a significant difference between retail full

fat milk and the corresponding recombine was only observable with a high amount of additive. Here also a decrease of the sour taste was observed with the addition of casein.

Finally, different technological variations in the milk processing were studied. Through the employment of different technologies in the processing of milk (thermisation and homogenisation), a considerable amount of different products is produced. The studies showed that this technological processing has different effects on the influence on the flavour perception of milky coffee beverages. Variants of skimmed milk differing in their processing (homogenisation - single and double, homogenisation pressure/thermisation - single and double) were produced. The double homogenisation of the skimmed milk with 1.5% fat results in an increase of the surface of the fat globules corresponding roughly to a full fat milk with 3.5% fat. Triangle tests showed significant differences between the addition of the skimmed milk variants and the addition of full fat milk. In the aroma profiles, no significant differences were observed. Apparative analysis showed a similar flavour release of one of the double homogenised skimmed milk and the full fat milk. The other skimmed milk variants showed significant differences in the release for most of the flavour compounds in comparison to the full fat milk.

A milk was exposed to the three typical thermal processing steps (pasteurising, ultra high heating, sterilising). A clear distinction in the flavour of the coffee beverages was observed with the thermised milk products. Nevertheless, no trend was observable.

Altogether, the results did not always meet the expectations. Sometimes even a mixed picture showed itself. This points to processes taking place during the technological processing of the milk (especially at the membrane of the fat globules) that have not been investigated in their effect on the aroma compounds of a milky coffee yet. Due to time restrictions, a study in the framework of this project was also not possible. Especially the changes in the protein bound to the fat globules seem to have a greater effect than generally assumed. Therefore, for the flavour of a milky coffee not only the fat content of the milk is to be taken into consideration, the technological parameters of the milk processing are at least of the same importance.

8 Anhang

8.1 Herstellung der Milchkomponenten und Bearbeitung der Milch

durch die Bundesanstalt für Ernährung und Lebensmittel (Standort Kiel). Eine genaue Beschreibung der Herstellung erfolgt bei Parat-Wilhelms (2006).

8.1.1 Milchkomponenten

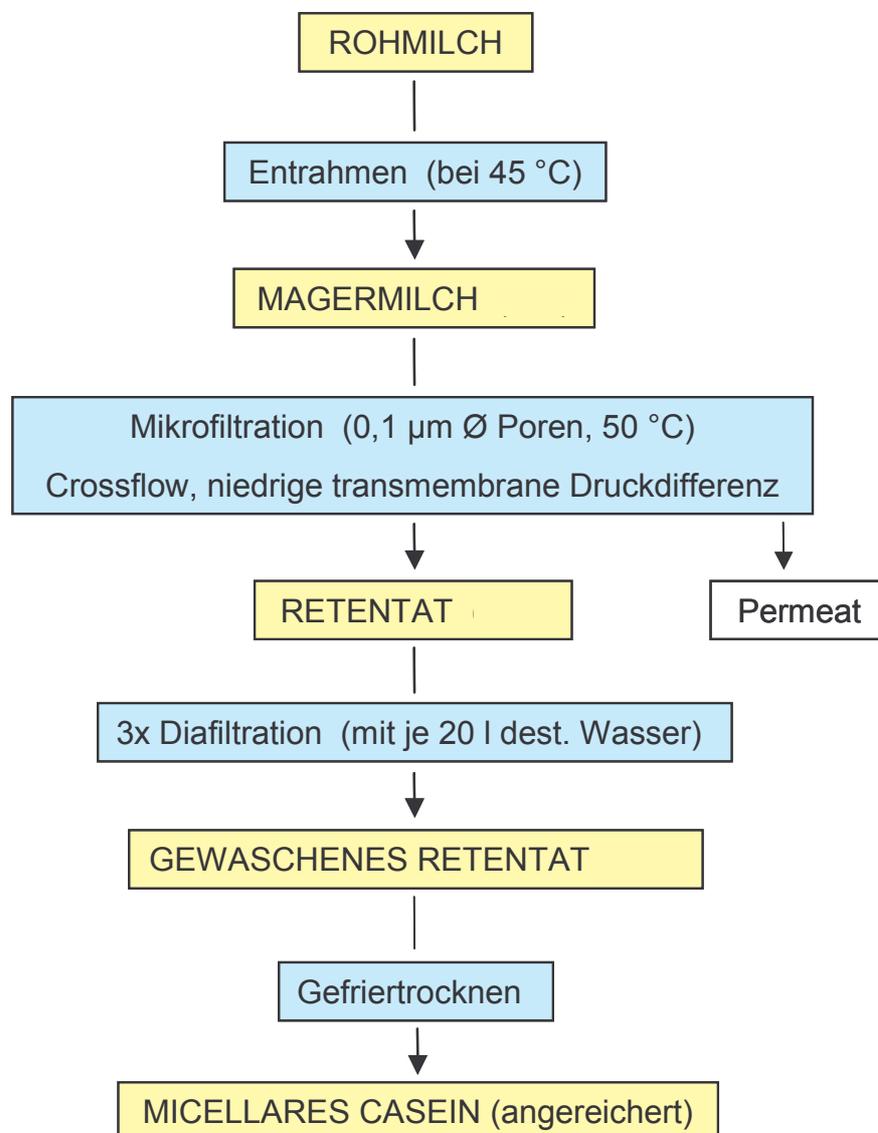


Abbildung 48: Herstellung von Pulver mit hohem Anteil an micellarem Casein (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

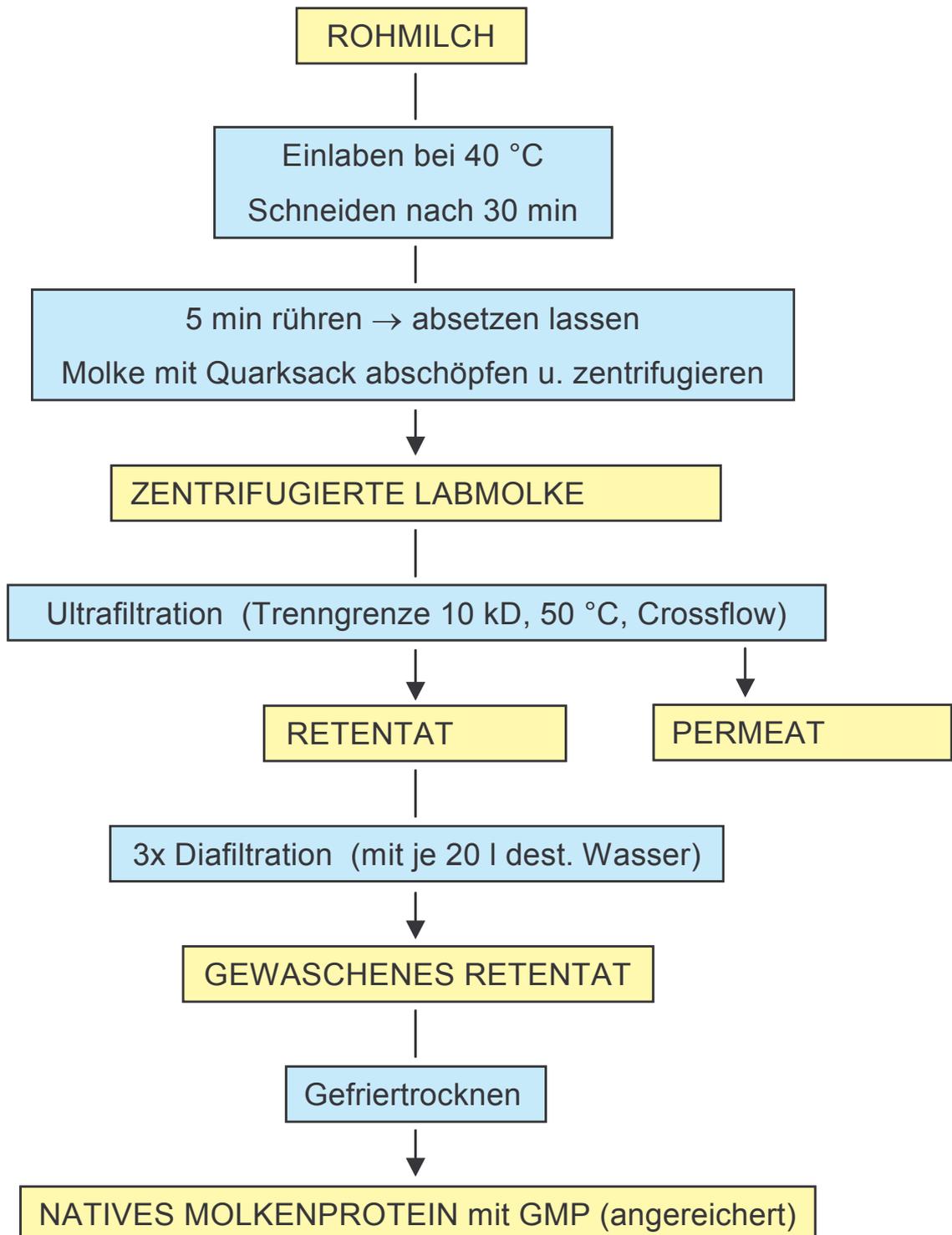


Abbildung 49: Herstellung von Pulver mit hohem Anteil an nativem Molkenprotein (einschl. GMP) (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

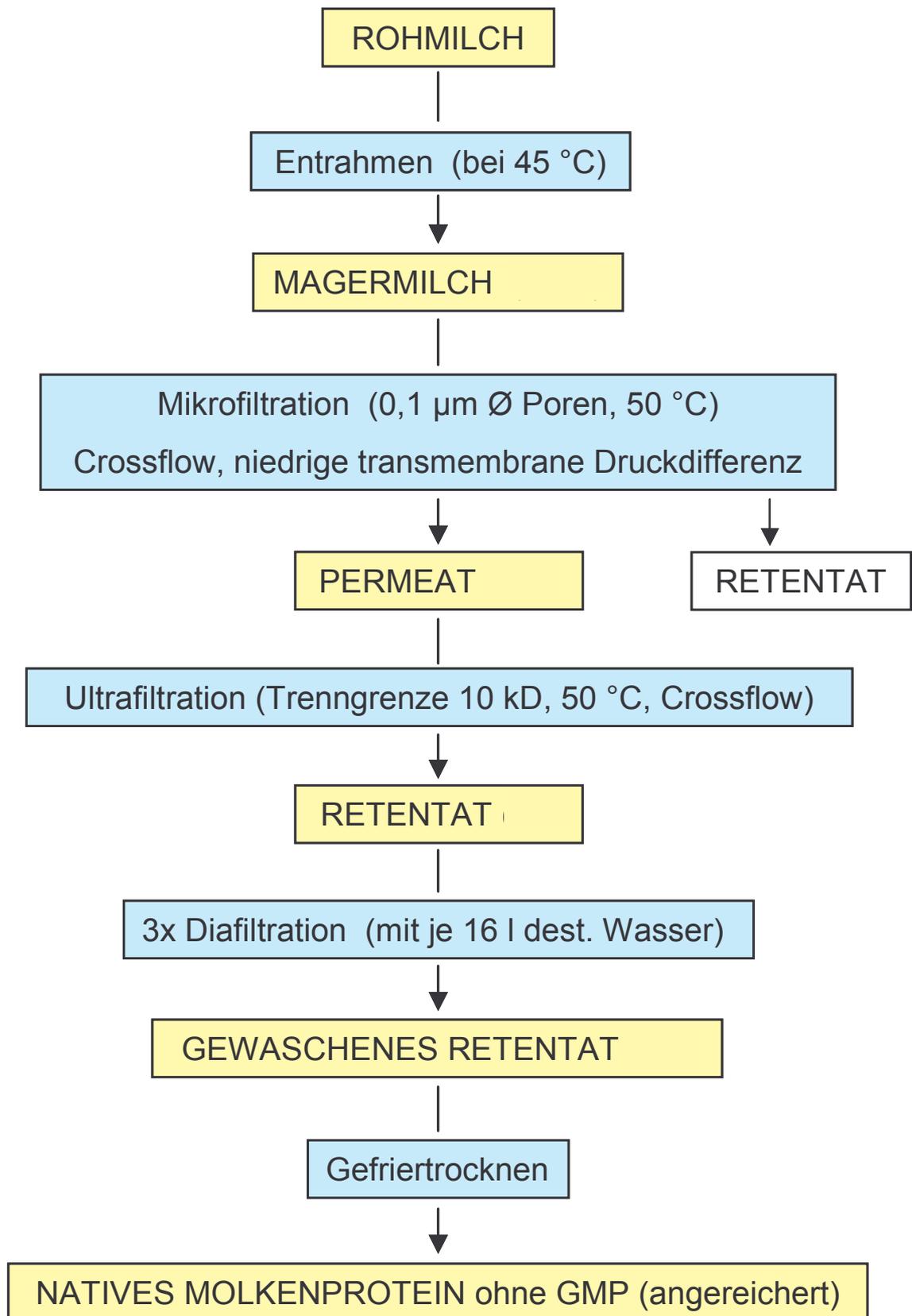


Abbildung 50: Herstellung von Pulver mit hohem Anteil an nativem Molkenprotein (ohne GMP) (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

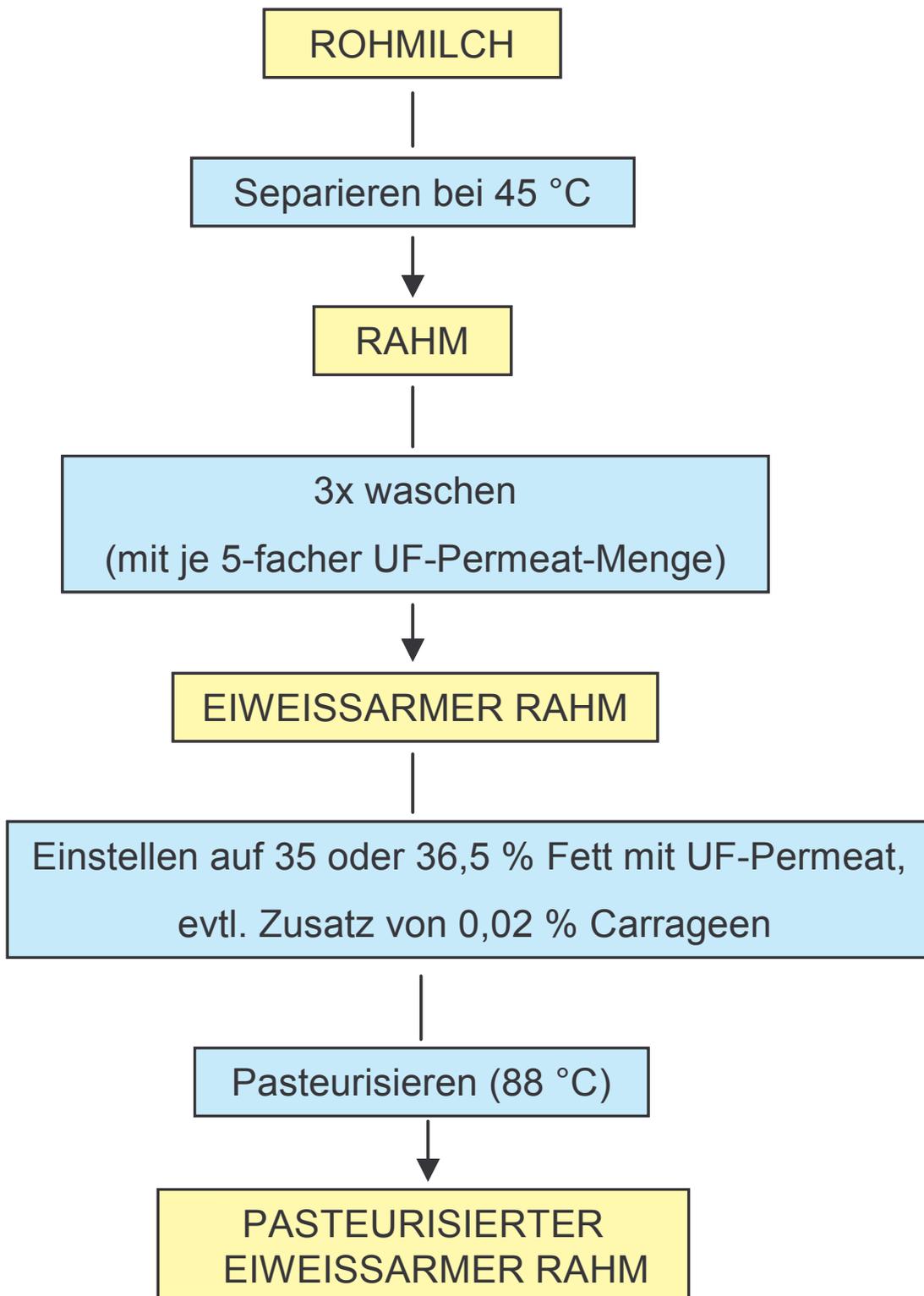


Abbildung 51: Herstellung von emulgiertem eiweißarmem Milchfett (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

8.1.2 Rekombinierte Milchprodukte

Das so genannte „Rekombinat“ sollte in seinen Hauptinhaltsstoffen eine vergleichbare Zusammensetzung wie eine Vollmilch mit 3,5 % Fett aufweisen. Im Folgenden ist ein Berechnungsbeispiel für die Zusammensetzung dieses Rekombinates aufgeführt.

