

**Freisetzung von Aromastoffen in Gegenwart retardierender Substanzen
aus dem Kaffeegetränk**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

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

vorgelegt von

Mark Bücking
aus Hamburg

Hamburg 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1997 bis September 1999 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Dr. Hans Steinhart am Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Abteilung für Lebensmittelchemie, an der Universität Hamburg angefertigt.

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

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Bredehorst

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 03.05.2000

Danksagungen

Für die vielfältige Unterstützung, die mir während meiner Promotionszeit zuteil wurde, bedanke ich mich ganz herzlich bei:

Herrn Professor Dr. Dr. H. Steinhart für die Bereitstellung des Themas, die vielseitige Unterstützung und den großzügigen Handlungsspielraum, die den Fortgang meiner Arbeit ausgezeichnet förderten.

Herrn Prof. Dr. R. Bredehorst für die bereitwillige Übernahme des Koreferats

Frau Beatrix Ueberheide, Frau Kathrin Meier, Frau Gerda Malewski und Frau Sabine Stadtaus für ihr Engagement bei den olfaktometrischen Untersuchungen und die exzellente Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Herrn Dr. Andreas Stephan, für die sehr gute Zusammenarbeit.

Den Teilnehmern des Kaffeepanels für ihren aussagekräftigen und reproduzierbaren Kaffeedurst.

Den Organisatoren und Teilnehmern der COST ACTION 96, insbesondere Dr. J. P. Roozen von der Landbouwniversiteit Wageningen und seinen Mitarbeitern für die hervorragende Zusammenarbeit, während der durch die EU finanzierte Short Term Scientific Mission

Herrn Dr. M. Czerny und Herrn Dr. F. Mayer von der TU-München für viele wertvolle Anregungen

Herrn Dr. F. Rotzoll vom Deutschen Kaffee-Verband e.V., Herrn Dr. F. Ullrich von der Fa. Kraft-Jacobs-Suchard und Herrn Dr. J. Willkens von der Fa. Tchibo Frisch-Röst-Kaffee GmbH für die wertvollen Diskussionen bzw. Anregungen und die Bereitstellung des Probenmaterials.

Dem Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Mitglied des AiF, für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsprojektes.

FÜR MEINE ELTERN

UND

KERSTIN

Abkürzungsverzeichnis

2MB	2-Methylbutanal
2,3-B	2,3-Butandion
2,3-P	2,3-Pentandion
3MB	3-Methylbutanal
AEVA	Aromaextraktverdünnungsanalyse
AVA	Aromaverdünnungsanalyse
CHARM	combined hedonic and response measurement
DEMP	2,3-Diethyl-5-methylpyrazin
DHS	dynamische Headspace
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDMP	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin
EI	Elektronen(stoß)ionisation
FD-Faktor	Flavour Dilution-Faktor
FID	Flammenionisationsdetektor
FFT	2-Furfurylthiol
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC/O	Gaschromatographie-Olfaktometrie
Iden.	Identifiziert
ISO	International Organisation for Standardization
k.A.	keine Angabe
KAS	Kaltaufgabesystem
KM	Kondensmilch
KMR	Kernmagnetische Resonanz
KS	Kaffeesahne
KW	Kaffeeweisser
MMP	Magermilchpulver
MSD	massenselektiver Detektor
mz	Masse durch Ladungszahl
n.i.	nicht identifizierbar
OAV	odour activity value
OBS	Oral Breath Sampler

Abkürzungsverzeichnis

RI	Retentionsindex
Ret.zeit	Retentionszeit
RT	Raumtemperatur
SDE	simultane Destillation / Extraktion
SHS	statische Headspace
Skt	Skalenteile
SP	Sniffing-Port
SS	Schlagsahne
SW	Standardabweichung
TDS	Thermodesorption
UHT	ultraheißerhitzt
VD	Vakuumdestillation

