

5 Zusammenfassung/Summary

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

Summary

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

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

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

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

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

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

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