<u>Gewünschte Zusammensetzung:</u>	
35 g	Milchfett
28 g	Casein
7 g	Molkenprotein
47 g	Lactose
	Milchsalze

<u>Rekombination:</u>	
0,9 l	Synthetische Milchsatzlösung nach Jenness und Koops
34,5 g	Caseinangereichertes Pulver ca. 82 % = 28 g Casein ca. 5 % = 1,7 g Molkenprotein
6,5 g	Molkenproteinangereichertes Pulver ca. 82 % = 5,3 g Molkenprotein ca. 10 % = 0,7 g Lactose)
44 g	Lactose (Variolac 99 edible grade, Fa. Biolac)
96 g	Gewaschener Rahm 36,5 % = 35 g Milchfett 63,5 % = 61 g UF-Permeat (= 2,9 g Lactose 0,5 g Milchsalze)

Abbildung 52: Berechnungsbeispiel für ca. 1 Liter rekombinierte Vollmilch mit 3,5 % Fett

<u>Trockenmischung für 1 Liter Milchsatzlösung</u>	
KH_2PO_4	1,580 g
$\text{K}_3\text{-Citrat} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,203 g
$\text{Na}_3\text{-Citrat} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	2,120 g
K_2SO_4	0,180 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,320 g
MgCl_2	0,306 g
K_2CO_3	0,300 g
KCl	0,599 g

Abbildung 53: Zusammensetzung der synthetischen Milchsatzlösung nach Jenness und Koops (1962)

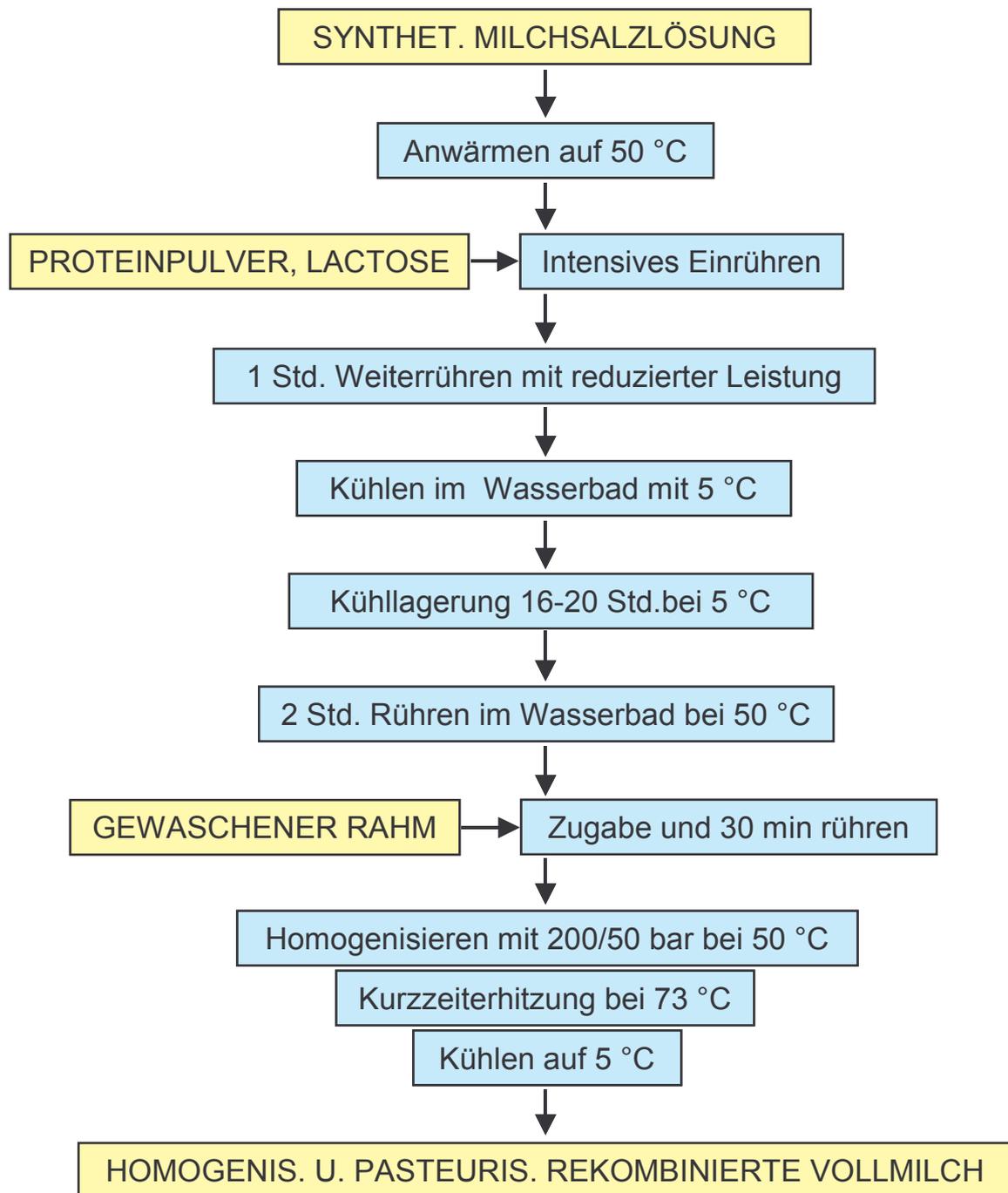


Abbildung 54: Herstellung von rekombinierter Vollmilch (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AIF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

Die über die Laserbeugungsspektroskopie gemessenen volumenbezogenen Größenverteilungen der Fettkügelchen in der rekombinierten und Handelsmilch stimmten nahezu überein, wie **Abbildung 55** zeigt.

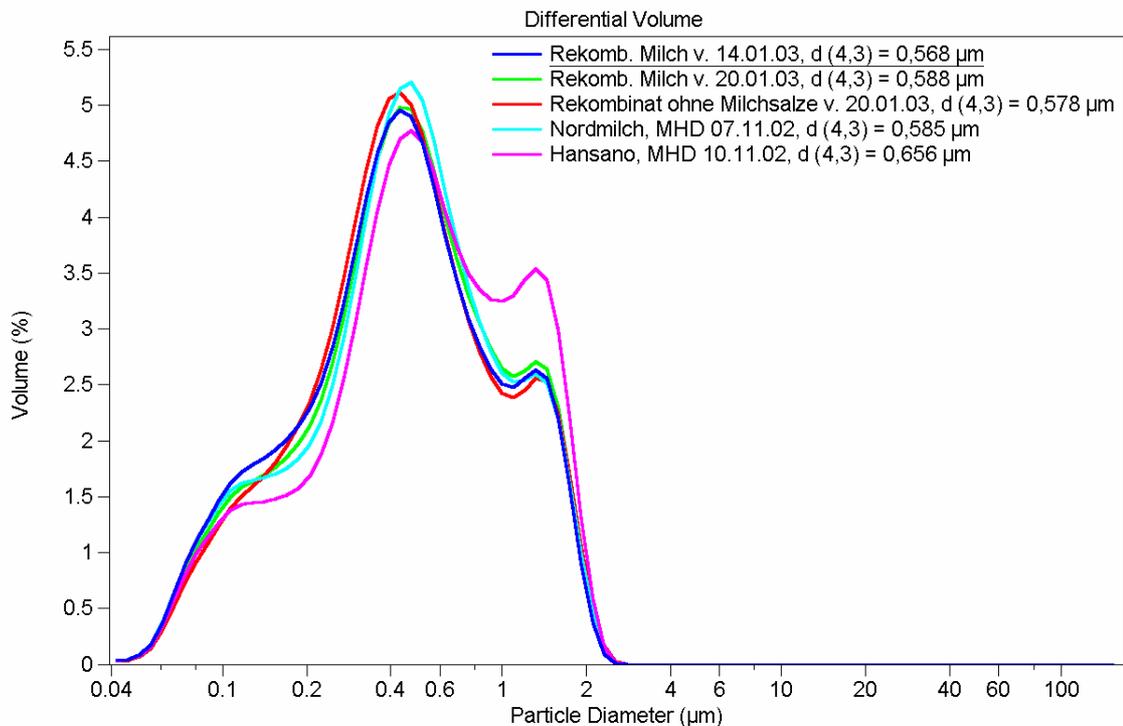


Abbildung 55: Volumenbezogene Fettkugelverteilungen bei pasteurisierter rekombinierter Milch und pasteurisierter Handels-Vollmilch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

Neben diesem Vollmilch-Rekombinat wurden nach dem gleichen Verfahren von der Vollmilch abweichende Rekombinate hergestellt. Bei Rekombinat 2 wurde anstelle der Milchsatzlösung nur destilliertes Wasser eingesetzt. Dies veränderte nicht die Fettkugelverteilung (rote Kurve in **Abbildung 55**), senkte aber den pH-Wert um 0,1–0,15.

Wurde in der rekombinierten Vollmilch der Caseinanteil von 2,8 auf 4,2 und 5,6 % erhöht, gingen die kleinen Caseinmicellen (meist $< 0,3 \mu\text{m}$) deutlicher in die Verteilungskurve ein (**Abbildung 56**).

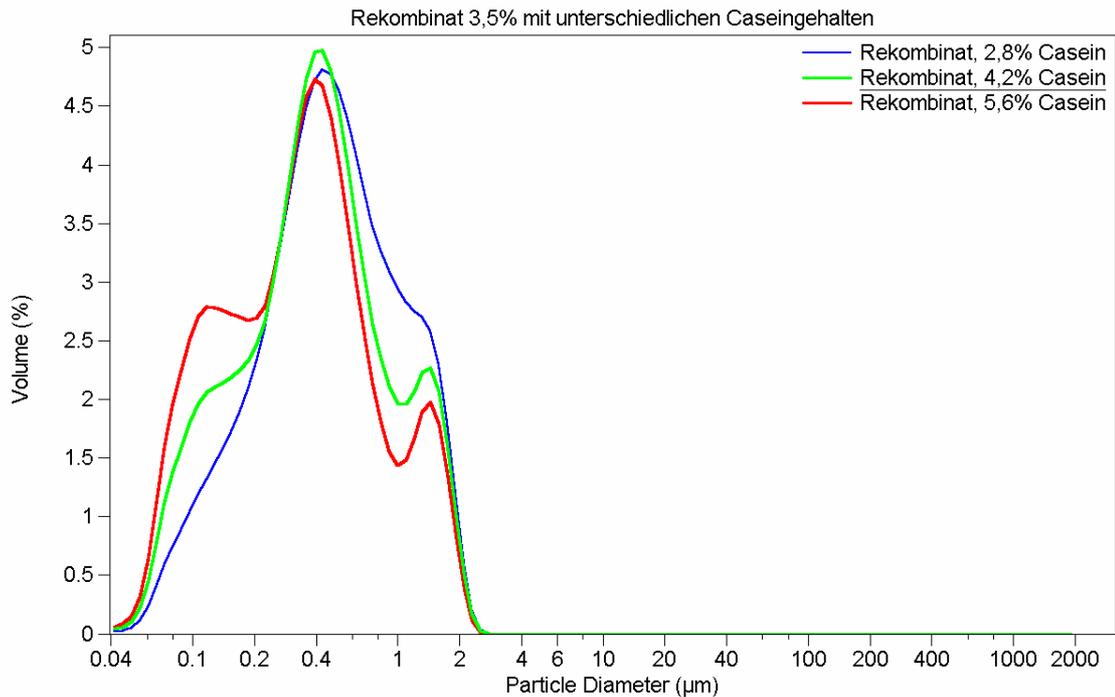


Abbildung 56: Vollmilch-Rekombinate mit unterschiedlichen Caseingehalten
(Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

8.1.3 Variation der Homogenisierung

8.1.3.1 Charakterisierung von Größe und Verteilung der Fettkügelchen und Milchproteinpartikel bei flüssigen Milchprodukten

Der Homogenisierereffekt wird über die resultierende Fettkügelchengröße und -verteilung erfasst. Eine lichtmikroskopische Analyse gibt zunächst Aufschluss über die ungefähre Größe der Fettkugeln und insbesondere darüber, ob die Fettkugeln einzeln oder in Trauben bzw. Aggregaten mit Proteinen vorliegen. Ein geeigneter Parameter zur Charakterisierung der Fettkügelchengröße ist das gewogene Mittel der Volumendichteverteilung (international d_{43} , nach DIN 66141: $d_{1,3}$), das sich mit hinreichender Genauigkeit über eine Trübungsmessung (z. B. bei 900 nm) ermitteln lässt (Buchheim und Peters, 1985) Mit Hilfe der Laserbeugungsspektroskopie sind darüber hinaus genaue Bestimmungen der Größenverteilungen von Fett- und Eiweißpartikeln sowie von Aggregaten aus beiden möglich. Für besondere Fragestellungen, die z. B. die Partikelstruktur betreffen (z.B. bei Fettkugel-Eiweiß-Aggregaten in Kondensmilch), eignet sich in besonderem Maße die Elektronenmikroskopie (Buchheim et al., 1986).

8.1.3.2 Vorversuche und Versuchsdurchführung an der BFEL (Kiel)

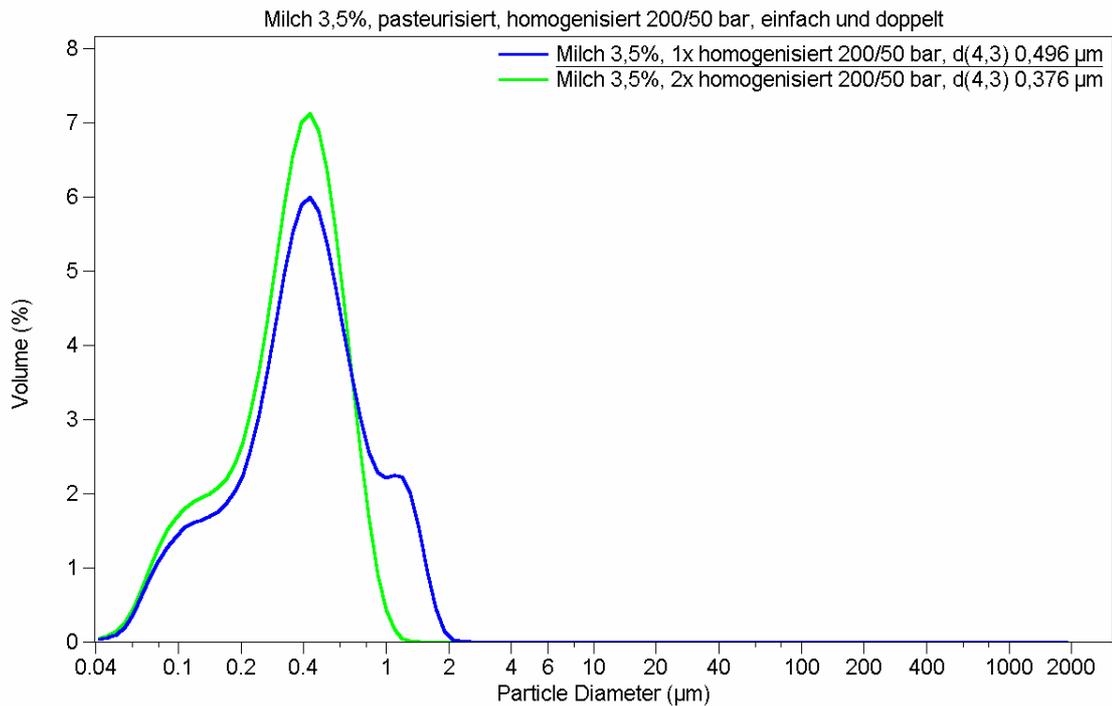


Abbildung 57: Partikelverteilung bei ein- und zweimal homogenisierter pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

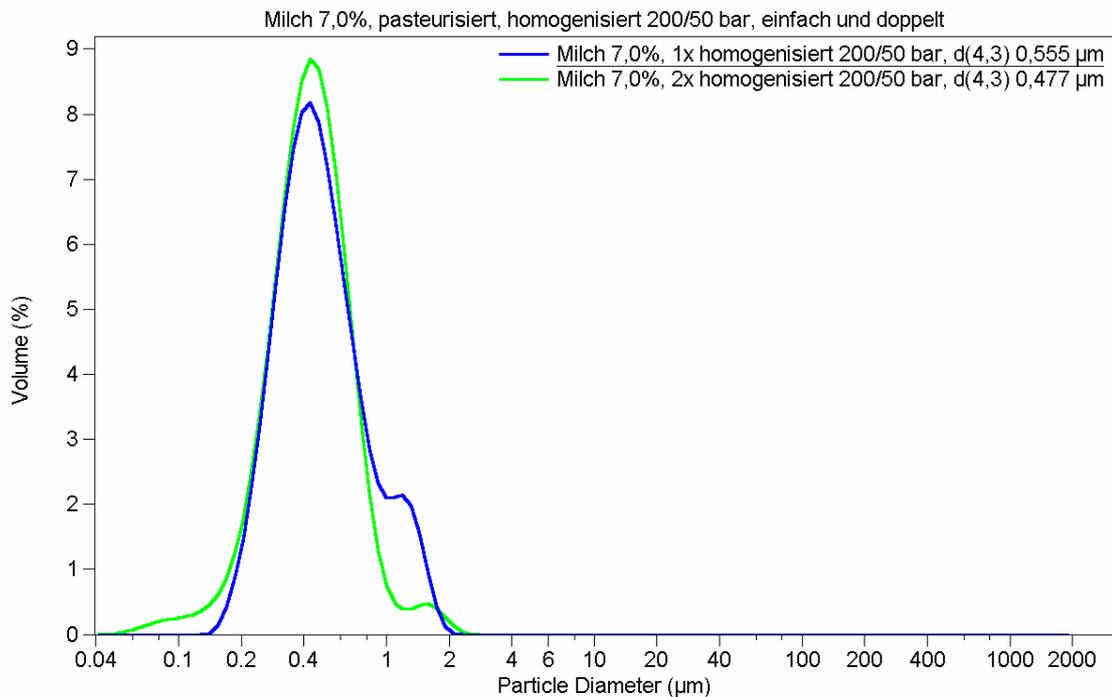


Abbildung 58: Partikelverteilung bei ein- und zweimal homogenisierter Milch mit 7,0 % Fett (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

Durch einen verringerten Fettkugeldurchmesser wird deren Gesamtoberfläche vergrößert, die Vollmundigkeit ebenso wie die Weißkraft im Kaffeegetränk erhöht. Als Basis wurden die Fettkugelverteilungen einer normal homogenisierten (200/50 bar) und pasteurisierten Vollmilch mit denen einer gleich behandelten fettarmen Milch verglichen. Die volumenbezogenen und oberflächenbezogenen Mittelwerte $d[4,3]$ und $d[3,2]$ von 4 Vollmilchproben sind in **Tabelle 23** angegeben.

Tabelle 23: Volumen- u. oberflächenbezogene Mittelwerte der Fettkugelverteilungen in Vollmilch

Vollmilch (3,5 % Fett) vom	$d[4,3]$ (μm)	$d[3,2]$ (μm)
24.06.2003	0,478	0,296
16.06.2003	0,474	0,294
19.05.2003	0,471	0,302
06.05.2003	0,459	0,291

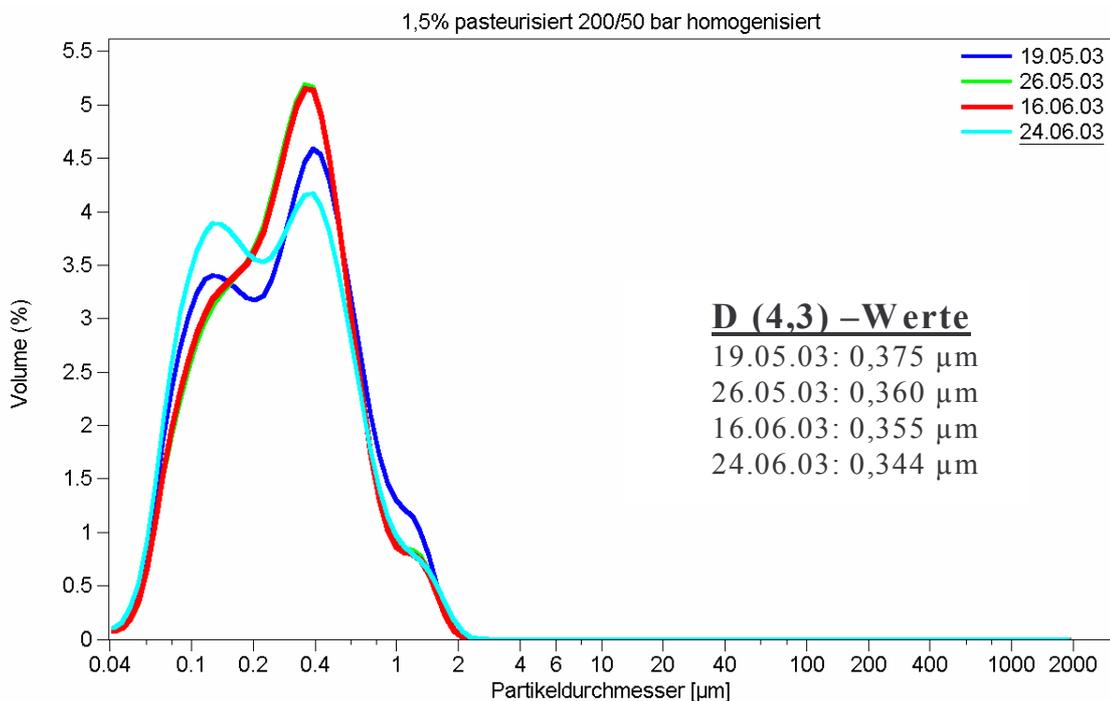


Abbildung 59: Partikelverteilung bei fettarmer homogenisierter und pasteurisierter Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