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Kaffee.....	1
1.2 Aromastoffe.....	2
1.3 Hauptaromakomponenten von Arabica- und Robusta-Kaffees.....	4
1.4 Aromastoffe im löslichen Kaffee.....	11
1.5 Milchezusätze.....	13
1.6 Mögliche Matrixeinflüsse auf die Aromastofffreisetzung.....	14
1.7 Einfluß des Speichels auf die Aromafreisetzung.....	18
1.8 Problemstellung.....	19
2. Material und Methoden	22
2.1 Untersuchungsmaterial.....	22
2.2 Speichel.....	24
2.3 Methodik.....	25
2.3.1 Aromastoffanalytik.....	25
2.3.1.1 Isolierung der Aromastoffe.....	26
2.3.1.2 Identifizierung der Aromastoffe.....	29
2.3.1.3 Sensorische Relevanz der Aromastoffe.....	30
2.3.2 Sensorik.....	32
2.3.2.1 Prüfverfahren.....	32
3 Methodenentwicklung	34
3.1 Headspace-Untersuchungen mit dem Purge & Trap System CP 4001.....	34
3.1.1 Kaffeepulver.....	35
3.1.2 Kaffeegetränk.....	35
3.2 Methodenentwicklung externe Aufarbeitung.....	36
3.2.1 Prinzip der externen DHS.....	37
3.2.2 Identifizierung wichtiger Aromastoffe im Kaffeegetränk (GC/FID und GC/O).....	38
3.2.3 Erstellung von Aromaprofilen anhand einer modifizierten CHARM-Analyse.....	39
3.3 Methodenentwicklung externe SHS mit Ammoniumsulfat.....	40
3.4 Methodenentwicklung externe SHS II.....	42

3.5 Durchführung der Untersuchungen über die Effekte von Milchzusätzen auf die Aromafreisetzung in der Mundhöhle	45
3.6 Reproduzierbarkeit der Headspace-Methoden.....	46
3.6.1 Ergebnisse interner Standard für GC/FID und GC/MS.....	47
3.6.2 Standardabweichungen bei der CHARM-Analyse.....	47
3.6.3 Statistische Auswertung der Analysendaten	49
3.7 Sensorische Untersuchungen.....	50
3.7.1 Schulung der Sensorik-Prüfer	50
3.7.2 Prüfverfahren.....	50
3.7.3 Durchführung der sensorischen Prüfungen.....	51
4 Ergebnisse	52
4.1 Einfluß von Zusätzen auf die Aromafreisetzung bei Röstkaffeegetränken.....	52
4.1.1 Erstellung von Aromaprofilen mittels modifizierter CHARM-Analyse (GC/O).....	52
4.1.2 Aromaprofile von Arabica und Robusta	53
4.1.3 Aromaprofile von ausgewählten Zusätzen.....	54
4.1.4 Aromaprofile von Kaffeegetränken mit Zusätzen.....	56
4.1.5 Untersuchungen an ausgewählten Aromastoffen mittels GC/MS.....	60
4.2 Aromaverdünnungsanalyse.....	64
4.3 Einfluß von Zusätzen auf die Aromafreisetzung bei löslichem Kaffee.....	66
4.3.1 Erstellung von Aromaprofilen mittels modifizierter CHARM-Analyse (GC/O).....	66
4.3.2 Untersuchungen an ausgewählten Aromastoffen mittels GC/MS.....	70
4.4 Einfluß von Speichel auf die Aromafreisetzung bei Röstkaffeegetränken.....	72
4.4.1 Durchführung.....	72
4.4.2 Ergebnisse der Untersuchungen mittels GC/O und GC/FID.....	72
4.4.3 Ergebnisse der Untersuchungen mittels GC/MS	74
4.5 Ergebnisse der Untersuchungen über die Effekte von Milchzusätzen auf die Aromafreisetzung in der Mundhöhle.....	77
4.6 Sensorische Untersuchungen.....	80
4.6.1 Ergebnisse der Dreiecksprüfungen.....	80
4.6.2 Ergebnisse der Intensitätsprüfungen Geruch.....	80
4.6.3 Ergebnisse der Intensitätsprüfungen Geschmack.....	83
4.6.4 Ergebnisse Zuckerzusatz.....	85