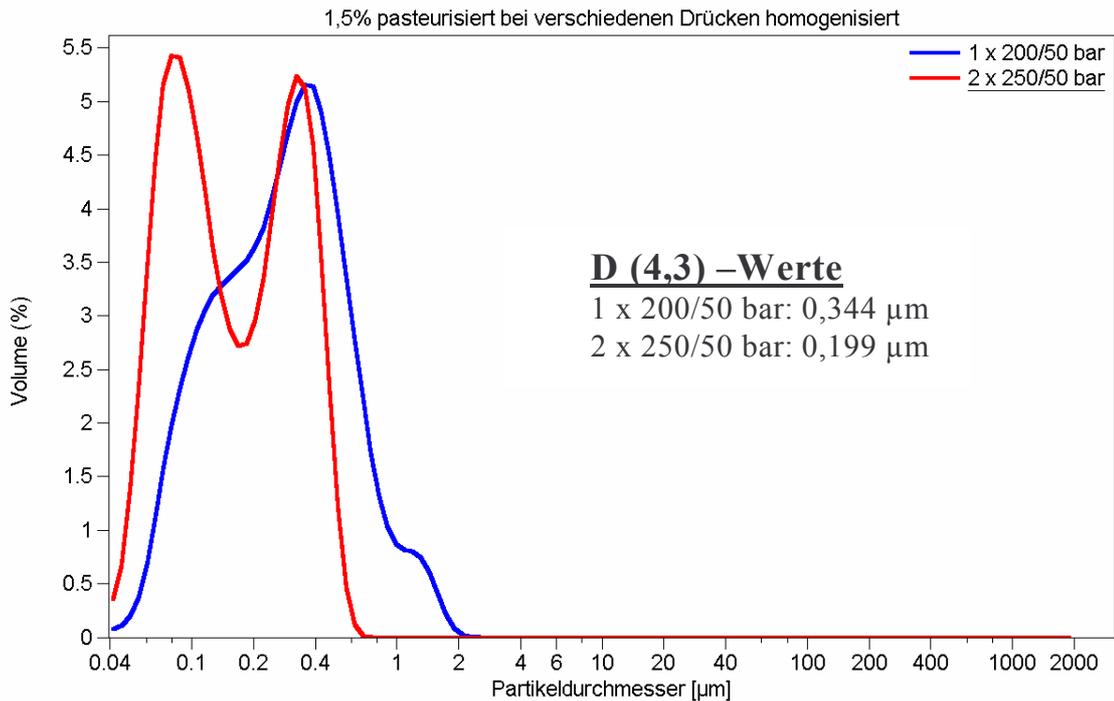


Abbildung 60: Vergleich zwischen einmal mit 200/50 bar und zweimal mit 250/50 bar homogenisierten fettarmen Proben (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

8.1.3.3 Herstellung der doppelt homogenisierten Milchproben

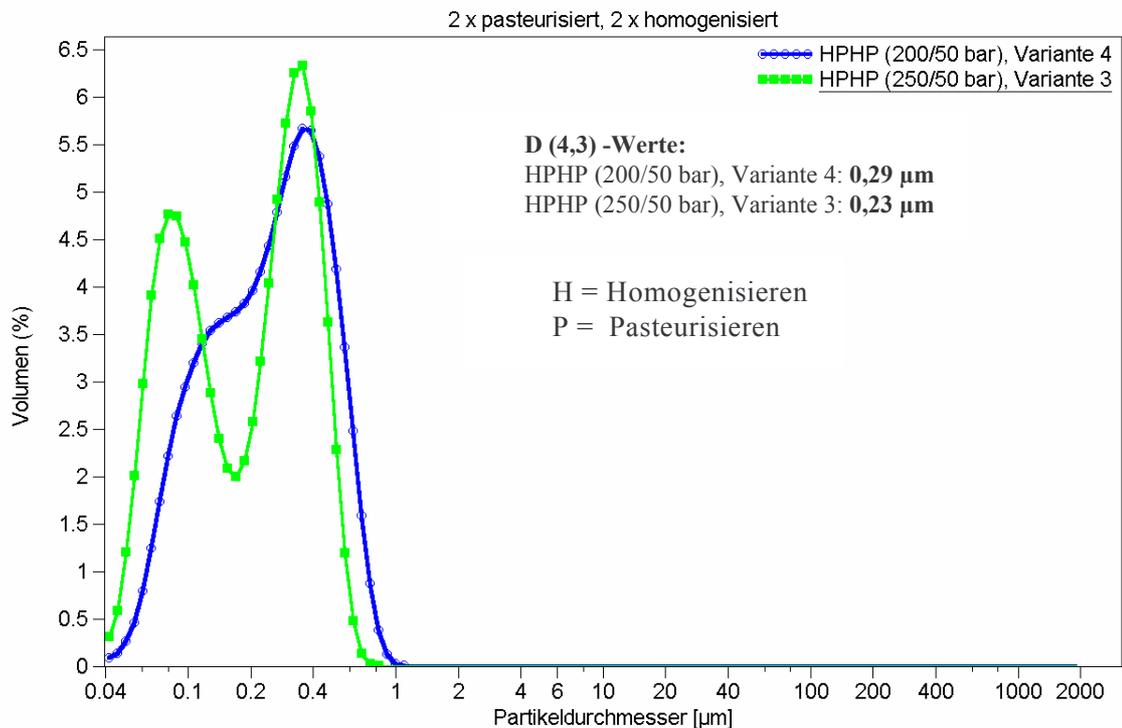


Abbildung 61: Partikelverteilung bei je doppelt homogenisierter und pasteurisierter fettarmer Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

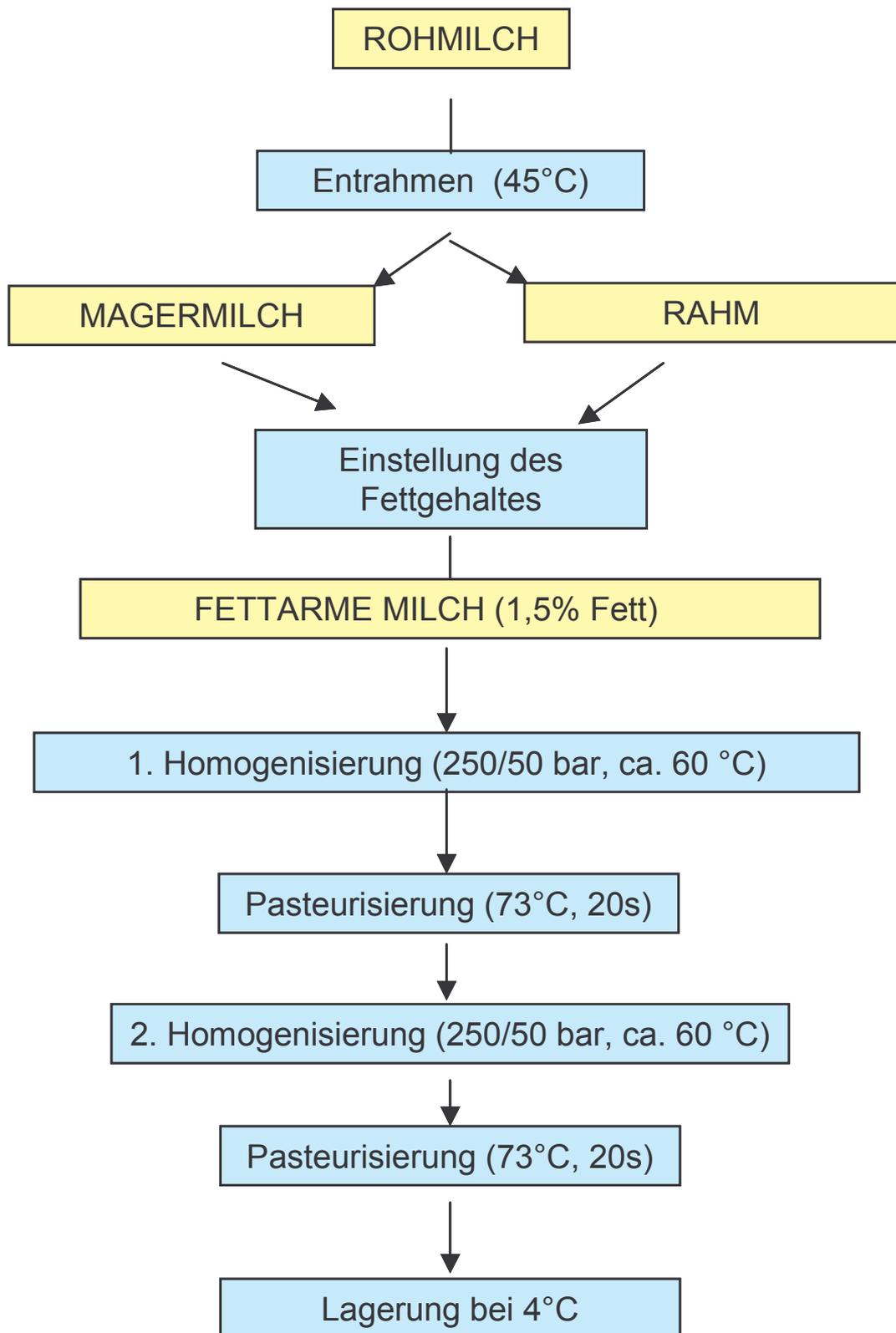


Abbildung 62: Zweifache Homogenisierung und Pasteurisierung von fettarmer Milch (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

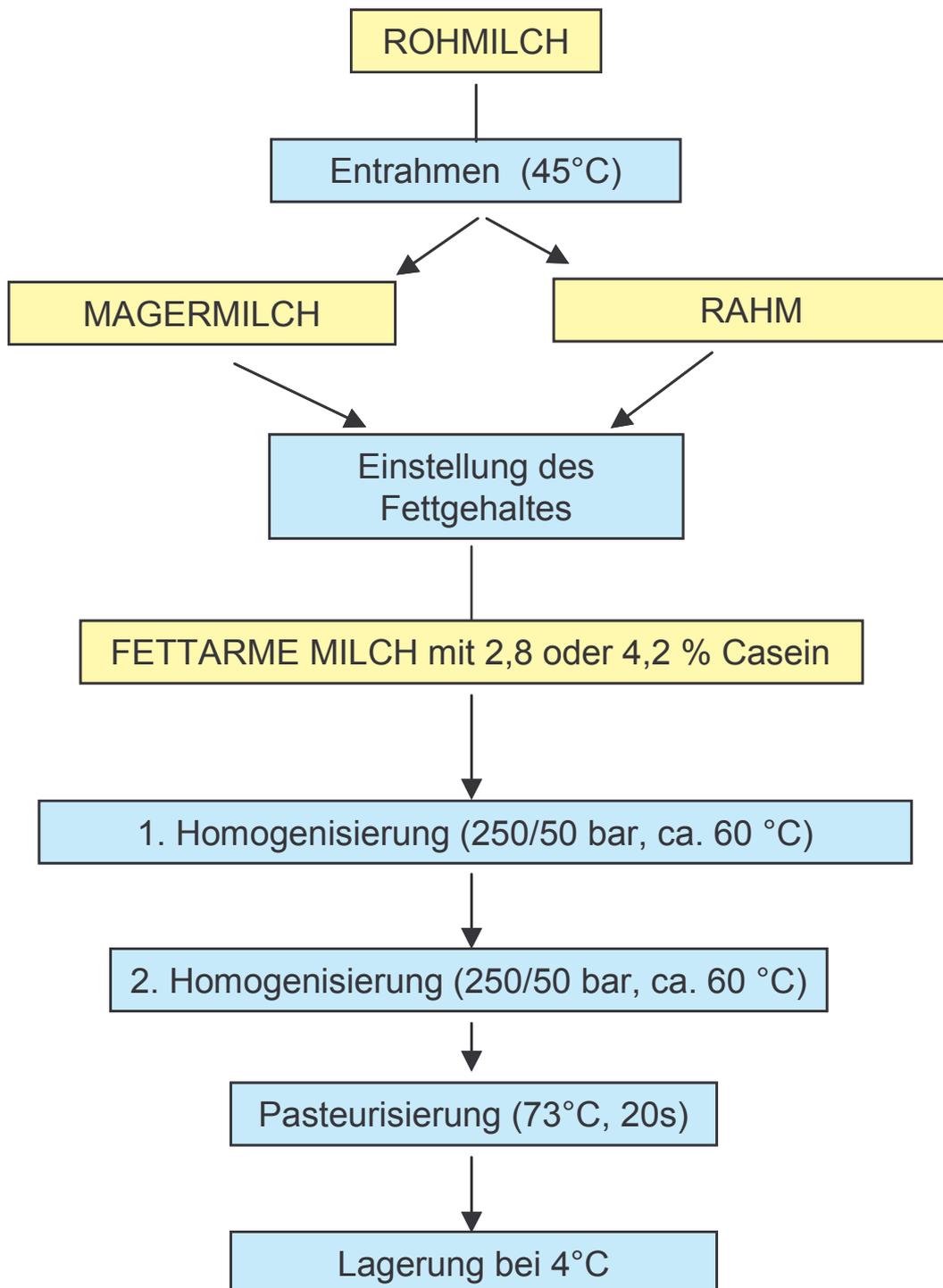


Abbildung 63: Verfahrensweg für zweimal unmittelbar hintereinander homogenisierte und dann pasteurisierte Milch mit 1,5 % Fett (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

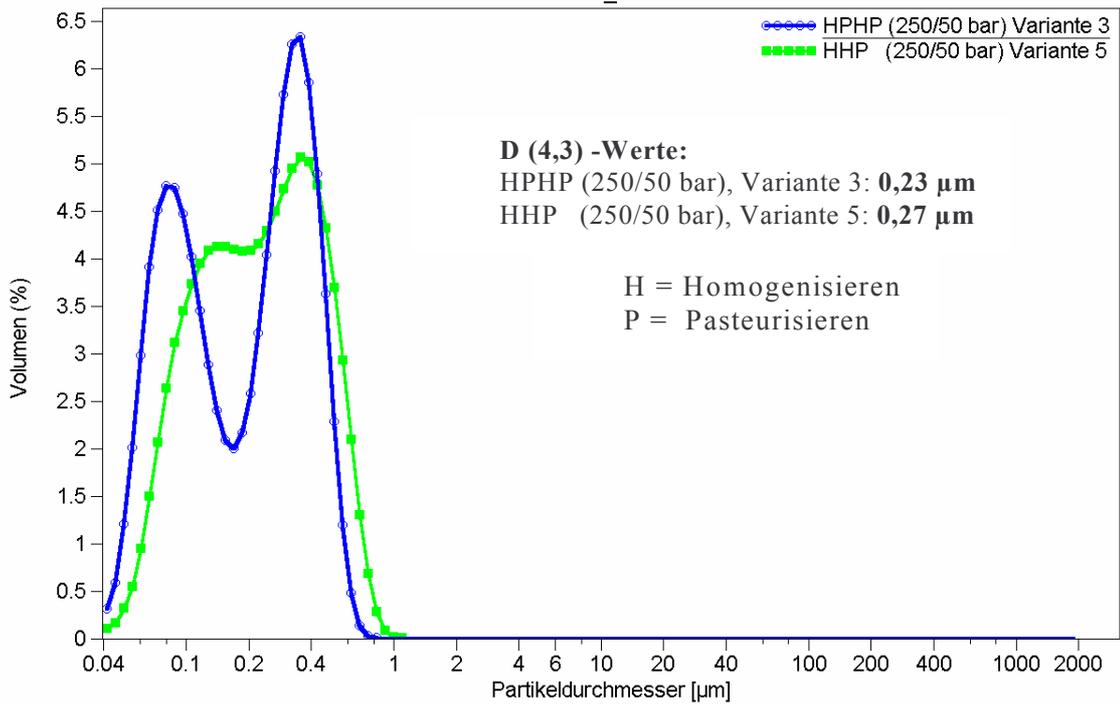


Abbildung 64: Partikelverteilung bei 2 Varianten von zweimal homogenisierter fettarmer Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

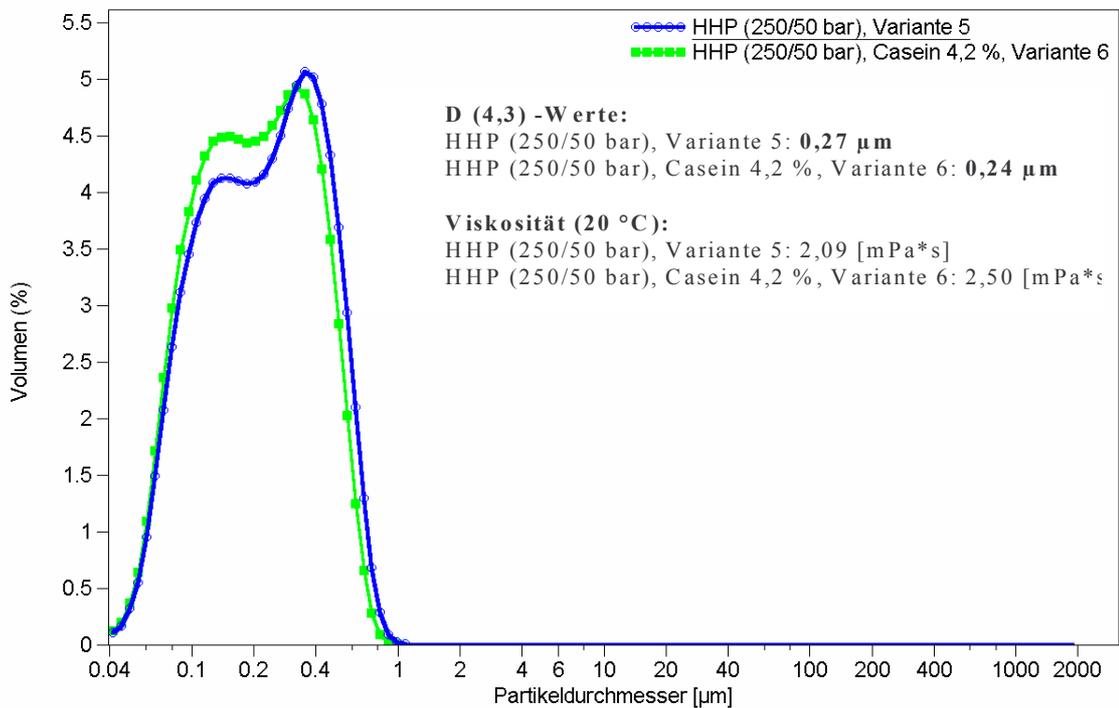


Abbildung 65: Partikelverteilungen bei fettarmen Milchproben mit unterschiedlichem Caseingehalt (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

8.1.3.4 Berechnung der Gesamtoberfläche der Fettkügelchen

Die Gesamtoberfläche der Fettkugeln in der Milch lässt sich aus dem $d[3,2]$ -Wert berechnen:

Spezifische volumenbezogene Oberfläche

$$S_v = \frac{\text{Oberfläche (der dispersen Phase)}}{\text{Volumen (der dispersen Phase)}} = \frac{6}{d_{32}}$$

(d_{32} ist der oberflächenbezogene arithmetische Durchmesser der Fettkugeln)

Wird d in μm gemessen, so erhält man S_v in m^2 pro ml Fett!

Beispiel für eine Milch mit 3,5 % Fett und $d_{32} = 0,6 \mu\text{m}$:

$$S_v = 10 \text{ m}^2 / \text{ml Fett}$$

$$35 \text{ g Fett } (\rho \approx 0,93 \text{ g/ml}) / \text{kg Milch} \\ = 37,6 \text{ ml Fett} \quad \quad \quad / \text{kg Milch}$$

$$\Rightarrow 376 \text{ m}^2 \text{ Fettkugeloberfläche} / \text{kg Milch}$$

Die Fettkugeloberfläche wird von ca. 10 mg Eiweiß/ m^2 bedeckt (Walstra et al., 1999). Dies ist aber als grobe Schätzung anzusehen, die nur als Anhaltspunkt dienen kann. Sie wird sicherlich nicht für alle unterschiedlich bearbeiteten Milchproben gleichermaßen gelten können (Hoffmann, 2004).

Trotz dieser Einschränkungen wurde für ausgewählte Milchproben mit diesem Wert gerechnet (Tabelle 24).

Tabelle 24: Berechnung der Fettkugeloberfläche bei ausgewählten Milchproben

HOMOGENISIERTE, PASTEURISIERTE MILCH	$D[4,3]$ (μM)	$D[3,2]$ (μM)	FETTKUGELOBERFLÄCHE (M^2/L)
3,5 % Fett, 1 x 200/50 bar	0,478	0,296	763
1,5 % Fett, 1 x 200/50 bar	0,344	0,188	514
1,5 % Fett, 2 x 250/50 bar	0,199	0,126	767
		nur Werte > 0,195:	
1,5 % Fett, 1 x 200/50 bar		0,396	243
1,5 % Fett, 2 x 250/50 bar		0,305	316

8.1.3.5 Viskositätsmessungen

In **Tabelle 25** sind die Viskositäten von zwei Varianten doppelt homogenisierter fettarmer Milch sowie von „normaler“ Vollmilch dargestellt.