5. Diskussion	87
5.1 Methodenentwicklung.....	87
5.1.1 Externe DHS.....	88
5.1.2 Externe SHS.....	89
5.1.3 Identifizierung der Aromastoffe.....	91
5.1.4 Modifizierte CHARM-Analyse.....	92
5.1.5 Reproduzierbarkeit der Methoden.....	93
5.2 Einflüsse auf die Aromafreisetzung beim Röstkaffee.....	94
5.3 Einflüsse auf die Aromafreisetzung beim löslichen Kaffee.....	97
5.4 Einfluß des Speichels.....	100
5.4.1 Einfluß des künstlichen Speichels und der Speichelbestandteile auf die Aromafreisetzung aus dem Kaffeegetränk.....	100
5.4.2 Einfluß des menschlichen Speichels auf die Aromafreisetzung aus dem Kaffeegetränk.....	102
5.5 Oral Breath Sampler.....	103
5.5 Sensorik.....	104
5.5.1 Dreiecksprüfung.....	104
5.5.2 Intensitätsprüfungen.....	105
5.5.3 Zuckerzusatz.....	106
5.5.4 Vergleich Sensorik – instrumentelle Analytik (GC/O, GC/FID und GC/MS).....	106
5.6 Ausblick.....	107
 6. Zusammenfassung / Summary	 109
 7. Anhang	 113
7.1 Chemikalien.....	113
7.2 Probenmaterial und Herstellung des Kaffeegetränkes.....	115
7.2.1 Kaffeebohnen.....	115
7.2.2 Zusätze.....	116
7.2.3 Arbeitsmethoden.....	117
7.3 Geräteparameter.....	120
7.4 Geruchsprotokolle und Auswertung der modifizierten CHARM-Analyse.....	124
7.4.1 Durchführung der modifizierten CHARM-Analyse.....	124
7.4.2 Auswertung der modifizierten CHARM-Analyse.....	127

Inhaltsverzeichnis

7.5 Speicheluntersuchungen.....	128
7.5.1 menschlicher Speichel.....	128
7.5.2 künstlicher Speichel.....	129
7.6 Sensorische Untersuchungen.....	132
7.6.1 Charakterisierung des Panels.....	132
7.6.2 Prüfformulare.....	133
7.7 Meßwerte.....	136
7.7.1 pH-Wert, Oberflächenspannung und Temperaturverlauf.....	136
7.7.2 Berechnung der RI-Werte.....	139
7.7.3 Meßergebnisse GC/O, GC/FID, GC/MS und Sensorik.....	140
7.7.3.1 Meßergebnisse GC/O Röstkaffee und löslicher Kaffee.....	140
7.7.3.2 Meßergebnisse GC/MS Röstkaffee und löslicher Kaffee.....	142
7.7.3.3 Meßergebnisse Speicheluntersuchungen GC/FID, GC/O, GC/MS, OBS.....	146
7.3.3.4 Meßergebnisse Sensorik.....	149
8. Literatur.....	150

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aromawahrnehmung in der Mundhöhle.....	3
Abbildung 2: Mögliche Wechselwirkungen von Aromastoffen.....	15
Abbildung 3: Übersicht über die Methoden der Aromastoffanalytik.....	25
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Headspace-Methoden.....	28
Abbildung 5: Injektionssystem (CP 4001) für DHS und SHS.....	34
Abbildung 6: Glasgefäß für die externe DHS.....	37
Abbildung 7: Erstellung eines Aromaprofils mittels modifizierter CHARM-Analyse.....	39
Abbildung 8: Purgevorrichtung für die externe SHS.....	40
Abbildung 9: Aromaprofil der externen SHS verglichen mit dem Aromaprofil der externen DHS für das Kaffeegetränk.....	41
Abbildung 10: Purgegefäß für die externe SHS II.....	42
Abbildung 11: Aromaprofil der externen SHS verglichen mit dem Aromaprofil der externen SHS II für das Kaffeegetränk (Arabica) ohne Milchzusatz.....	43
Abbildung 12: Einfluß von Kaffeesahne auf die Freisetzung ausgewählter Aromastoffe im Kaffeegetränk (logarithmische Skalierung).....	44
Abbildung 13: Oral Breath Sampler.....	46
Abbildung 14: Aromaprofile der schwarzen Kaffeegetränke aus Arabica und Robusta.....	54
Abbildung 15: Aromaprofile der Zusätze UHT-Milch (0.3 % Fett), Kondensmilch (10 % Fett) und Schlagsahne (30 % Fett).....	55
Abbildung 16: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus Arabica ohne einen Zusatz, mit Kondensmilch und mit UHT-Milch.....	56
Abbildung 17: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus Robusta ohne einen Zusatz, mit UHT-Milch, Kondensmilch und mit Kaffeesahne.....	57
Abbildung 18: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus Robusta ohne einen Zusatz, mit Schlagsahne, mit Kaffeeweisser und Magermilchpulver.....	58
Abbildung 19: Vergleich (in %) des Deskriptors „röstig, verbrannt, erdig“ bei Kaffeegetränken mit verschiedenen Zusätzen, deren Blindläufen und Trendlinie. Fettgehalt der Zusätze (in %) steigt von links nach rechts.....	59
Abbildung 20: Arabica: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung der leichtflüchtigen Aromastoffe 3-Methylbutanal und 2,3 Pentandion. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.....	62