Tabelle 25: Viskositätsmessung

	Viskosität [Pa • s]	Dichte [g/cm ³]	Kinem. Viskosität [m ² /s]
Vollmilch	0,0023072	10 ⁻³	0,0023072
Variante 5	0,0020851	10 ⁻³	0,0020851
Variante 6	0,0025027	10 ⁻³	0,0025027

8.1.4 Variation der Erhitzung

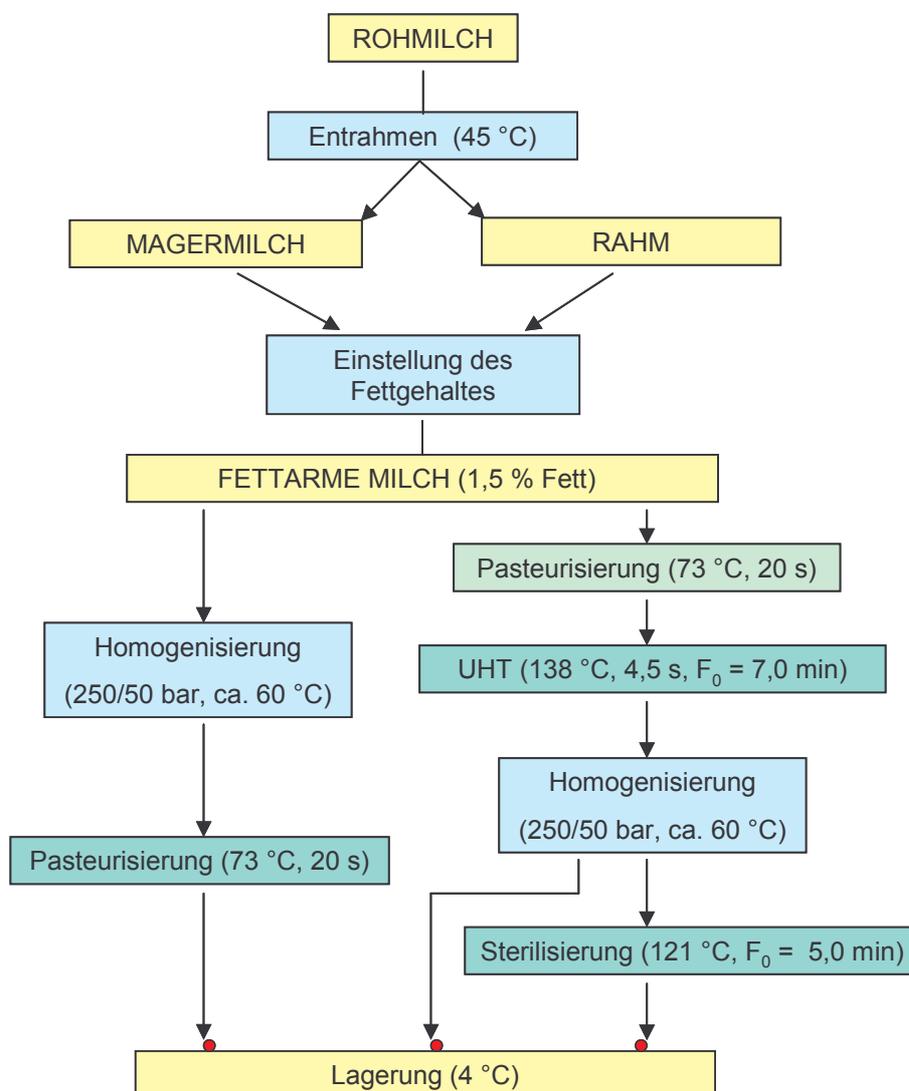


Abbildung 66: Herstellung von thermisch unterschiedlich behandelter fettarmer Milch (Schema aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

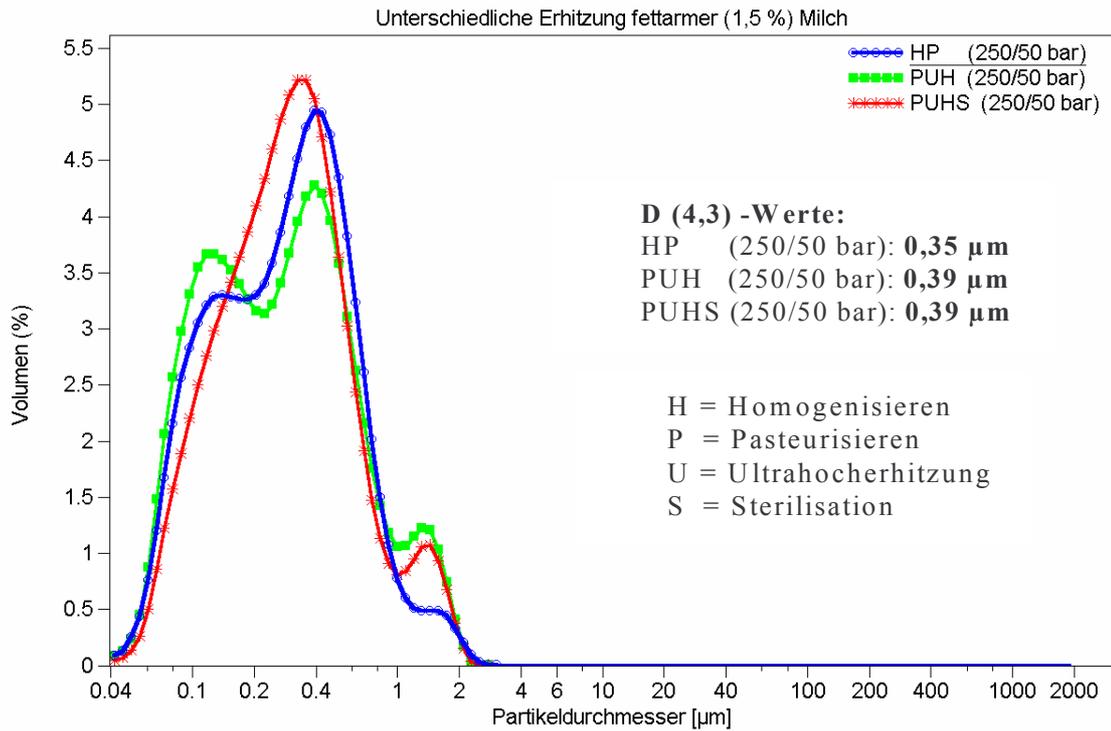


Abbildung 67: Partikelverteilung bei thermisch unterschiedlich behandelter, einmal homogenisierter fettarmer Milch (Diagramm aus: „Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N“; Hoffmann, 2004)

8.2 Kaffee

8.2.1 Temperaturverlauf des Kaffeegetränks

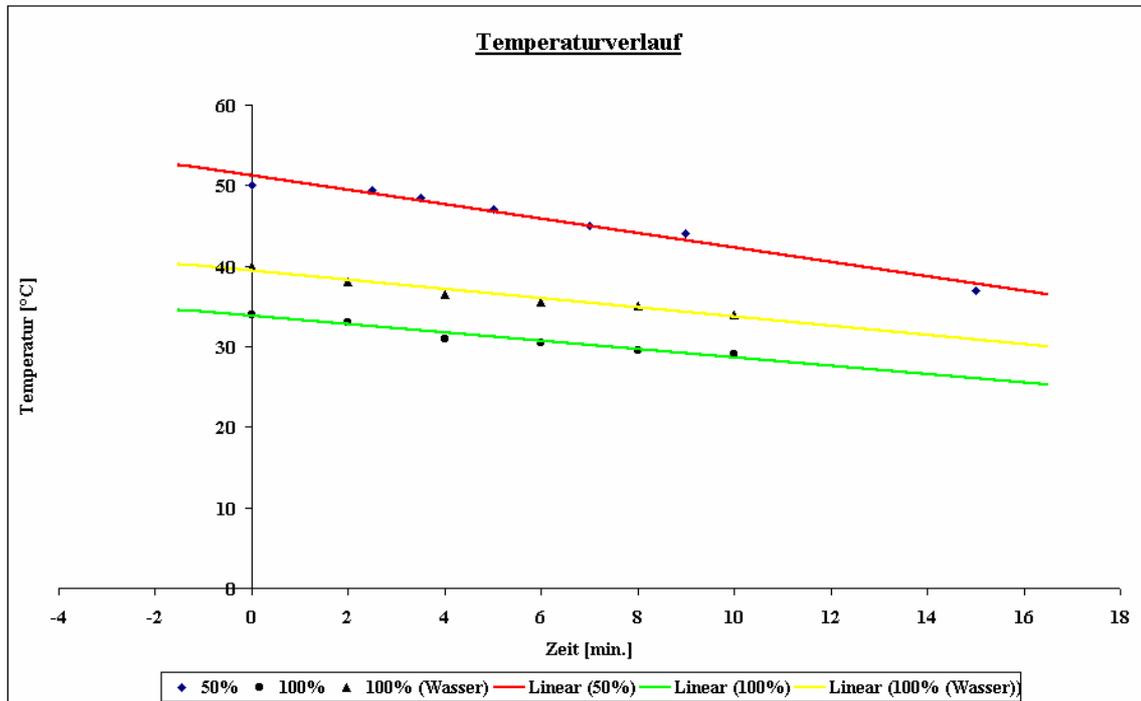


Abbildung 68: Temperaturverlauf eines schwarzen Kaffeegetränkes sowie mit Zusatz von 50 bzw. 100 % Wasser

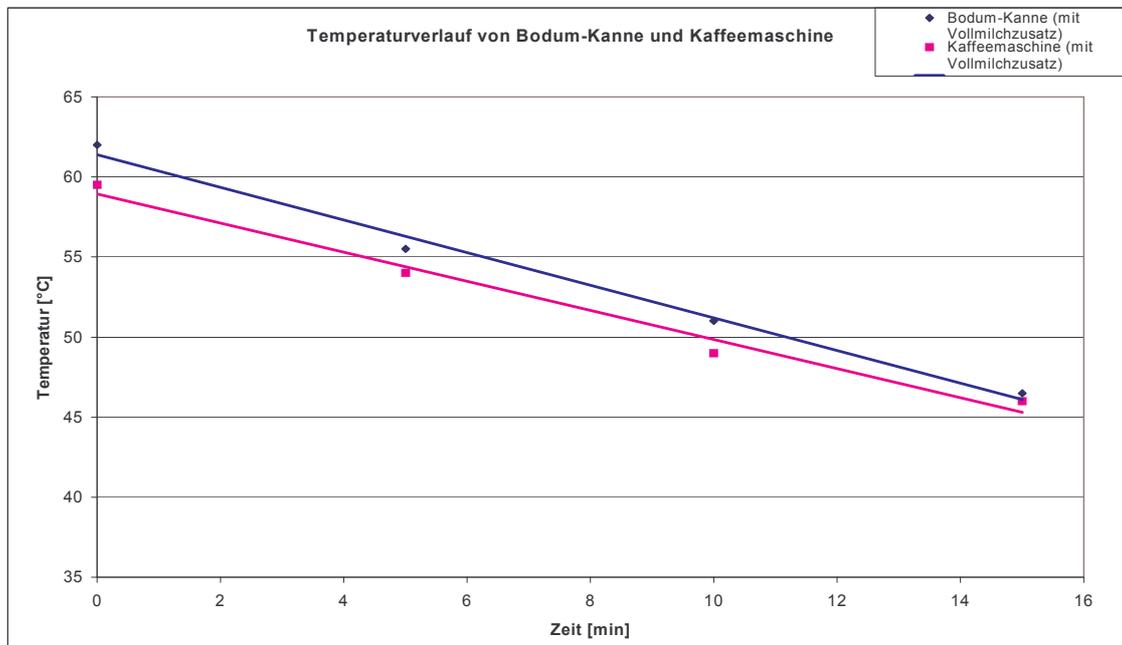


Abbildung 69: Temperaturverlauf von Kaffeegetränken mit Vollmilchzusatz (Zubereitung: Kaffeemaschine und Bodum-Kanne)

8.2.2 pH- Werte im Kaffeegetränk unter Zugabe von Molkenprotein und Casein

Tabelle 26: pH-Werte bei Kaffeegetränken mit Milchproteinzusätzen

Kaffeegetränk mit Zusatz:	pH-Werte	
	nach 5 min.	nach 15 min.
Wasser	4,75	4,83
0,8 g Casein	5,30	5,40
4,0 g Casein	5,90	5,98
0,2 g Molkenprotein	4,91	4,99
1,5 g Molkenprotein	5,10	5,12
0,8 g Casein; 0,2 g Molkenprotein	5,25	5,33

8.2.3 pH-Vergleich von Kaffees heller und dunkler Röstung

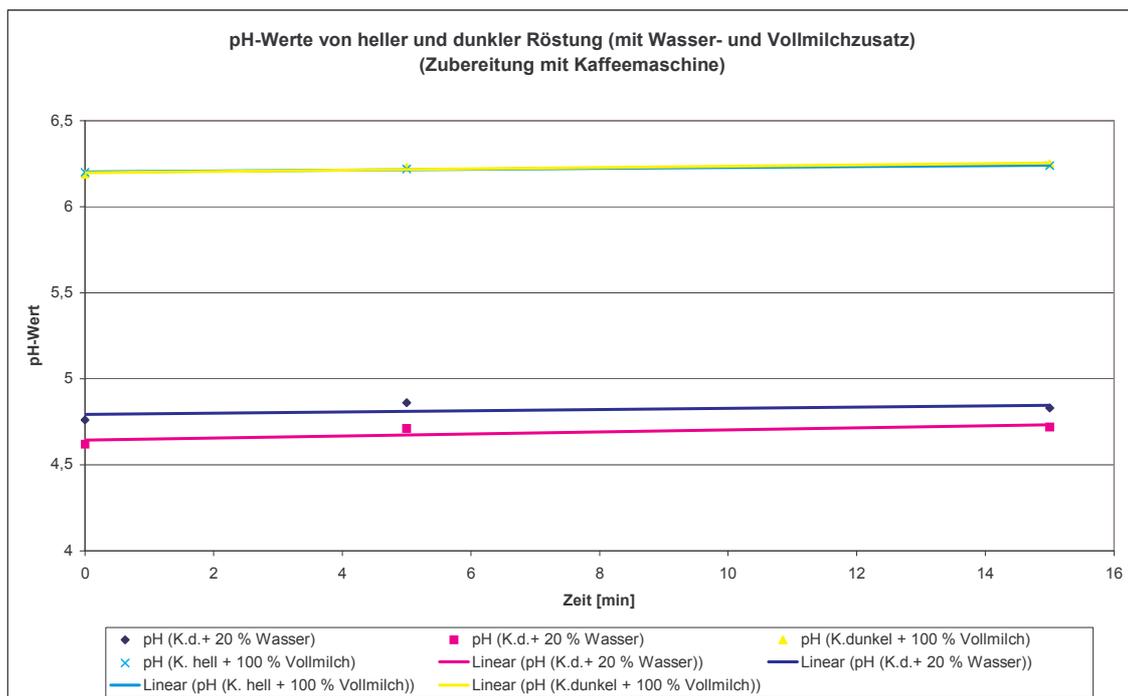


Abbildung 70: pH-Werte zum Vergleich von Kaffees heller und dunkler Röstung (Zubereitung: Kaffeemaschine)

8.3 Gräteparameter

8.3.1 Kaffeemühle

Gerät:	Elektro-Kaffeemühle
Hersteller:	Firma Stawert, Hamburg
Typ:	Mahlkönig
Kenndaten:	die Reproduzierbarkeit der Korngröße wurde bei der Firma Tchibo (Hamburg) überprüft, die Konstanz des Mahlgrades ist gewährleistet: Partikelgrößenanalyse mittels Trockendispergierer: 0,30 mm (\pm 0,04 mm)

8.3.2 Kaffeemaschine

Gerät:	Elektrische Kaffeemaschine
Hersteller:	Firma Tchibo
Typ:	Tchibo mat

8.3.3 Flowmeter

Gerät:	Digital Flowmeter
Hersteller:	Jour Research7 Resteck, Bad Soden
Flow Range:	0,1 bis 500 ccm/ min

8.3.4 Tenax-Röhrchen

Hersteller:	Supelco
Trägermaterial:	Tenax TA [®]
Körngröße:	Mesh 60/80
Lagerung:	nach Entnahme aus dem GC bis zur nächsten Messung unverschlossen im Trockenschrank bei 105 °C

8.3.5 Oral Breath Sampler (OBS)

Gerät:	Gas Sampler GS 301, Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim a.d. Ruhr
Flow:	0,3 L/ min
Volumen:	1,0 L
Probevolumen:	20 mL
Spülmethode:	0,5 NL

Durchführung des OBS

- Vorbereiten der Apparatur:
 - 1) Laden und überprüfen der Spülmethode
 - 2) Laden der Methode zur Einzelmessung
 - 3) Einstellen der Parameter FLOW auf 0,3 L/ min und Volumen auf 1,0 L
 - 4) Gerät in Startstellung bringen
 - 5) Mundstück gut mit Schliff fett einfetten und mit Watte und Calciumchlorid bestücken
 - 6) Tenax-Röhrchen in den Autosampler einspannen
- Kaffeebohnen mahlen (s.o)
- Kaffeegetränk brühen (s.o)
- 5 mL Zusatz (Wasser, Milch oder Milchbestandteil in Wasser gelöst) im Becherglas abwägen
- sofort im Anschluss an das Aufbrühen des Kaffeegetränks 25 mL davon entnehmen und in das Becherglas abwägen
- 20 mL von dem Getränk in einen Probenbecher aus Plastik mit Skala abfüllen
- der Proband nimmt das Kaffeegetränk in den Mundraum
- „Oral Breath Sampler“ starten
- während der Dauer der Spülmethode des Geräts, spült der Proband den Mundraum mit dem Getränk
- wenn die Spülmethode beendet ist (nach ca. 10 sec), wird das Kaffeegetränk von dem Probanden heruntergeschluckt und das Mundstück mit den Lippen umschlossen
- der Gasraum der Mundhöhle wird abgesogen (1,0 L bei 0,3 L/ min)

Standardabweichungen bei der OBS-Probennahme

Tabelle 27: Standardabweichungen [%] bei der OBS (3 Prüfpersonen) – Anzahl der Messungen je Person mind. 3

	MP (g)		Casein (g)		Varianten					Erhitzung		
	0,60	1,50	2,70	4,00	V3	V4	V5	V6	VM	P	UHT	S
2-Propanon	12	6	20	7	20	9	20	11	22	22	11	24
2-Methylpropanal	23	26	13	23	8	35	32	27	27	18	32	13
2-Methylfuran	34	8	28	39	20	34	22	22	27	22	26	13
2,3-Butandion	21	30	26	7	16	19	73	20	5	4	30	0
3-Methylbutanal	12	25	20	21	33	50	42	46	52	31	22	29
2-Methylbutanal	6	28	17	32	38	29	28	42	30	21	14	29
2,5-Dimethylfuran	27	8	3	19						19	16	13
Essigsäure	30	96	30	60	25	33	53	15	25	14	31	11
2,3-Pentadion	13	18	13	12	18	29	47	53	55	24	21	26
Dimethyldisulfid	33	13	15	15	20	17	20	23	47	8	16	21
Pyrazin	13	0	19	13	7	11	17	17	19	8	16	21
1-Methyl-1H-pyrrol	9	12	22	23	32	47	45	28	59	8	14	20
Pyridin	10	13	14	10	15	17	17	17	31	29	4	1
Methylpyrazin	11	19	12	9	11	8	18	21	16	13	7	4
Furancarboxaldehyd	23	24	19	10	20	17	31	29	22	27	14	3
2,5-Dimethylpyrazin	23	22	9	11	13	2	16	15	13	4	3	2
Ethylpyrazin	17	6	26	18	11	10	29	15	40	3	6	5
2-Furanmethanol	24	44	33	21	14	8	17	10	32	8	20	30
2-Ethyl-6-methylpyrazin	26	2	29	2	15	24	2	12	18	13	18	10
2-Ethyl-5-methylpyrazin	3	9	11	18	16	13	6	12	23	8	10	7
2-Furanmethanol-acetat	18	49	33	19	9	14	15	23	42	26	30	38
2-Furfurylmethylsulfid	5	21	38	14						16	22	14
5-M-2-Furfural	23	26	16	7	10	16	23	31	16	24	38	43
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	20	15	14	11	7	7	12	17	39	11	17	14
Benzenacetaldehyd	14	41	10	15	12	8	17	32	21	13	10	17
2-Methoxyphenol	12	41	9	8	19	9	6	9	12	5	6	18