Abbildung 21: Robusta: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung der mittelflüchtigen Aromastoffe Guajacol und EDMP. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.....	62
Abbildung 22: Arabica und Robusta: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung von FFT. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.....	63
Abbildung 23: Aromaprofile der schwarzen Kaffeegetränke aus der Handelsmischung („Beste Bohne“) und löslichen Kaffee.....	67
Abbildung 24: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus löslichem Kaffee ohne einen Zusatz und mit Kaffeesahne, 10 % Fett.....	68
Abbildung 25: Vergleich (in %) des Deskriptors „röstig, verbrannt, erdig“ bei löslichen Kaffeegetränken mit verschiedenen Zusätzen, deren Blindläufen und Trendlinie. Fettgehalt der Zusätze (in %) steigt von links nach rechts.....	69
Abbildung 26: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung des leichtflüchtigen Aromastoffes 3-Methylbutanal. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.....	71
Abbildung 27: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung der mittelflüchtigen Aromastoffe FFT und Guajacol. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.....	71
Abbildung 28: Aromaprofile (externe DHS) der Kaffeegetränke (schwarz) ohne und mit künstlichem Speichelzusatz.....	73
Abbildung 29: Einfluß des menschlichen Speichels auf die Freisetzung von FFT aus dem Kaffeegetränk (Arabica).Die Peakarea (GC/FID) wurde beim Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.....	74
Abbildung 30: Freisetzung der Pyrazine: Vergleich der Speichelzusätze beim Kaffeegetränk aus Robusta.....	75
Abbildung 31a und b: Chromatogramm schwarzer Kaffee (Arabica), Chromatogramm Kaffee (Arabica) mit Kaffeesahne (10% Fett).....	78
Abbildung 32: Vergleich (in %) der vier Aromastoffe bei Kaffeegetränken (Arabica) mit verschiedenen Zusätzen. Fettgehalt der Zusätze steigt von links nach rechts. Trendlinie zeigt die Abnahme der Konzentration an.....	79
Abbildung 33: Vergleich (in %) der vier Aromastoffe bei Kaffeegetränken (Robusta) mit verschiedenen Zusätzen. Fettgehalt der Zusätze steigt von links nach rechts. Trendlinie zeigt die Abnahme der Konzentration an.....	79

Abbildung 34: Intensitätsprüfung Geruch: Aromaprofil von einem schwarzen Getränk und einem Getränk mit Kaffeesahne.....	81
Abbildung 35: Intensitätsprüfung Geruch: Aromaprofil von einem Getränk mit UHT-Milch (0,3 % Fett) und einem Getränk mit Schlagsahne.....	82
Abbildung 36: Balkendiagramm für die kaffeespezifischen Attribute der Intensitätsprüfung Geruch.....	83
Abbildung 37: Intensitätsprüfung Geschmack: Aromaprofil von einem schwarzen Getränk und einem Getränk mit Kaffeesahne.....	84
Abbildung 38: Balkendiagramm für die milchspezifischen Attribute der Intensitätsprüfung Geschmack.....	84
Abbildung 39: Intensitätsprüfung Geruch: Aromaprofil von einem Getränk mit KS und einem Getränk mit KS und Saccharose.....	86
Abbildung 40 : Kalibriergerade α -Amylase.....	130
Abbildung 41: Prüfformular Triangeltest.....	133
Abbildung 42: Prüfformular Intensitätsprüfung Geruch.....	134
Abbildung 43: Prüfformular Intensitätsprüfung Geschmack.....	135
Abbildung 44: Temperaturverlauf des Kaffeegetränks (Kaffeetasse).....	137
Abbildung 45: Temperaturverlauf des Kaffeegetränks (externe SHS II).....	137
Abbildung 46: Temperaturverlauf des Kaffeegetränks (externe DHS).....	138

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Die identifizierten Aromastoffe des Röstkaffees eingeteilt nach Verbindungsklassen.....	5
Tabelle 2:	Übersicht über wichtige Aromastoffe im Kaffeegetränk (Literaturwerte).....	6
Tabelle 3:	Aromastoffe im Dampfraum des Röstkaffeegetränkes.....	8
Tabelle 4:	Übersicht über wichtige Aromastoffe im Kaffeegetränk (löslicher Kaffee). ..	12
Tabelle 5:	Wichtige Speichelbestandteile, deren Aufgabe und mögliche Wechselwirkungen.....	19
Tabelle 6:	Pro-Kopf Verbrauch Kaffeegetränk im Jahre 1998.....	20
Tabelle 7:	Auflistung und Charakterisierung der verwendeten Zusätze.....	23
Tabelle 8:	Auswahl wichtiger identifizierter Verbindungen mittels einer DB-5- und einer OV-1701-Kapillarsäule aus dem Kaffeegetränk.....	38
Tabelle 9:	Signalflächen von 1-Butanol.....	47
Tabelle 10:	CHARM-Analyse: Länge der Geruchseindrücke / Standardabweichungen für ein schwarzes Kaffeegetränk.....	48
Tabelle 11:	Signifikanzniveau.....	49
Tabelle 12:	Übersicht über die ausgewählten Substanzen mit entsprechenden Target-Ionen.....	60
Tabelle 13:	AVA einer Handelsmischung (Geruchsdauer in [cm]).....	65
Tabelle 14:	Übersicht über die ausgewählten Substanzen mit entsprechenden Target-Ionen.....	70
Tabelle 15:	Einfluß der Speichelbestandteile auf die Freisetzung der zu Deskriptoren zusammengefaßten Aromastoffe. Die Ergebnisse der modifizierten Charmanalyse für die Handelsmischung „Beste Bohne“ (BB) wurden gleich 100 % gesetzt.....	73
Tabelle 16:	Überblick über den Einfluß von Probandenspeichel (M1, M2, W5, W7) auf die Freisetzung ausgewählter Aromastoffe (+: verstärkte Freisetzung, -: verminderte Freisetzung).....	76
Tabelle 17:	Statistische Auswertung: Einseitiger Test – richtig erkannt / falsch erkannt Zweiseitiger Test – Bevorzugung.....	80
Tabelle 18:	Statistische Auswertung Dreiecksprüfung - Zuckerzusatz: Einseitiger Test – richtig erkannt / falsch erkannt.....	85
Tabelle 19:	Verwendete Chemikalien.....	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 20:	Kaffeemaschinentest.....	120
Tabelle 21:	Geruchsprotokoll für die CHARM-Analyse an der DB-5-Säule.....	125
Tabelle 22:	Geruchsprotokoll für die CHARM-Analyse an der OV-1701-Säule.....	126
Tabelle 23:	Deskriptoren für die Erstellung der Aromaprofile an der DB-5 Säule.....	127
Tabelle 24:	Persönliche Daten der Probanden für die Speichelprobenahme.....	128
Tabelle 25:	Ergebnisse Speichelflußraten.....	129
Tabelle 26:	Ergebnisse Pufferkapazitäten.....	129
Tabelle 27:	Ergebnisse Proteingehalt der Speichelproben.....	131
Tabelle 28:	Detaillierte Beschreibung der Prüfer.....	132
Tabelle 29:	pH-Werte Kaffeegetränke / Zusätze.....	136
Tabelle 30:	Meßwerte Oberflächenspannung.....	136
Tabelle 31:	Retentionszeiten der n-Alkane.....	139
Tabelle 32:	Auswertung GC/O Robusta: Länge der Deskriptoren in [cm].....	140
Tabelle 33:	Auswertung GC/O Arabica: Länge der Deskriptoren in [cm].....	140
Tabelle 34:	Blindwerte der Zusätze GC/O: Länge der Deskriptoren in [cm].....	141
Tabelle 35:	Auswertung GC/O löslicher Kaffee: Länge der Deskriptoren in [cm].....	141
Tabelle 36:	MS-Daten der identifizierten Aromastoffe.....	142
Tabelle 37:	Arabica MS-Werte (Peakflächen - Mittelwerte).....	144
Tabelle 38:	Robusta MS-Werte (Peakflächen - Mittelwerte).....	144
Tabelle 39:	Löslicher Kaffee MS-Werte (Peakflächen – Mittelwerte).....	145
Tabelle 40:	GC/FID – Peakreas: menschlicher Speichel, Arabica (externe DHS).....	146
Tabelle 41:	GC/FID - Peakareas: menschlicher Speichel, Robusta (externe DHS).....	146
Tabelle 42:	GC/O – Länge der Deskriptoren [cm]: künstlicher Speichel.....	147
Tabelle 43:	GC/MS – Peakareas: künstlicher Speichel (externe DHS).....	147
Tabelle 44:	GC/MS (FFAP) – Peakareas: menschlicher Speichel (externe DHS).....	148
Tabelle 45:	Werte OBS – addierte Peakareas des Panels (5 Personen).....	148
Tabelle 46:	Intensität Geruch und Geruch (Intensitätsskala 0-5).....	149
Tabelle 47:	Standardabweichungen für Intensitätsprüfung Geruch bzw. Geschmack (Probe: Getränk mit KS, 10 % Fett).....	149