8.3.6 GC-FID

(Verwendet bei den CHARM-Analysen)

Gerät:	GC Hewlett-Packard 5890 II, Waldbronn
Stationäre Phase:	DB-5DB 5 (Firma Hewlett-Packard, Waldbronn) Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,53 mm, Filmdicke: 1,5 µm
Trap:	DB-5DB 5 (Firma Hewlett-Packard, Waldbronn) Länge: 40 cm, Innendurchmesser: 0,53 mm, Filmdicke: 5 µm
Trärgas:	Helium, Vordruck 40 kPa
Make-up-Gas:	Helium, 30 mL/ min
Brenngase:	Wasserstoff, 30 mL/ min, Sauerstoff, 300 mL/ min
Split:	Split im Verhältnis 1:1 zum FID und zum SP zwischen dem Splitter und FID bzw. SP werden unbelegte Fused-Silica-Kapillaren (50 cm x 0,53 mm ID) verwendet.
Detektor:	FID, SP
Detektortemperatur:	300 °C
Injektor:	Purge und Trap-System CP 4001 (Firma Chrompack)
Temperatur der Trap während Precool und Desorption:	-130 °C
Desorptionsflow:	12 mL/ min
Desorptionszeit:	15 min
Temperatur des Desorptionsofens während Backflush:	250 °C
Dauer des Backflush:	25 min bei 40 mL/ min
Temperaturprogramm:	-5 °C für 1 min isotherm 4 °C pro Minute auf 50 °C 6 °C pro Minute auf 120 °C 8 °C pro Minute auf 250 °C 250 °C für 2 Minuten isotherm
Auswerteeinheit:	PC mit HP Chem Station
Schreiber für CHARM:	W+W electronic Inc. (Chart-Speed: 10 cm/min)

8.3.6.1 GC/FID-Chromatogramme

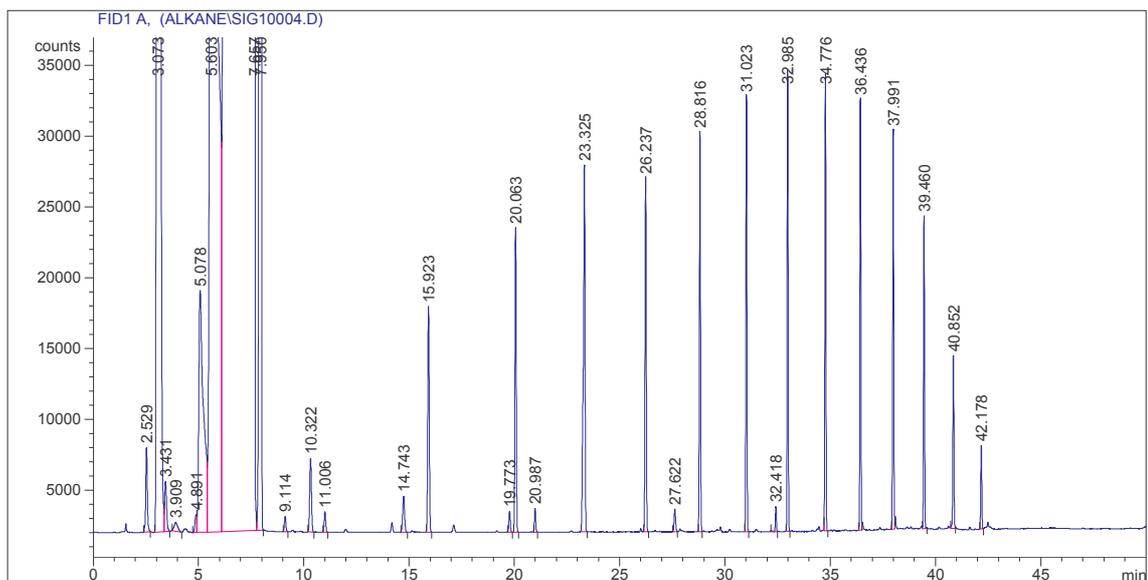


Abbildung 71: GC/FID-Chromatogramm eines Alkanstandards (C₅-C₁₈)

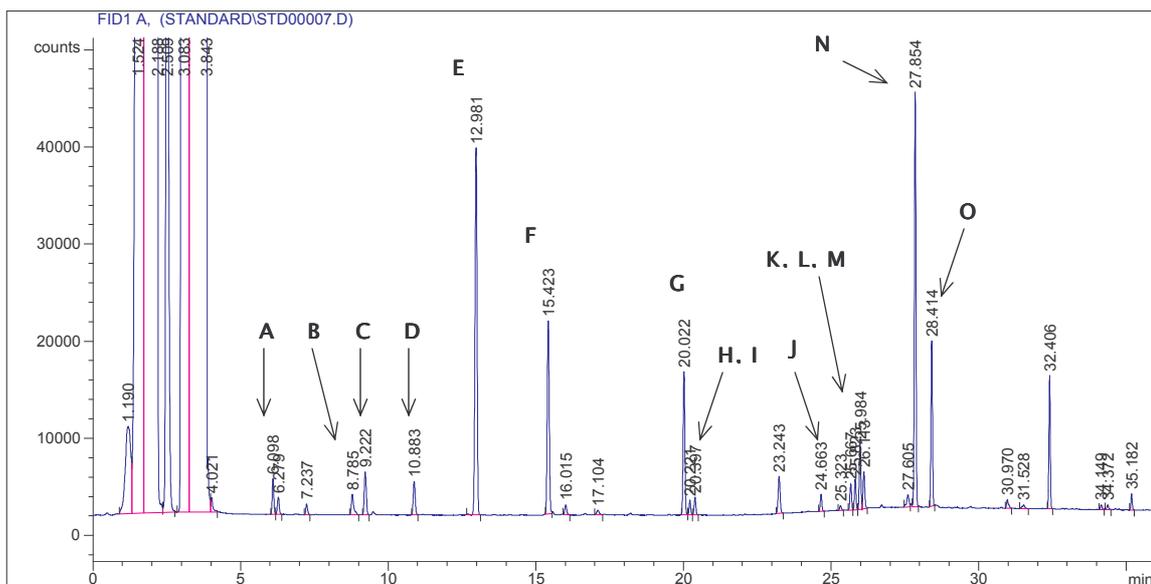


Abbildung 72: GC/FID-Chromatogramm eines Aromastoffmischstandards

(Zusammensetzung: **A** – 2,3-Butadion, **B** – 3-Methylbutanal, **C** – 2-Methylbutanal, **D** – 2,3-Pentadion, **E** – DMDS, **F** – 2-Hexanon, **G** – cis-4-Heptenal, **H** – Methional, **I** – 2-Furfurylthiol, **J** – Phenylacetaldehyd, **K** – 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, **L** – Guajacol, **M** – 2-Isopropyl-3-methoxypyrazin, **N** – E-2-Nonenal, **O** – 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin)

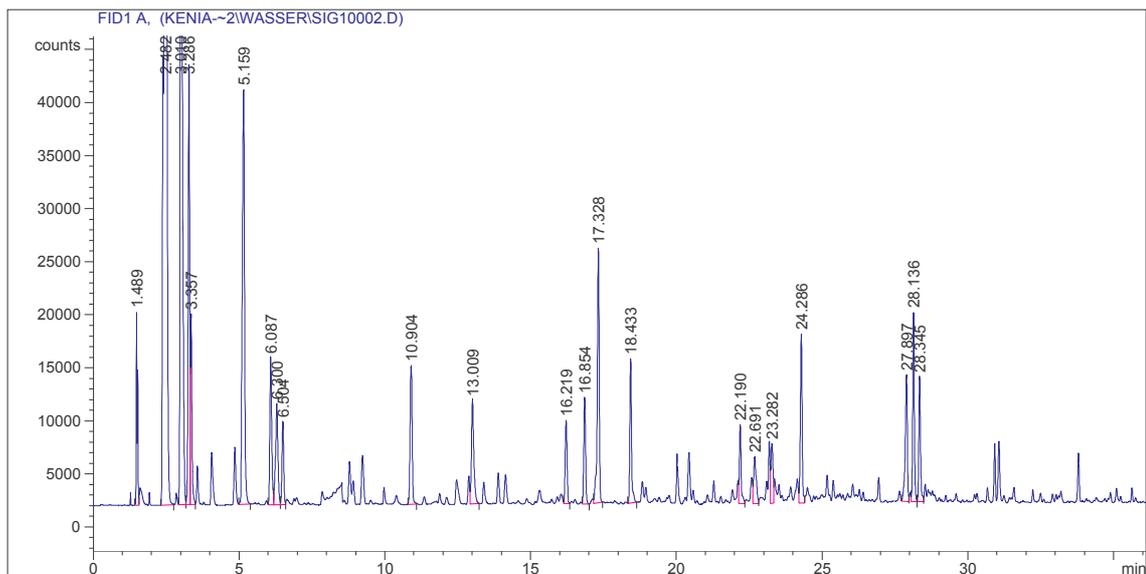


Abbildung 73: GC/FID-Chromatogramm eines schwarzen Kaffeegetränkes (OBS)

8.3.7 GC-MSD

Gerät:	GC Hewlett-Packard 5890 II, Waldbronn
Stationäre Phase:	V 1701 (Firma BGB, Adliswil, Schweiz) Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,5 µm
Trärgas:	Helium, 1 mL/ min
Injektor:	Thermodesorptionssystem TDS 2 mit Kaltaufgabesystem KAS 3 Incl. Stickstoffeinrichtung (beides Firma Gerstel, Mülheim a.d. Ruhr)
TDS 2-Parameter:	Sample Mode: Sample Remove Flow Mode: Splitless Anfangstemp. 30 °C Aufheizrate: 60 °C pro Minute auf 150 °C 1 Minute isotherm 40 °C pro Minute auf 300 °C
KAS 3-Parameter:	Endtemperatur: 300 °C für 3 Minuten isotherm Split Mode: splitless Splitless Time: 1 min Purge Time: 1 min Anfangstemp.: -150 °C Aufheizrate: 12 °C/ sec Endtemp.: 320 °C für 2 min isotherm
Controller:	C 505 (Firma Gerstel)
Detektor:	massenselektiver Detektor MS HP 5971 A (MSD) Sniffing-Port (SP)
Detektortemp.:	280 °C

MSD–Aufzeichnungsmodus: Totalionenstrom
Mass range (m/ z): 40–225
Threshold: 150
Ionisierungsverfahren: Elektronenstoßionisation
Angelegte Potentialdifferenz: 70 eV

Temperaturprogramm: 40 °C für 3 min isotherm
5 °C pro Minute auf 220 °C
8 °C pro Minute auf 250 °C
25 °C pro Minute auf 285 °C
285 °C für 10 min isotherm

8.3.7.1 MSD–Chromatogramme

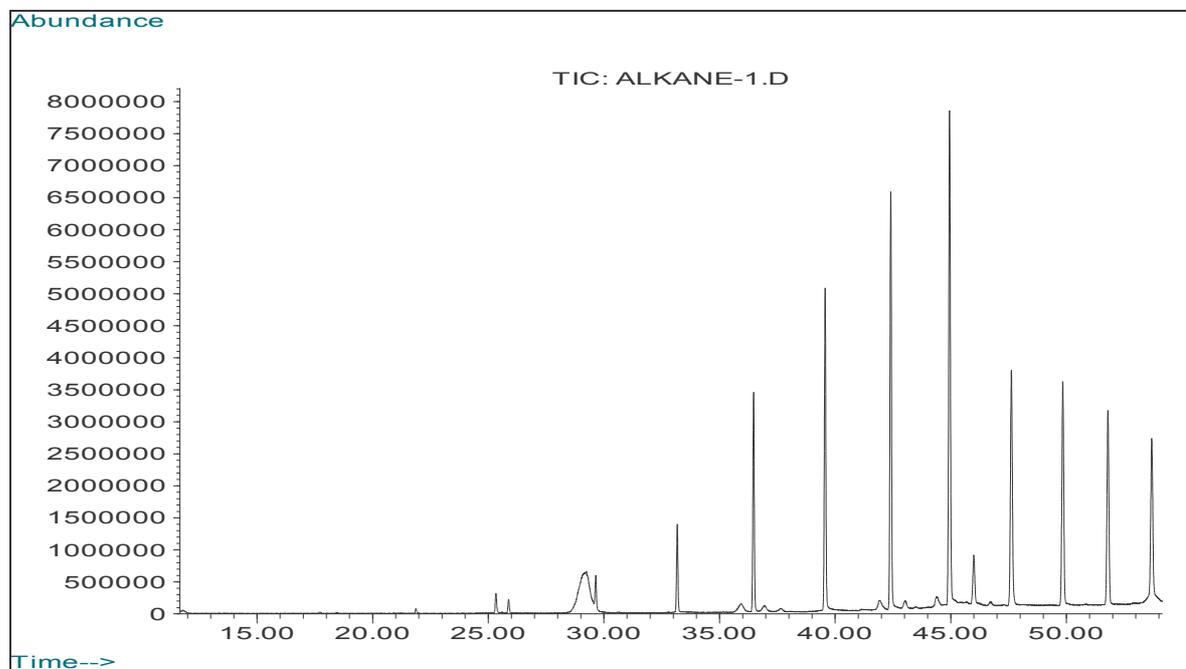


Abbildung 74: GC/MSD–Chromatogramm eines Alkanstandards (C₆–C₂₀)

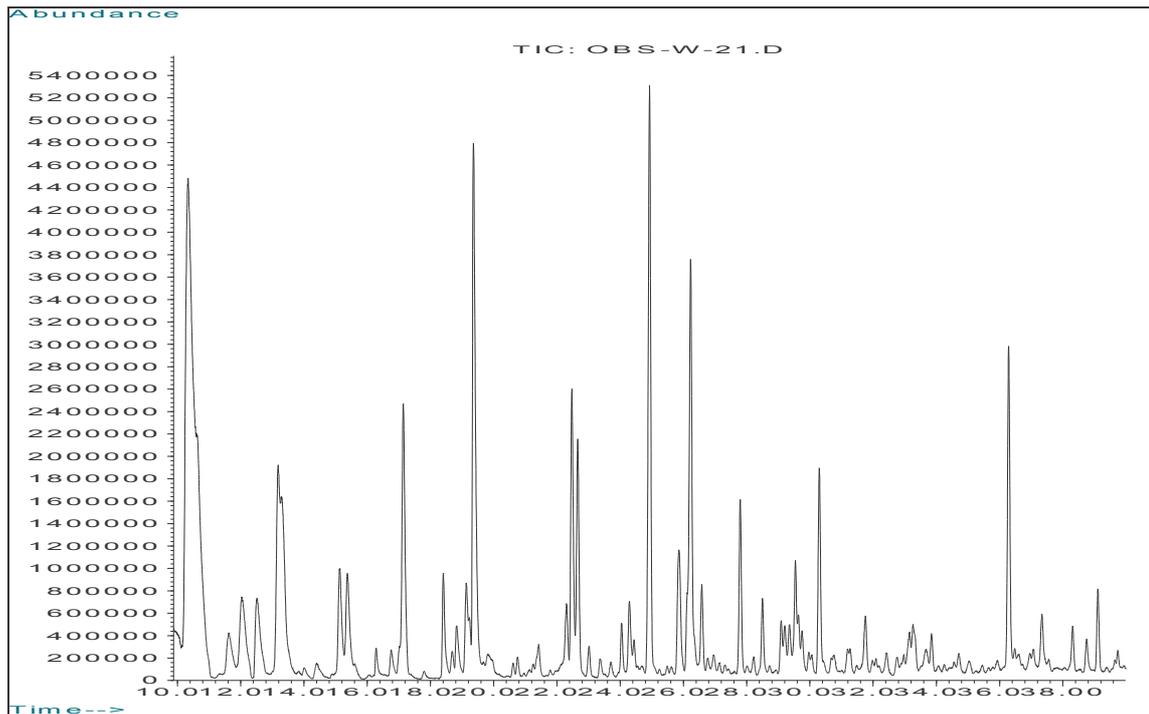


Abbildung 75: Chromatogramm eines schwarzen Kaffeegetränkes (OBS)

8.4 Identifizierung der Aromastoffe im Kaffee

Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte mit verschiedenen gaschromatographischen Methoden, die in Kapitel 2.2 dargestellt wurden. **Tabelle 28** stellt das an einer DB 5-Säule erstellte und **Tabelle 29** das an einer OV 1701-Säule erstellte Geruchsprotokoll dar. Die Untersuchungen an der DB 5-Säule erfolgten mittels GC-FID/O, die an der OV 1701-Säule mittels GC-MSD/O. Die Identifizierung der Verbindungen an der DB 5-Säule erfolgte über GC-Olfaktometrie, Berechnung der Retentionsindices und Vergleich der Retentionsindices mit Literaturdaten; die Identifizierung der Verbindungen an der OV 1701-Säule erfolgte auch über die Spektrenbibliothek Wiley 138 und Vergleichsspektren von Standardsubstanzen. Eine Identifizierung an der DB 5-Säulen erfolgte bereits bei Bücking (1999).

Die apparativen Geruchsuntersuchungen wurden auf wenige Komponenten beschränkt, um die Datenfülle zu reduzieren. Es wurden daher entsprechende Komponenten (in den folgenden Tabellen grau hinterlegt) ausgewählt, die einen Geruchseindruck und/oder eine Substanzklasse repräsentieren und somit als Leitsubstanzen (Tracer) dienen.

Tabelle 28: Geruchseindrücke und identifizierte Verbindungen an einer DB 5-Säule

Nr.	Rt DB 5	Geruchseindruck	RI DB 5	RI DB 5 Lit. ^{1) 2)}	Substanz
	1.30	alkoholisch, Ether			
	1.46	stinkig, Kohl			
	3.02	fruchtig, alkoholisch			
	3.25	Schoko, Apfel			
	3.30	Kohl			
	5.03	Schoko			
1	5.59	Butter, Karamell	566	592¹⁾	2,3-Butandion
	7.30	Knoblauch			
2	8.38	gärig, Apfel, stechend	641	652¹⁾	3-Methylbutanal
3	9.01	gärig, Apfel, stechend	655	663¹⁾	2-Methylbutanal
	10.42	Kartoffel			
4	10.47	Butter, Karamell	708	696¹⁾	2,3-Pentandion
5	12.55	Schwefel, Kohl	746	741¹⁾	Dimethyldisulfid
	14.47	Plastik			
	14.59	fruchtig			
6	15.28	etherisch, Nagellackentferner	792	896²⁾	2-Hexanon
	15.52	Gras			
	16.49	Kartoffel			
	17.42	medizinisch, stechend			
	17.45	schweißig			
	18.23	pilzig, erdig			
	18.40	Fruchtbonbon			
7	19.54	gärig, stinkig	896	899¹⁾	(Z)-4-Heptenal
8	20.11	Kartoffel	904	905¹⁾	Methional
9	20.17	Kaffee, röstig	907	911¹⁾	2-Furfurylthiol
	21.20	süßlich, fruchtig			
	22.30	Gas, stechend			
	22.40	Pilz			
	23.00	Nagellackentferner			
	24.02	Plastik			
10	24.39	Honig, Blumen	1046	1047¹⁾	Phenylacetaldehyd
	25.20	grün, blumig			
	25.35	gebrannte Mandeln			
	24.40	Pilz			
11	25.49	erdig, röstig	1086	1083¹⁾	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin
12	25.58	phenolisch, Nelke	1091	1089¹⁾	Guajacol
13	26.07	Erbse	1096	1096¹⁾	2-Isopropyl-3-methoxypyrazin
14	27.27	Gurke, fettig	1147	1161¹⁾	(E)-2-Nonenal
	27.31	Mandel (angebrannt)			
15	27.43	Bohne, Paprika	1157	1184¹⁾	2-Isobutyl-3-methoxypyrazin
	29.40	Kaffee			
	30.50	blumig			
	32.20	Nüsse			
	32.25	blumig			
	33.20	Kompott			
	33.27	süßlich, fruchtig			
	34.59	Kaffee			

¹⁾ (Rychlik et al., 1998), ²⁾ (Acree und Arn, 1997)

Tabelle 29: Geruchseindrücke an einer OV 1701-Säule

Nr.	RT OV 1701	GERUCHSEINDRUCK	RI OV 1701	RI OV 1701 Lit. ¹⁾	SUBSTANZ
	2.36	süßlich			
	4.24	stinkig, verbrannt			
	6.02	süßlich			
	8.25	süß			
	8.45	gärig			
	8.62	gärig, süß			
	10.01	stinkig, Kohl			
	10.34	alkoholisch, süß			
	10.59	Gummi, süß, gärig			
	11.82	Schoko, Apfel			
	11.92	Apfel			
	12.60	süß			
1	13.28	Butter, Karamell	683	692¹⁾	2,3-Butandion
	13.82	Schoko			
	15.01	Gummi, süß, gärig			
2	15.40	gärig, Apfel, stechend	741	730¹⁾	3-Methylbutanal
3	15.58	gärig, Apfel, stechend	745	744¹⁾	2-Methylbutanal
4	17.42	Butter, Karamell	792	788¹⁾	2,3-Pentadion
5	18.59	Schwefel, Kohl	821	794¹⁾	Dimethyldisulfid
	20.24	Plastik			
	20.75	verbranntes Plastik			
	21.78	Gras, grün			
6	22.48	Nagellackentferner	915	871³⁾	2-Hexanon
	25.94	Gas			
7	26.16	gärig, stinkig	1006	985¹⁾	(Z)-4-Heptenal
8	26.67	Kaffee, röstig	1019	991¹⁾	2-Furfurylthiol
	27.49	verbrannt			
9	28.16	Kartoffel	1058	1039¹⁾	Methional
	28.60	süße Mandeln			
	28.90	pilzig, erdig			
	29.11	Pilz, Champignon			
	29.73	süß, fruchtig			
	30.22	fruchtig			
	30.39	verbranntes Gummi			
	31.17	süß, fuchtig			
10	32.07	erdig, röstig	1165	1151¹⁾	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin
11	32.27	Erbse, grün	1170	1143¹⁾	2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazin
12	33.66	Honig, Blumen	1210	1175¹⁾	Phenylacetaldehyd
13	34.72	phenolisch, Nelke	1242	1224¹⁾	Guajacol
	35.31	gekochte Bohne			
	35.45	frische Bohne			
14	36.06	Bohne, Paprika	1282	1237¹⁾	2-Isobutyl-3-methoxy-pyrazin
	36.66	gebrannte Mandeln			
15	36.74	Gurke, fettig	1303	1273¹⁾	(E)-2-Nonenal
	37.63	süßlich			
	38.01	Plastik			
	38.30	Pilz			
	39.05	Kaffee, verbrannt			
	39.66	fettig			
	39.84	süßlich, fruchtig			

Tabelle 30: Übersicht der Leitsubstanzen mit Charakteristischen Massenfragmenten

LEITSUBSTANZ	RT [MIN]	TARGET-IONEN [M/Z (%)]
2,3-Butandion	13.3	43 (100) / 86 (25)
3-Methylbutanal	15.4	44 (100) / 41 (100) / 58 (50)
2-Methylbutanal	15.6	41 (100) / 57 (80) / 58 (75)
2,3-Pentandion	17.4	43 (100) / 57 (50) / 100 (30)
Dimethyldisulfid	18.6	94 (100) / 79 (70) / 45 (70) / 96 (10)
2-Hexanon	22.5	43 (100) / 58 (49) / 57 (15)
(Z)-4-Heptenal	26.2	41 (100) / 68 (100) / 55 (85) / 84 (74)
2-Furfurylthiol	26.7	81 (100) / 53 (70) / 114 (30) / 45 (10)
Methional	28.2	48 (100) / 104 (50) / 76 (30)
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	32.1	137 (100) / 152 (35) / 124 (25) / 95 (5)
2-Isopropyl-3-methoxypyrazin	32.3	135 (100) / 136 (85) / 108 (10) / 107 (5)
Phenylacetaldehyd	33.7	91 (100) / 92 (30) / 65 (30) / 120 (30)
Guajacol	34.7	109 (100) / 124 (90) / 81 (80) / 53 (25)
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	36.1	124 (100) / 151 (20) / 94 (20) / 93 (5) / 95 (5)
(E)-2-Nonenal	36.7	43 (100) / 55 (89) / 70 (86) / 84 (35)

8.4.1 Berechnung des Retentionsindizes

Der Retentionsindex (RI) berechnet sich nach dem Retentionsindexsystem (Van den Dool und Kratz, 1963) wie folgt:

$$RI = 100 \cdot n + 100 \cdot \frac{t(\text{Analyt}) - t(n - \text{Alkan})}{t(n - \text{Alkan} + 1) - t(n - \text{Alkan})}$$

- n Anzahl der C-Atome des letzten n-Alkans vor der unbekanntem Substanz
 t(Analyt) Retentionszeit der interessierenden Substanz
 t(n-Alkan) Retentionszeit des letzten n-Alkans vor der entsprechenden Substanz
 t(n-Alkan + 1) Retentionszeit des nächsten n-Alkans nach der entsprechenden Substanz

Der verwendete n-Alkanstandard enthielt die Alkane Pentan (C 5) bis Octadecan (C18). Die für die Berechnung benötigten Retentionszeiten der n-Alkane sind in **Tabelle 31** aufgeführt.

Tabelle 31: Retentionszeiten der n-Alkane

ALKAN	RETENTIONSZEIT [MIN]
C 5	9,7
C 6	11,9
C 7	15,3
C 8	19,4
C 9	25,08
C 10	30,6
C 11	36,3
C 12	41,7
C 13	47,0
C 14	51,9
C 15	56,1
C 16	59,8
C 17	63,4
C 18	67,6

8.5 Speicheluntersuchungen

Im Rahmen der Methodenentwicklung für die OBS–Untersuchungen wurden von den Probanden Speichelproben genommen und auf deren Speichelflussrate, Proteingehalt und Pufferkapazität untersucht.

Durch die vollständige Abgabe des Speichels wurde die abgegebene Menge Speichel über einen definierten Zeitraum bestimmt. Die Angabe der Speichelflussrate erfolgt in [mL/ min] (s. **Tabelle 32**).

Tabelle 32: Speicheluntersuchungen – Speichelflussraten

Proband	Speichelflussrate [mL/ min]
P 1	1,2
P 2	1,4
P 3	1,0
P 4	1,0
P 5	1,8

Für die Bestimmung des Proteingehaltes der Speichelproben wurde die photometrische Methode nach BRADFORD (1976) angewendet (s. **Tabelle 33**).

Tabelle 33: Speicheluntersuchungen – Proteingehalt

Proband	Proteingehalt [%]
P 1	0,12
P 2	0,12
P 3	0,05
P 4	0,18
P 5	0,05

Die Pufferkapazität der einzelnen Speichelproben wurde mittels des Testsets „CRT–Dentobuffer“ der Fa. Ivoclar Vivadent AG (Schaan/Liechtenstein) festgestellt. Die Farbskala unterscheidet hierbei zwischen hoher Pufferkapazität (blau), mittlerer Pufferkapazität (grün) und niedriger Pufferkapazität (gelb) (s. **Tabelle 34**).

Tabelle 34: Speicheluntersuchungen – Pufferkapazität

Proband	Pufferkapazität
P 1	hoch
P 2	mittel
P 3	mittel
P 4	mittel
P 5	hoch

Die Speicheluntersuchungen ergaben, dass zwischen den Eigenschaften des Speichels der Probanden ein gewisser Unterschied besteht. So wiesen zwei dieser Speichelproben einen leicht geringeren und die anderen einen annähernd gleichen Proteingehalt auf. Die Probanden hatten bis auf eine Ausnahme eine ähnliche Speichelflussrate. Die Pufferkapazität lag mit zwei Ausnahmen im mittleren Bereich. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es aber nicht denkbar, dass es durch die verschiedene Speichelproben zu erheblichen Einflüssen auf die Ergebnisse mit dem OBS kommt. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass diese physiologischen Unterschiede bei den Speichелеigenschaften zu einer erhöhten Schwankungsbreite bei den Messungen beitragen. Die Untersuchungen des Speichels erfolgten wie die OBS Untersuchungen auch am Vormittag.

8.6 Bestimmung der freien Fettsäuren

Fettextraktion

Die Durchführung der Fettextraktion erfolgte nach ammoniakalischem Aufschluss nach der Methode nach Röse-Gottlieb, wie in der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG Nr. L 01.00-9 beschrieben ist.

Extraktion der freien Fettsäuren (SPE)

Es wurden jeweils 10 g Milch zur Extraktion eingesetzt. Das Entfernen des restlichen Lösungsmittels erfolgt nicht wie beschrieben im Trockenschrank, sondern durch Begasung mit Stickstoff. Das lösungsmittelfreie Fett wurde in 10 mL n-Hexan/Chloroform (6:1, v:v) aufgenommen. Ein Milliliter dieser Lösung wurde zur Festphasenextraktion (SPE) eingesetzt.

Durchführung der SPE:

- Konditionieren der SPE-Säule (LiChrolut®NH₂) mit 2 mL n-Hexan
- 1 mL der Probe aufgeben
- 2 mL n-Hexan/Chloroform (11:1, v:v)
- 2 mL n-Hexan/Diethylether (1:1, v:v)
- 2,5 mL Diethylether
- 3 mL Chloroform/Methanol (2:1, v:v)
- alle vorigen Lösungsmittel verwerfen
- 6 mL 3 %ige Essigsäure in Diethylether ∪ Fraktion der freien Fettsäuren
- Lösungsmittel mit Stickstoff bis zur Trockene abdampfen

Veresterung der freien Fettsäuren

Die Veresterung erfolgt mit einem Bortrifluorid–Methanol–Komplex.

Durchführung:

- Lösungsmittelfreie Probe + 3 mL Bortrifluoridlösung (65 mL 20 %iges Bortrifluorid mit Methanol ad 100 mL)
- Schütteln
- 5 min bei 70 °C im Trockenschrank lagern
- abkühlen
- + 2,5 mL gesättigte Natriumchloridlösung
- + 1,5 mL n-Hexan
- schütteln
- zentrifugieren (T = 0–5 °C, t = 5 min, U = 3000 rpm)
- obere Phase in Vial pipettieren
- mit Stickstoff zur Trockene abblasen
- Rückstand in 500 µL n-Hexan mit internem Standard (Heptadecansäuremethylester; c = 14,64 mg/ L). 1 µL dieser Lösung wird zur gas-chromatographischen Trennung eingesetzt

GC-Parameter:

Gerät:	Agilent Technologies: 6890 N, Network GC System
Stationäre Phase:	BGB-Wax
	Länge: 30 m
	Innendurchmesser: 320 µm
	Filmdicke: 0,25 µm
Make-up-Gas:	Stickstoff
Trägergas:	Wasserstoff
Injektor:	Agilent 7683 Autosampler mit Agilent 7683 Series Injector Injektortemp.: 230 °C
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID) Detektortemp.: 240 °C
Auswertprogramm:	GC Chem Station, Rev. A.09.01. [1206] Agilent Technologies

Berechnung des Gehalts an Freien Fettsäuren

Der Gehalt an freien Fettsäuren in der jeweiligen Milch errechnet sich über die Verwendung eines Internen Standards wie folgt:

$$\text{Gehalt (FFA) [\%]} = \frac{m_{IS} [\text{mg}] \cdot \text{Area}_{FFA} \cdot G(\text{Fett}) [\%] \cdot 10}{E [\text{mg}] \cdot \text{Area}_{IS}}$$

G (FFA)	Gehalt an freien Fettsäuren in der Milch [%]
m_{IS}	Gehalt an Internem Standard (C17)
Area_{FFA}	Area der Fettsäuren
G(Fett)	Fettgehalt der Milch (1,5 % bzw. 3,5 %)
10	Verdünnungsfaktor
E	Einwaage an Fett [mg]
Area_{IS}	Area des Internen Standards

Ergebnisse (Freie Fettsäuren)

In den folgenden Diagrammen sind die Ergebnisse der Varianten 1, 2, 5 und 6 im Vergleich zu einer Vollmilch und bei den Varianten 3 und 4 im Vergleich zu einer einfach homogenisierten fettarmen Milch (wird gleich 100 % gesetzt dargestellt).

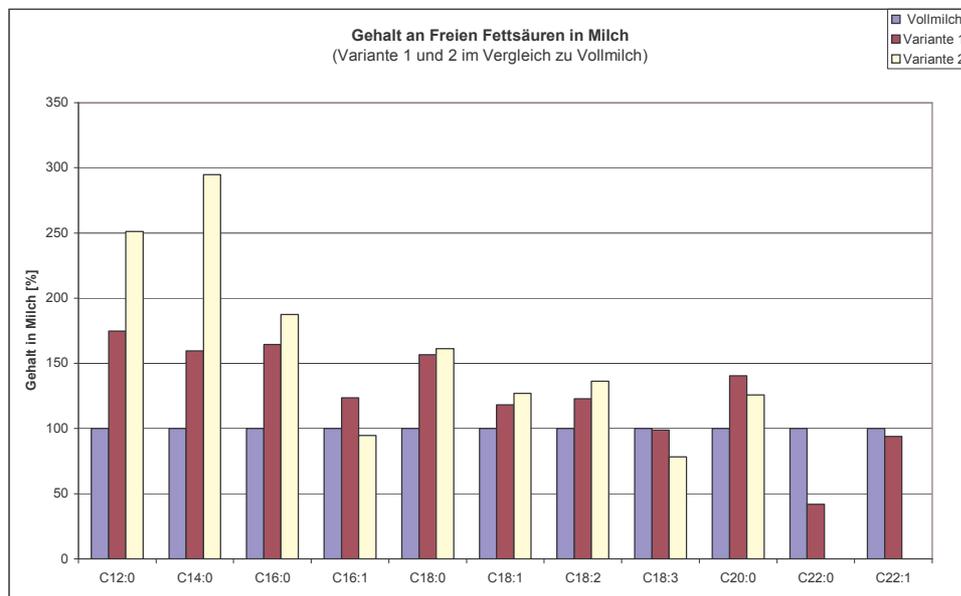


Abbildung 76: Verteilung der freien Fettsäuren bei den Varianten 1 und 2

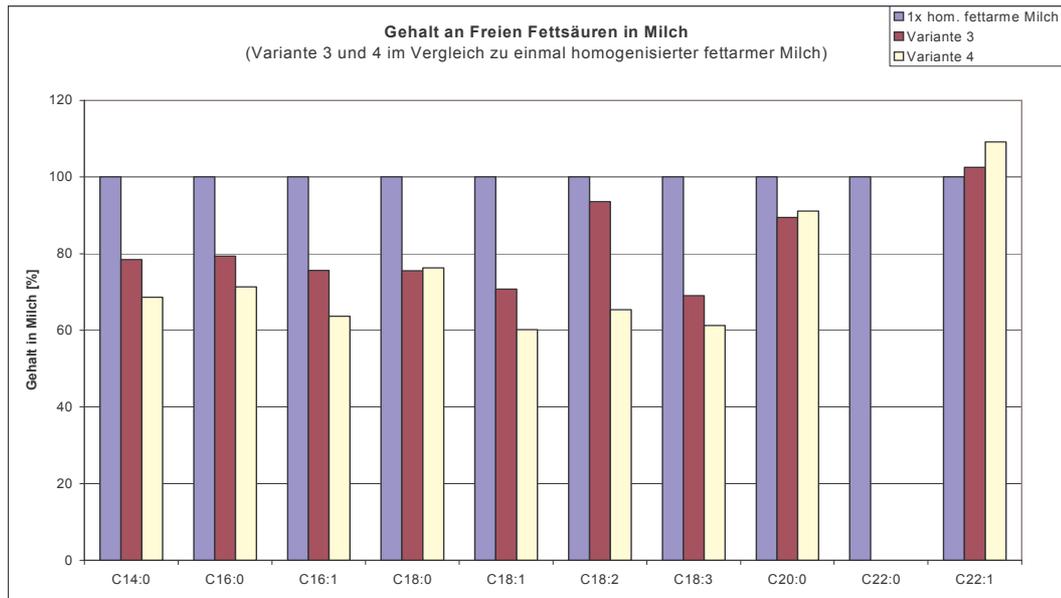


Abbildung 77: Verteilung der freien Fettsäuren bei den Varianten 3 und 4

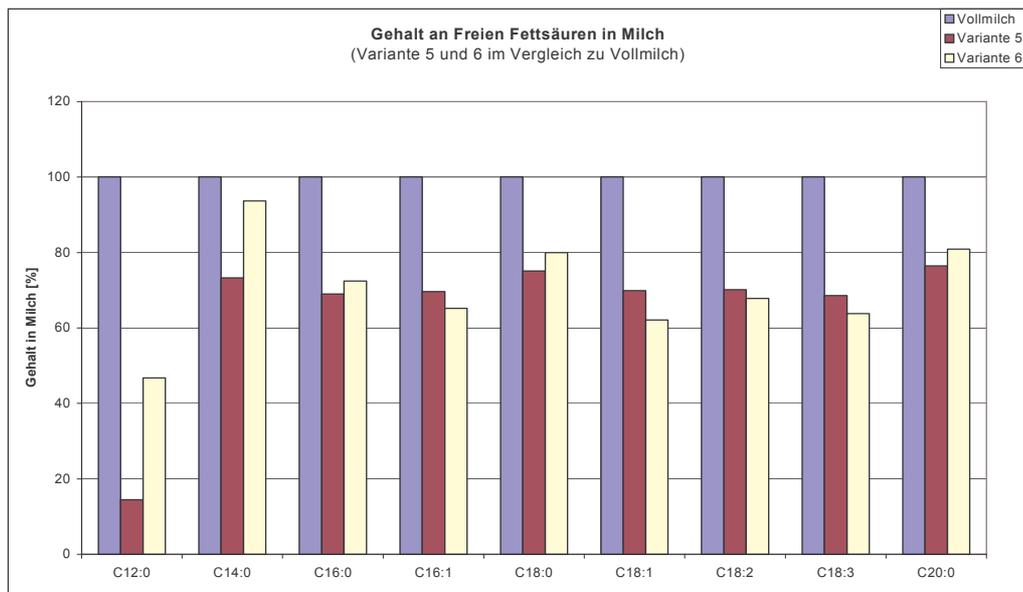


Abbildung 78: Verteilung der freien Fettsäuren bei den Varianten 5 und 6

Die Gehalte an Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure etc. sind bei den Varianten 1 und 2 im Vergleich zu den einfach homogenisierten Milchprodukten deutlich erhöht. Bei den Varianten 3, 4, 5 und 6 sind die Fettsäuren dagegen sogar leicht erniedrigt.

8.7 Sensorik

8.7.1 Charakterisierung des Prüfpanels

<u>Fragebogen für das Prüferpanel</u>	
<u>Name:</u>	
<u>Alter:</u>	
<u>Geschlecht:</u>	
Sind sie Raucher?	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
Trinken Sie Kaffee?	<input type="checkbox"/> Ja <input type="checkbox"/> Nein
Wenn ja, wie viel?	<input type="checkbox"/> > drei Tassen täglich <input type="checkbox"/> 2-3 Tassen täglich <input type="checkbox"/> 1 Tasse täglich <input type="checkbox"/> mehrmals in der Woche <input type="checkbox"/> einmal in der Woche <input type="checkbox"/> selten
Wie trinken Sie Ihren Kaffee?	<input type="checkbox"/> schwarz <input type="checkbox"/> schwarz mit Zucker <input type="checkbox"/> mit Milch <input type="checkbox"/> mit Milch und Zucker
Welche Art von Milchzusatz verwenden Sie?	<input type="checkbox"/> Milch 0,3 % Fett <input type="checkbox"/> Milch 1,5 % Fett <input type="checkbox"/> Milch 3,5 % Fett <input type="checkbox"/> Kondensmilch 4 % Fett <input type="checkbox"/> Kondensmilch 7,5 % Fett <input type="checkbox"/> Schlagsahne 30 % Fett <input type="checkbox"/> Kaffeeweißer
Weitere Produkte?	<input type="checkbox"/> Löslicher Kaffee <input type="checkbox"/> Kaffeespezialitäten (z.B. Instantprodukte)

Abbildung 79: Fragebogen zur Charakterisierung des Sensorikpanels

Tabelle 35: Zusammenfassung der Charakterisierung des Panels (Teil 1)

	MÄNNLICH	WEIBLICH	INSGESAMT
Kaffeetrinker	100 %	87 %	89 %
Raucher	25 %	33 %	32 %
davon trinken			
> 3 Tassen täglich	25 %	8 %	12 %
2-3 Tassen täglich	0 %	46 %	35 %
1 Tasse täglich	50 %	8 %	18 %
mehrmals in der Woche	0 %	15 %	12 %
einmal in der Woche	0 %	8 %	6 %
selten	25 %	15 %	18 %
Zusätze			
Schwarzer Kaffee	25 %	39 %	35 %
Schwarz mit Zucker	25 %	0 %	6 %
mit Milch	25 %	46 %	41 %
mit Milch und Zucker	25 %	23 %	24 %
Art des Zusatzes			
Milch 0,3 % Fett	0 %	8 %	6 %
Milch 1,5 % Fett	0 %	54 %	41 %
Milch 3,5 % Fett	25 %	31 %	29 %
Kondensmilch 4 % Fett	0 %	0 %	0 %
Kondensmilch 7,5 % Fett	0 %	8 %	6 %
Schlagsahne 30 % Fett	25 %	0 %	6 %
Kaffeeweißer	0 %	0 %	0 %
weitere Produkte			
Löslicher Kaffee	0 %	23 %	18 %
Kaffee-Spezialitäten	0 %	77 %	59 %

Tabelle 36: Zusammenfassung der Charakterisierung des Panels (Teil 2)

	MÄNNLICH	WEIBLICH	INSGESAMT
Kaffeetrinker	100 %	85 %	88 %
Raucher	0 %	23 %	18 %
davon trinken			
> 3 Tassen täglich	33 %	15 %	20 %
2-3 Tassen täglich	0 %	27 %	20 %
1 Tasse täglich	33 %	18 %	20 %
mehrmals in der Woche	0 %	27 %	20 %
einmal in der Woche	0 %	0 %	0 %
selten	33 %	9 %	13 %
Zusätze			
Schwarzer Kaffee	50 %	36 %	40 %
Schwarz mit Zucker	25 %	0 %	7 %
mit Milch	0 %	73 %	53 %
mit Milch und Zucker	25 %	18 %	20 %
Art des Zusatzes			
Milch 0,3 % Fett	0 %	0 %	0 %
Milch 1,5 % Fett	50 %	75 %	47 %
Milch 3,5 % Fett	50 %	38 %	27 %
Kondensmilch 4 % Fett	0 %	0 %	0 %
Kondensmilch 7,5 % Fett	0 %	0 %	0 %
Schlagsahne 30 % Fett	0 %	0 %	0 %
Kaffeeweißer	0 %	0 %	0 %
weitere Produkte			
Löslicher Kaffee	0 %	18 %	13 %
Kaffee-Spezialitäten	25 %	55 %	47 %

8.7.2 Prüfformulare

<u>Prüfprotokoll</u>
Name : _____ Datum : _____

Dreiecksprüfung (Triangeltest) nach DIN ISO 4120

Prüfanleitung:

Ihnen liegen zwei Probensätze mit jeweils drei Proben vor. In jedem der beiden Probensätze sind zwei Proben identisch und eine Probe abweichend. Verkosten Sie die Proben und geben Sie bitte die abweichende Probe an. **Achten Sie bitte auf ein zügiges Verkosten.**

Probensatz 1. auf geschmackliche und geruchliche Ausprägung und Bevorzugung
 Probensatz 2. auf geschmackliche und geruchliche Ausprägung und Bevorzugung

Prüffragen: Welches ist die abweichende Probe?
 Welche Probe bevorzugen Sie? Begründen Sie bitte Ihre Bevorzugung!

Proben Nr.			abweichende Probe	Bevorzugung	Beschreibung/Begründung der Bevorzugung
				Einzelprobe	
				Doppelprobe	

Proben Nr.			abweichende Probe	Bevorzugung	Beschreibung/Begründung der Bevorzugung
				Einzelprobe	
				Doppelprobe	

Abbildung 80: Prüfformular für die Dreiecksprüfung

NAME :	DATUM :																																																																																																												
Prüfprotokoll																																																																																																													
Intensitätsprüfung nach DIN 10966																																																																																																													
GERUCH	GESCHMACK																																																																																																												
Prüfanleitung:	Prüfanleitung:																																																																																																												
Dem Geruch wird jeweils ein Wert der Intensitätsskala von 0 bis 5 zugeordnet. Achten Sie bitte auf ein zügiges Verhalten.	Dem Geschmack wird jeweils ein Wert der Intensitätsskala von 0 bis 5 zugeordnet. Achten Sie bitte auf ein zügiges Verhalten.																																																																																																												
Intensitätsskala: 0 = nicht vorhanden 1 = schwach erkennbar 2 = erkennbar 3 = gut erkennbar 4 = sehr gut erkennbar 5 = dominierend	Intensitätsskala: 0 = nicht vorhanden 1 = schwach erkennbar 2 = erkennbar 3 = gut erkennbar 4 = sehr gut erkennbar 5 = dominierend																																																																																																												
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Descriptor</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>säuerlich</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>Butter</td> <td>0 1 2 3 4 5</td> </tr> <tr> <td>milchig</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>sahnig</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>Karamell</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>aromatisiert</td> <td>0 1 2 3 4 5</td> </tr> <tr> <td>röstig</td> <td>0 1 2 3 4 5</td> </tr> <tr> <td>Kaffee</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> </tbody> </table>	Descriptor	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	säuerlich	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	Butter	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	milchig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	sahnig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	Karamell	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	aromatisiert	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	röstig	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	Kaffee	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Descriptor</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> <th>Pr. #:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>bitter</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>verbrannt</td> <td>0 1 2 3 4 5</td> </tr> <tr> <td>säuerlich</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>Butter</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>milchig</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>sahnig</td> <td>0 1 2 3 4 5</td> </tr> <tr> <td>röstig</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> <tr> <td>Kaffee</td> <td>0 0 0 0 0 0</td> </tr> </tbody> </table>	Descriptor	Pr. #:	bitter	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	verbrannt	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	säuerlich	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	Butter	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	milchig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	sahnig	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	röstig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	Kaffee	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0				
Descriptor	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:																																																																																																								
säuerlich	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
Butter	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5																																																																																																								
milchig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
sahnig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
Karamell	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
aromatisiert	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5																																																																																																								
röstig	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5																																																																																																								
Kaffee	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
Descriptor	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:	Pr. #:																																																																																																								
bitter	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
verbrannt	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5																																																																																																								
säuerlich	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
Butter	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
milchig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
sahnig	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5	0 1 2 3 4 5																																																																																																								
röstig	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								
Kaffee	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0																																																																																																								

Abbildung 81: Prüfformular für die Profilprüfung

8.7.3 Untersuchung der Farbunterschiede bei Kaffeegetränken mit unterschiedlichen Zusätzen

Da ursprünglich die sensorischen Untersuchungen in unverschlossenen Bechern stattgefunden haben, wurde eine Messung der „Weißkraft“ der einzelnen Milchproduktzusätze mittels eines Farbmessgerätes der Firma Minolta (Chromameter CR-300) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in der **Tabelle 37** dargestellt.

Der Bezugspunkt für die Bewertung der Messungen ist ein Kaffeegetränk ohne Zusatz (schwarzes KG). Bei den einzelnen Hauptinhaltsstoffen der Milch ist zu sehen, dass eigentlich nur durch Casein eine deutliche Erhöhung der Helligkeit hervorgerufen wird. Molkenprotein und insbesondere Laktose haben kaum eine aufhellende Wirkung.

Tabelle 37: Messergebnisse der Farbintensitäten

YXY-CIE-FARBSYSTEM	Y	x	y
KG (schwarz)	3,09	0,3257	0,3267
KG + 0,75 g Casein	3,66	0,3570	0,3479
KG + 1,50 g Casein	6,39	0,3842	0,3685
KG + 0,75 g Molkenprotein	3,78	0,3413	0,3387
KG + 1,50 g Molkenprotein	3,83	0,3422	0,3411
KG + 0,75 g Laktose	3,08	0,3174	0,3217
KG + 1,50 g Laktose	3,16	0,3232	0,3250
KG + 30 g Magermilch	6,42	0,3637	0,3564
KG + 15 g fettarme Milch	5,40	0,3716	0,3573
KG + 15 g Vollmilch	6,67	0,3893	0,3676
KG + 7,5 g Rahm	7,37	0,3912	0,3640
KG + 7,5 g Kaffeesahne	7,90	0,4012	0,3746

Y = Hellbezugswert, x, y = Koordinaten des Farborts in der CIE-Farbtafel

CIE = COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE

8.8 Chemikalien

Tabelle 38: Chemikalien

SUBSTANZ	GEFAHRENSYMBOL	R-SÄTZE	S-SÄTZE
Bortrifluorid (20 %ig in Methanol)	F, T	11-23/24/25-34- 39/23/24/25	6.3-16-26- 36/37/39-45
2,3-Butadion	F, Xn	11-20/22-36/38	9-16-26
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Coomassie serva Blue G	Xi	36/37/38	26-36
Decan	Xn	10-65	23.2-24-62
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Dimethyldisulfid	F, Xn, N	11-20/22-36-51/53	16-24-26-61
Dodecan	Xn	65	23.2-24-62
Eicosan	-	-	-
Ethanol	F	11	7-16
2-Ethyl-3,5- dimethylpyrazin	Xi	36/37/38	24/25
2-Furfurylthiol	-	10	-
Guajacol	Xn	22-36/38	26
Heptadecan	Xn	65	23.2-24-62
Heptan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53- 62-65-67	9-16-29-33- 36/37-61-62
(Z)-4-Heptenal			
Hexadecan	Xn	65-66	23.2-24-62
Hexan	F, Xn, N	12-51/53-665-66-67	9-16-29-33-61- 62
2-Hexanon	Xn	10-20	23.2-24/25
2-Isobutyl-3- methoxy-pyrazin	Xi	-	-
2-Isopropyl-3- methoxy-pyrazin	-	-	-
Methanol	F, T	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37-45
Methional	-	10	-
2-Methylbutanal	Xi, F	36/37/38	26
3-Methylbutanal	Xi, F	36/37/38	26
Nonadecan	-	-	-
Nonan	Xn	10-65	23.2-24-62
Oktadecan	-	-	-
Oktan	F, Xn, N	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33-60- 61-62
Pentadecan	Xn	65	23.2-24-62
2,3-Pentadion	F, Xn	11-22	9-16-33
Phenylacetaldehyd	Xn, F	22-36/37/38	9-16-29
Phosphorsäure	C	34	26-36/37/39-45
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Tetradecan	Xn	65	23.2-24-62
Tridecan	Xn	65	23.2-24-62
Undecan	Xn	65	23.2-24-62

9 Literatur

- [1] DIN ISO 4120 Sensorische Analyse – Prüfverfahren – Dreiecksprüfung, Stand Januar 1995; Beuth Verlag GmbH; Berlin, Wien, Zürich (1995)
- [2] DIN 10961 Schulung von Prüfpersonen für sensorische Prüfungen, Stand August 1996; Beuth Verlag GmbH; Berlin, Wien, Zürich (1996)
- [3] DIN 10966 Sensorische Analyse – Prüfverfahren – Intensitätsprüfung, Stand Dezember 1997; Beuth Verlag GmbH; Berlin, Wien, Zürich (1997)
- [4] DIN 10950 Teil 1 Sensorische Prüfung – Begriffe, Stand April 1999; Beuth Verlag GmbH; Berlin, Wien, Zürich (1999)
- [5] DIN 10950 Teil 2 Sensorische Prüfung – Grundlagen, Stand Oktober 2000; Beuth Verlag GmbH; Berlin, Wien, Zürich (2000)
- [6] Abbott, N.; Etievant, P.; Issanchou, S.; Langlois, D.: "Critical Evaluation of Two Commonly used Techniques for the Treatment of Data from Extract Dilution Sniffing Analysis", J Agric Food Chem 41, 1698–1703. (1993a)
- [7] Abbott, N.; Etievant, P.; Langlois, D.; Lesschaeve, I.; Issanchou, S.: "Evaluation of the Representativeness of the Odor of Beer Extracts Prior to Analysis by GC Eluate Sniffing", J Agric Food Chem 41, 777–780. (1993b)
- [8] Acree, T. E.; Arn, H.: "Flavornet: Gaschromatography–olfactometry (GC/O) of Natural Products"; Cornell University (<http://www.nysaes.cornell.edu/flavornet>). (1997)
- [9] Acree, T. E.; Barnard, J.: "Gas Chromatography–Olfactometry and CHARM Analysis", Trends in Flavour Research, Amsterdam, Elsevier Science B.V. (1994)
- [10] Acree, T. E.; Barnard, J.; Cunningham, D. G.: "A Procedure for the Sensory Analysis of Gas Chromatographic Effluents", Food Chem 14, 273–286. (1984)
- [11] Aventura–Cafe.com. (2003)
- [12] Badings, H. T.; Jong, C. d.: "Headspace analysis for the study of aroma compounds in milk and dairy products", Analysis of Volatiles. (1984)
- [13] Belitz, H. D.; Grosch, W.; Schieberle, P.: "Lehrbuch der Lebensmittelchemie", 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. (2001)

- [14] Blank, I.; Sen, A.; Grosch, W.: "Aroma Impact Compounds of Arabica and Robusta Coffee. Qualitative and Quantitative Investigations", ASIC, 14th colloque, San Francisco. (1991)
- [15] Bradford, M. M.: "Rapid Sensitive Method for the Quantification of Microgramm Quantitive of Proteine Utilizing the Principle of Protein-Dye binding", Anal. Biochem. 72, 248-254. (1976)
- [16] Brando, C. H. J.: "Harvesting and Green Coffee Processing", Coffee, Growing, Processing, Sustainable Production – A Guiedbook for Growers, Processors, Traders and Researchers; J.N. Wintgens (Ed.) Wiley VCH Weinheim, (2004)
- [17] Buchheim, W.: "Ultrastructural Characterization of High Molecular Weight Milkfat globule Membrane Glycoproteins", Steinkopff Verlag, Darmstadt. (1988)
- [18] Buchheim, W.; Falk, G.; Hinz, A.: "Ultrastructural aspects and physico-chemical properties of UHT-treated coffee cream", Food Microstructure 5, 181-192. (1986)
- [19] Buchheim, W.; Peters, K.-H.: MolK.-Zeitg. Welt der Milch 39, 1141-1146. (1985)
- [20] Bücking, M.: "Freisetzung von Aromastoffen in Gegenwart retardierender Substanzen aus dem Kaffeegetränk"; Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie; Universität Hamburg. (1999)
- [21] Bücking, M.; Steinhart, H.: "Headspace GC and Sensory Analysis Characterization of the Influence of Different Milk Additives on the Flavor Release of Coffee Beverages", J Agric Food Chem 50, 1529-1534. (2002)
- [22] Budzikiewicz, H.; Schäfer, M.: "Massenspektrometrie – Eine Einführung", 5. Auflage, Wiley – VCH, Weinheim. (2005)
- [23] Burdach, K. J.: "Geschmack und Geruch: Gustatorische, olfaktorische und trigeminale Wahrnehmung", Verlag Hans Huber, Bern, Stuttgart, Toronto. (1988)
- [24] Busch-Stockfisch, M.: "Sensorikseminar an der Hochschule für Angewandte Wissenschaft Hamburg"; Hamburg. (2002)
- [25] Büttner, A.: "Influence of Human Saliva on Odorant Concentrations. 2. Aldehydes, Alcohols, 3-Alkyl-2-methoxypyrazines, Methoxyphenols, and 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone", J Agric Food Chem 50, 7105-7110. (2002a)

- [26] Büttner, A.: "Influence of Human Salivary Enzymes on Odorant Concentration Changes Occurring in Vivo. 1. Esters and Thiols", *J Agric Food Chem* 50, 3283–3289. (2002b)
- [27] Büttner, A.; Beer, A.; Hanning, C.; Settles, M.: "Observation of the Swallowing Process by Application of Videofluoroscopy and Real-Time Magnetic Resonance Imaging – Consequences for Retronasal Aroma Stimulation", *Chem Senses* 26, 1211–1219. (2001)
- [28] Büttner, A.; Schieberle, P.: "Exhaled Odorant Measurement (EXOM) – A New Approach to Quantify the Degree of In-Mouth Release of Food Aroma Compounds", *Lebensm.-Wiss. u. -Technol.* 33, 553–559. (2000)
- [29] Curvers, J.; Cramers, C.; Rijks, J.: "Possibilities and Limitations of Dynamic Headspace sampling as a Pre-Concentration Technique for Trace Analysis of Organics by Capillary Gas Chromatography", *J. Chromatogr.* 289, 171–182. (1984)
- [30] Dalgleish, D. G.; Sharma, S. K.: "Interactions Between Milkfat and Milk Proteins – The Effect of Heat on the Nature of the Complexes Formed", *International Dairy Federation(Special Issue 9303)*, 7–17. (1993)
- [31] de Roos, K.: "How Lipids Influence Food Flavor", *Food Technology* 51, 60–62. (1997)
- [32] Deibler, K. D.; Acree, T. E.; Lavin, E. H.: "Aroma Analysis of Coffee Brew by Gas Chromatography-olfactometry", *Food Flavors: Formation, Analysis and Packing Influences*; A.M. Spanier (Ed.) Elsevier Amsterdam; 69–78, (1998)
- [33] Deibler, K. D.; Lavin, E. H.; Linforth, R. S. T.; Taylor, A.; Acree, T. E.: "Verification of a Mouth Simulator by in Vivo Measurements", *J Agric Food Chem* 49, 1388–1393. (2001)
- [34] "Deutscher Kaffeeverband e.V." "Kaffeebericht 2002"; Hamburg; Deutscher Kaffeeverband e.V. (2003)
- [35] "Deutscher Kaffeeverband e.V." "Kaffeebericht 2004"; Hamburg; Deutscher Kaffeeverband e.V. (2005)
- [36] Dravnieks, A.; O`Donnel, A.: "Principles and some Techniques of High-Resolution Headspace Analysis", *J Agric Food Chem* 19, 1049–1056. (1971)

- [37] Eggers, R.; Pietsch, A.: "Technology I : Roasting", Coffee Recent Developments (Ed.) Blackwell Science, (2001)
- [38] Fabre, M.; Aubry, V.; Guichard, E.: "Comparison of Different Methods: Static and Dynamic Headspace and Solid-Phase Microextraction for the Measurement of Interactions between Milk Proteins and Flavor Compounds with an Application to Emulsions", J Agric Food Chem 50, 1497-1501. (2002)
- [39] Feldman, J. R.; Ryder, W. S.; Kung, J. T.: "Importance of Nonvolatile Compounds to the Flavor of Coffee", J Agric Food Chem 17, 733-739. (1969)
- [40] Fischer, N.; Widder, S.: "How Proteins Influence Food Flavor", Food Technology 51, 68-70. (1997)
- [41] Fliedner, N.; Wilhelmi, F.: "Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik", 2. Auflage, Behr's Verlag, Hamburg. (1993)
- [42] Friel, E. N.; Taylor, A. J.: "Effect of Salivary Components on Volatile Partitioning from Solutions", J Agric Food Chem 49, 3898-3905. (2001)
- [43] Fuller, G. H.; Steltenkamp, R.; Tisserand, G. A.: "The Gas Chromatograph with Human Sensor: Perfumer Model", Ann. N.Y. Acad. Sci. 116, 711-724. (1964)
- [44] Godshall, M. A.: "How Carbohydrates Influence Food Flavor", Food Technology 51, 63-67. (1997)
- [45] Graus, M.; Yeretdzian, C.; Jordan, A.; Lindinger, W.: "In Mouth Coffee Aroma: Breath-By-Breath Analysis of Nose-Space while Drinking Coffee", ASIC 19th International Scientific Colloquium on Coffee, Trieste. (2001)
- [46] Griebel, M.; Büttner, A.: "Untersuchung zur retronasalen Wahrnehmung von Espresso-Aroma"; München; Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie: 83-98. (2003)
- [47] Grosch, W.: "Detection of Potent Odorants in Food by Aroma Extract Dilution Analysis", Trends Food Sci. Technol. 4, 68-73. (1993a)
- [48] Grosch, W.: "Neuere Entwicklungen in der Aromaforschung", Lebensmittelchemie 47, 129-134. (1993b)
- [49] Grosch, W.: "Determination of Potent Odourants in Food by Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) and Calculation of Odour Activity Values (OVAs)", Flavour Fragrance J. 9, 147-158. (1994)

- [50] Grosch, W.: "Warum riecht Kaffee so gut?" Lebensmittelchemie 30, 126–134. (1996)
- [51] Hachenberg, H.; Beringer, K.: "Die Headspace Chromatographie als Analysen- und Messmethode", Vieweg Verlag, Braunschweig. (1996)
- [52] Harrison, M.: "Effect of Breathing and Saliva Flow on Flavor Release form Liquid Foods", J Agric Food Chem 46, 2727–2735. (1998)
- [53] Heath, H. B.: "The physiology of flavor: Taste and aroma perception in coffee", Elsevier Science, (1982)
- [54] Heidema, J.; de Jong, C.: "Consumer Preferences of Coffees in Relation to Sensory Parameters as Studied by Analysis of Covariance", Food Quality and Preference 9, 111–114. (1998)
- [55] Hoffmann, W.: "Persönliche Mitteilung per Email"; M. Denker; Kiel. (2002)
- [56] Hoffmann, W.: "Abschlußbericht zum FEI-Projekt AiF-FV 12970N"; M. Denker; Kiel / Hamburg; BFEL (Kiel) / Universität Hamburg. (2004)
- [57] Hoffmann, W.; Borchering, K.; Parat-Wilhelms, M.; Denker, M.; Steinhart, H.: "Einfluss definierter Milchprodukte auf Geruch und Geschmack eines standardisierten Kaffeegetränkes", Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 56, 121–133. (2004)
- [58] Hofmann, T.; Schieberle, P.: "Chemical interactions between odor-active thiols and melanoidins involved in the aroma staling of coffee beverages", J Agric Food Chem 50, 319–326. (2002)
- [59] Holscher, W.: "Charakterisierung von Aroma-Impact-Verbindungen aus Arabica-Röstkaffee und ihre Bedeutung für die Röstkaffeealterung"; Abteilung Lebensmittelchemie; Hamburg; Dissertation, Universität Hamburg. (1991)
- [60] Jenness, R.; Koops, J.: "Preparation and Properties of a Salt Solution which Simulates Milk Ultrafiltrate", Netherl Milk Dairy J 16, 153–164. (1962)
- [61] Jensen, J. L.: "Human saliva: Biochemical and physiological aspects of some compounds"; Department of oral biology, Faculty of Dentistry; Oslo; Dissertation, University of Oslo. (1994)

- [62] Jo, C.; Ahn, D. U.: "Fat Reduces Volatiles Production in Oil Emulsion System Analyzed by Purge-and-Trap Dynamic Headspace/ Gas Chromatography", *J Food Sci* 64, 641–643. (1999)
- [63] King, B. M.; Solms, J., "Flavour `81"; P. Schreier (Ed.) Walter de Gruyter Berlin; 707–716, (1981)
- [64] Kinsella, J. E.: "Flavor Perception and Binding", *Inform* 1, 215–226. (1990)
- [65] Kinsella, J. E.; Srinivasan, D., "Criteria of Food Acceptance" (Ed.) Forster Verlag Schweiz; 296–332, (1981)
- [66] Land, D. G., *Progress in Flavour Research*; H.E. Nursten (Ed.) Applied Science London; 53–66, (1979)
- [67] Landy, P.; Druaux, C.; Voilley, A.: "Retention of Aroma Compounds by Proteins in Aqueous Solution", *Food Chem* 54, 387–392. (1995)
- [68] Lee, J.-H.; Diono, R.; Kim, G.-Y.; Min, D. B.: "Optimization of Solid Phase Microextraction Analysis for the Headspace Volatile Compounds of Parmesan Cheese", *J Agric Food Chem* 51, 1136–1140. (2003)
- [69] Lee, S. J.; Sherbon, J. W.: "Chemical Changes in Bovine Milk Fat Globule Membrane Caused by Heat Treatment and Homogenization of Whole Milk", *J Dairy Res* 69, 555–567. (2002)
- [70] Leland, J. V.: "Flavor Interactions: The Greater Whole", *Food Technology* 51, 75–80. (1997)
- [71] Levy, B. M.; Dreizen, S.; Bernick, S.: "The marmorset periodontium in health and disease", 1. Auflage, S. Karger AG Verlag für Medizin und Naturwissenschaft, Basel. (1974)
- [72] Likens, S. T.; Nickerson, G. B.: "Detection of Certain Hop Oil Constituents in Brewing Products", *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.*, 5–13. (1964)
- [73] Linforth, R.; Martin, F.; Carey, M.; Davidson, J.; Taylor, A. J.: "Retronasal Transport of Aroma Compounds", *J Agric Food Chem* 50, 1111–1117. (2002)
- [74] Lubbers, S.; Landy, P.; Voilley, A.: "Retention and Release of Aroma Compounds in Food Containing Proteins", *Food Technology* 52, 68–74 and 208–214. (1998)

- [75] Maier, H. G.: "Kaffee", 1. Auflage; Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg. (1981)
- [76] Matheis, G.: Dragoco Flavoring Information Service 38, 98–114. (1993)
- [77] Mayer, F.; Czerny, M.; Grosch, W.: "Influence of Provenance and Roast Degree on the Composition of Potent Odorants in Arabica Coffees", Eur Food Res Technol 209, 242–250. (1999)
- [78] Mayer, F.; Czerny, M.; Grosch, W.: "Sensory Study of the Charakter Impact Aroma Compounds of a Coffee Beverage", Eur Food Res Technol 211, 272–276. (2000)
- [79] Mayer, J.; Nacheles, H.: "Studies in old age, IV: The clinical significance of salivary, gastric and pancreatic secretion in the aged", Jour. Amer. Med. Assoc. 115, 2050–2053. (1972)
- [80] Meatzu, L.; Sanz, C.; Andueza, S.; Paz de Pena, M.; Bello, J.; Cid, C.: "Characterization of Espresso Coffee Aroma by Static Headspace GC–MS and Sensory Flavor Profile", J Agric Food Chem 49, 5437–5444. (2001)
- [81] Mottram, D. S.; Szauman–Szumski, C.; Dodson, A.: "Interaction of Thiol and Disulfide Flavor Compounds with Food Components", J Agric Food Chem 44, 2349–2351. (1996)
- [82] Oortwijn, H.; Walstra, P.: "The Membranes of Recombined Fat Globules. 2. Composition", Netherlands Milk and Dairy Journal 33, 134–154. (1979)
- [83] Parat–Wilhelms, M.: "Orthonasale Aromawahrnehmung von milchhaltigen Kaffeegetränken – Einfluss der Milchtechnologie auf das Aroma (in Vorbereitung)"; Abteilung für Lebensmittelchemie; Hamburg; Dissertation, Universität Hamburg. (2006)
- [84] Pelletier, E.; Sostmann, K.; Guichard, E.: "Measurement of interactions between β -Lactoglobulin and flavor compounds (esters, acids and pyrazines) by affinity and exclusion size chromatography", J Agric Food Chem 46, 1506–1509. (1998)
- [85] Petracco, M.: "Technology IV : Beverage Preparation: Brewing Trends for the New Millenium", Coffee Recent Developments (Ed.) Blackwell Science, (2001)
- [86] Pictet, G.: "Home and Catering Brew of Coffee", Coffee Technology; R. Macrae (Ed.) Elsevier Applied Sciences, (1987)

- [87] Plug, H.; Haring, P.: "The Role of Ingredient-Flavour Interactions in the Development of Fat-Free Foods", *Trends in Food Science & Technology* 4, 150-153. (1993)
- [88] Rabe, S.; Banavara, D. S.; Krings, U.; Berger, R. G.: "Computerized Apparatus for Measuring Dynamic Flavor Release from Liquid Food Matrices", *J Agric Food Chem* 50, 6440-6447. (2002)
- [89] Rabe, S.; Krings, U.; Berger, R. G.: "In Vitro Study of the Influence of Physiological Parameters on Dynamic in-Mouth Flavour Release from Liquids", *Chem Senses* 29, 153-162. (2004)
- [90] Reichstein, T.; Staudinger, H.: "A New Improved Method of Producing Artificial Coffee Oil, GB Patent 260.960". (1926)
- [91] Roberts, D. D.; Acree, T. E.: "Simulation of Retronasal Aroma Using a Modified Headspace Technique: Investigating the Effects of Saliva, Temperature, Shearing, and Oil on Flavor Release", *J Agric Food Chem* 43, 2179-2186. (1995)
- [92] Roozen, J. P.; Legger-Huysman, A.: "Sensory Analysis and Oral Vapour Gaschromatography of Chocolate Flakes", *Proceedings of the 4th Wartburg Aroma Symposium, Aroma Perception, Formation and Evaluation, Wartburg.* (1995)
- [93] Rothe, M.: "Aromastoffe des Brotes", *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 119, 302-310. (1963)
- [94] Rychlik, M.; Schieberle, P.; Grosch, W.: "Compilation of Odor Tresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants", *Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München.* (1998)
- [95] Schlimme, E.; Buchheim, W.: "Milch und ihre Inhaltsstoffe - Chemische und physikalische Grundlagen", *Verlag Th. Mann, Gelsenkirchen.* (1995)
- [96] Schlüter, S.; Steinhart, H.; Schwarz, F. J.; Oberle, M.; Kirchgesser, M.: "Einfluss der Fütterung auf das Aroma von gedünstem Karpfenfilet", *Lebensmittelchemie* 50, 109-112. (1996)
- [97] Semmelroch, P.: "Untersuchungen zur Objektivierung des Unterschieds im Aroma von Arabica- und Robusta-Kaffee"; *Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie; Garching; Technische Universität München.* (1995)

- [98] Semmelroch, P.; Grosch, W.: "Analysis of Roasted Coffee Powders and Brews by Gas Chromatography–Olfactometry of Headspace Samples", *Lebensm Wiss u Technol* 28, 310–313. (1995)
- [99] Shannon, I.; Suddick, R. P.; Dowd, F.: "Saliva: Composition and secretion", 1. Auflage, S. Karger AG Verlag für Medizin und Naturwissenschaften, Basel. (1974)
- [100] Sharma, S. K.; Dalgleish, D. G.: "Effect of Heat Treatments on the Incorporation of Milk Serum Proteins into the Fat Globule Membrane of Homogenized Milk", *J Dairy Res* 61, 375–84. (1994)
- [101] Shibamoto, T.: "An Overview of Coffee Aroma and Flavor Chemistry", ASIC, 14th International Scientific Colloquium on Coffee, San Francisco. (1991)
- [102] Soeting, W. J.; Heidema, J.: "A Mass Spectrometric Method for Measureing Flavor Concentration / Time Profiles in Human Breath", *Chem. Senses* 13, 607. (1988)
- [103] Sylla, K. F.: "Kaffee und Tee", Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und –technologien, Band 2; D. (Hrsg.) Osteroth (Ed.) 1. Auflage; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, (1991)
- [104] Taylor, A.; Linforth, R. S. T.; Harvey, B. A.; Blake, A.: "Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry for in Vivo Analysis of Volatile Flavour Release", *Food Chemistry* 71, 327–338. (2000)
- [105] Taylor, A. J.: "Volatile Flavor Release from Foods during Eating", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 36, 765–784. (1996)
- [106] Van den Dool, H.; Kratz, P. D.: "A Generalization of the Retention Index Systems Including Linear Temperature Programmed Gas–Liquid Partition Chromatography", *J Chromatogr* 11, 463–471. (1963)
- [107] Van Osnabrugge, W.: "How Flavor Baked Goods Snacks Effectively", *Food Technol.* 43, 74–82. (1989)
- [108] van Ruth, S. M.; Roozen, J. P.; Cozijnsen, J. L.: "Comparsion of Dynamic Headspace Mouth Model Systems for Flavour Release from Rehydrated Bell Pepper Cuttings". (1994)

- [109] Vitzthum, O. G.: "Chemie und Bearbeitung des Kaffees", Kaffee und Coffein, 2. Auflage; O. Eichler (Ed.) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York; 3–63, (1976)
- [110] Walstra, P.; Geurts, T. J.; Noomen, A.; Jellema, A.; van Boekel, M. A. J. S.: "Dairy Technology: Principles of Milk Properties and Processes", Marcel Dekker, New York. (1999)
- [111] Walstra, P.; Jenness, R.: "Dairy Chemistry and Physics", John Wiley and Sons Inc., New York. (1984)
- [112] Whitfield, F. B.: "Volatiles from Interactions of Maillard Reactions and Lipids", Critical Reviews in Food Science and Nutrition 31, 1–58. (1992)
- [113] Widder, S.: "Die Kombination sensorischer und instrumenteller Methoden zur Messung der Aromafreisetzung"; Dragoco Report: 101–111. (1998)
- [114] Wilkens, J.: "Persönliche Mitteilung der Fa. Tchibo"; M. Bücking; Hamburg. (1997)
- [115] Wilkens, J.: "Persönliche Mitteilung der Fa. Tchibo"; M. Denker; Hamburg. (2002)
- [116] Withycombe, D. A.; Mookherjee, B. C.; Hruza, A.: "Isolation of Trace Volatile Constituents of Hydrolysed Vegetable Protein via Porus Polymer Headspace Entrainment", Analysis of Food and Beverages, Headspace Techniques; G. Charalambous (Ed.) Academic Press New York; 81–84, (1978)
- [117] Wolf, D.: "Correlation between sublingual–submaxillary activity and the rate of metabolism", Federation Proc. 11, 174–175. (1952)
- [118] Yeretjian, C.; Jordan, A.; Badoud, R.; Lindinger, W.: "From the Green Bean to the Cup of Coffee: Investigating Coffee Roasting by On–line monitoring of Volatiles", Eur Food Res Technol 214, 92–104. (2002)

Persönliche Angaben

- Name: Matthias Denker
- Familienstand: verheiratet
- Geburtsdatum: 03.11.1974
- Geburtsort: Hamburg

Schulausbildung / Wehrdienst

- **1981 – 1994** Schulausbildung in Hamburg.
- **1994** Schulabschluss mit Erlangung der allgemeinen Hochschulreife am Gymnasium Oldenfelde, Hamburg.
- **1994 – 1995** Wehrdienst beim 2. Beobachtungsartillerie Batalion 61 in Albersdorf, Schleswig Holstein als Vermesser.

Hochschulausbildung

- **1995 – 2000** Studium der Lebensmittelchemie an der Universität Hamburg.
- August **1999** – Mai **2000** Diplomarbeit an der Universität Hamburg, Abteilung für Lebensmittelchemie mit dem Thema: „*Bestimmung von Steroidhormonen und deren Fettsäureestern in verschiedenen Rindergeweben*“.
- Oktober **2000** Erste lebensmittelchemische Staatsprüfung und Diplom in Lebensmittelchemie.
- März **2002** Zweite lebensmittelchemische Staatsprüfung.
- April **2002** Erlaubnis zum Führen der Berufsbezeichnung „Lebensmittelchemiker“.

Praktika & Berufliche Tätigkeit

- November **2000** – April **2001** Praktikum bei Dr. Wiertz, Dipl. Chem. Eggert und Dr. Jörissen (WEJ) GmbH, Handels- und Umweltschutzzaboratorium.
(Praktische Ausbildung im Rahmen des 2. Staatsexamen für Lebensmittelchemiker)
- Mai **2001** – Oktober **2001** Praktikum beim Hygiene Institut Hamburg.
(Praktische Ausbildung im Rahmen des 2. Staatsexamen für Lebensmittelchemiker)
- Dezember **2001** – April **2004** Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Promotion am Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität Hamburg.
- Seit Oktober **2004** Dezernent für die chemische Untersuchung von tierischen Lebensmitteln (Fleisch, Fisch, Feinkost) am Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern (LALLF M-V) in Rostock.

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

1. **Parat-Wilhelms, M.; Denker, M.; Borcharding, K.; Hoffmann, W.; Steinhart, H.:** *Modelluntersuchungen zum Einfluss definiert hergestellter Milchhaltsstoffe auf die Aromawahrnehmung milchhaltiger Kaffeegetränke.* Lebensmittelchemische Gesellschaft – Regionalverband Nord 38. Arbeitstagung, Hamburg (2003)
2. **Parat-Wilhelms, M.; Denker, M.; Luger, A.; Hoffmann, W.; Steinhart, H.:** *Untersuchungen zum Einfluss von Milch und Milchhaltsstoffen auf die Aromawahrnehmung milchhaltiger Kaffeegetränke.* Milchkonferenz 2003, Osnabrück (2003)
3. **Denker, M.; Parat-Wilhelms, M.; Hoffmann, W.; Steinhart, H.:** *Untersuchungen zum Einfluss definiert hergestellter Milcherzeugnisse auf die Aromawahrnehmung milchhaltiger Kaffeegetränke.* Lebensmittelchemische Gesellschaft, 32. Deutscher Lebensmittelchemikertag, München (2003)
4. **Steinhart, H.; Denker, M.; Parat-Wilhelms, M.; Hoffmann, W.:** *Ortho- und retronasale Aromawahrnehmung von Milchkaffees – Einfluss der Milchtechnologie auf das Aroma.* Lebensmittelchemische Gesellschaft – Regionalverband Nord und Nordost 39. Arbeitstagung, Hannover (2004)
5. **Denker, M.; Parat-Wilhelms, M.; Ullrich, F.; Luger, A.; Hoffmann, W.; Borcharding, K. und Steinhart, H.:** *Flavour Perception of White Coffee Beverages – Oral Breath Sampling and Sensory Analysis of the Influence of Milk Proteins.* 20th International Scientific Colloquium on Coffee (Bangalore, 2004)
6. **Hoffmann, W.; Borcharding, K.; Denker, M.; Parat-Wilhelms, M.; Luger, A. und Steinhart, H.:** *Einfluss definierter Milchprodukte auf sensorische Eigenschaften eines standardisierten Kaffeegetränks.* Dt. Milchwirt. 56, 89–91 (2005).
7. **Parat-Wilhelms, M.; Denker, M.; Borcharding, K.; Hoffmann, W.; Luger, A. und Steinhart, H.:** *Influence of defined milk products on the flavour of white coffee beverages using static headspace GC-MS/O and sensory analysis.* Eur. Food Res. Technol., online 10.1007/s00217-005-1152 (2005).
8. **Hoffmann, W.; Borcharding, K.; Denker, M.; Parat-Wilhelms, M.; Luger, A. und Steinhart, H.:** *Einfluss definierter Milchprodukte auf sensorische Eigenschaften eines standardisierten Kaffeegetränks.* Proc. Germ. Nutr. Soc. 7, 42 (2005).
9. **Denker, M.; Parat-Wilhelms, M.; Drichelt, G.; Paucke, J.; Luger, A.; Hoffmann, W.; Borcharding, K. und Steinhart, H.:** *Investigation of the retronasal flavour release during the consumption of coffee with additions of milk constituents by ‘Oral Breath Sampling’.* Food Chem. 98; 201–208 (2006)