1. Einleitung

1.1 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*. Getränke dürfen als „Kaffee“ angeboten werden, wenn sie aus gemahlene Kaffee oder Kaffee-Extrakt hergestellt sind.

Unter „Rösten“ versteht man das trockene Erhitzen auf Temperaturen über 100°C. Je nach gewünschter Farbe, welche mit Geruch und Geschmack korreliert (MAIER, 1981), wird Kaffee bis zu Endtemperaturen von 220°C geröstet. Bei 180-200°C beginnt eine exotherme Reaktionsphase mit Abbau-, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen.

Von den ca. 70 *Coffea*-Arten sind nur zwei von wirtschaftlicher Bedeutung: *Coffea arabica* und *Coffea robusta*. *Coffea arabica* liefert etwa 70 % und *Coffea canephora*, allgemein als *Coffea robusta* bezeichnet, 30 % der Weltproduktion (DEUTSCHER KAFFEEVERBAND, 1999). 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 als erdig, muffig und streng bezeichnet (MAIER, 1981).

Löslicher Kaffee ist ein Produkt, das ausschließlich aus Röstkaffee unter Verwendung von Wasser hergestellt wird. Diese Kaffee-Extrakte stellen damit stark konzentrierte Röstkaffee-Aufgüsse dar (DEUTSCHER KAFFEEVERBAND, 1995).

Kaffee ist das beliebteste Getränk der Deutschen. Beliebt ist Kaffee vor allem wegen seiner anregenden Wirkung und seinem typischen Aroma. Der pro Kopfverbrauch lag 1998 bei 143,2 Liter, umgerechnet sind das 6,16 kg (DEUTSCHER KAFFEEVERBAND, 1999). Kaffee stellt damit nach Erdöl das wichtigste Welthandelsprodukt dar.

Daher ist das Interesse an Untersuchungen über das Aroma des Kaffees recht groß. Bereits im 19. Jahrhundert wurden erste Versuche durchgeführt, Aromastoffe aus dem Kaffee zu identifizieren. Bis heute wurden über 800 flüchtige Verbindungen identifiziert, wobei erst in den letzten Jahrzehnten durch Einführung der gaschromatographischen Trennung große Fortschritte gemacht wurden (SHIBAMOTO, 1991).

1.2 Aromastoffe

Unter Aromastoffen werden flüchtige geruchsaktive Verbindungen verstanden, die beim Menschen über die Geruchsrezeptoren im Riechepithel der Nasenhöhle wahrgenommen werden können. Die Aromastoffe können auf zwei Wegen das 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 Einatmen durch die Nase. Der zweite Weg ist die Wahrnehmung über den Rachenraum, die retronasale Wahrnehmung. Während die leichtflüchtigen Verbindungen bereits nasal wahrgenommen werden können, beschränkt sich die Erfassung schwererflüchtiger Verbindungen häufig nur auf die retronasale Wahrnehmung (BURDACH und DOTY, 1987). Erst beim Schlucken oder Kauen (s. Abbildung 1) gelangen die Aromastoffe durch die Rachen-Nasenverbindung in die regio olfactorie der Nasenschleimhaut (HEATH, 1988; FLIEDNER und WILHELMI, 1993). Beim gewöhnlichen Einatmen gelangt nur etwa 2 % der Atemluft in die olfaktorisch sensible Region. Erst beim „Schnüffeln“ entsteht eine Verwirbelung der eingeatmeten Luft und es werden intensive Geruchsreize empfunden.

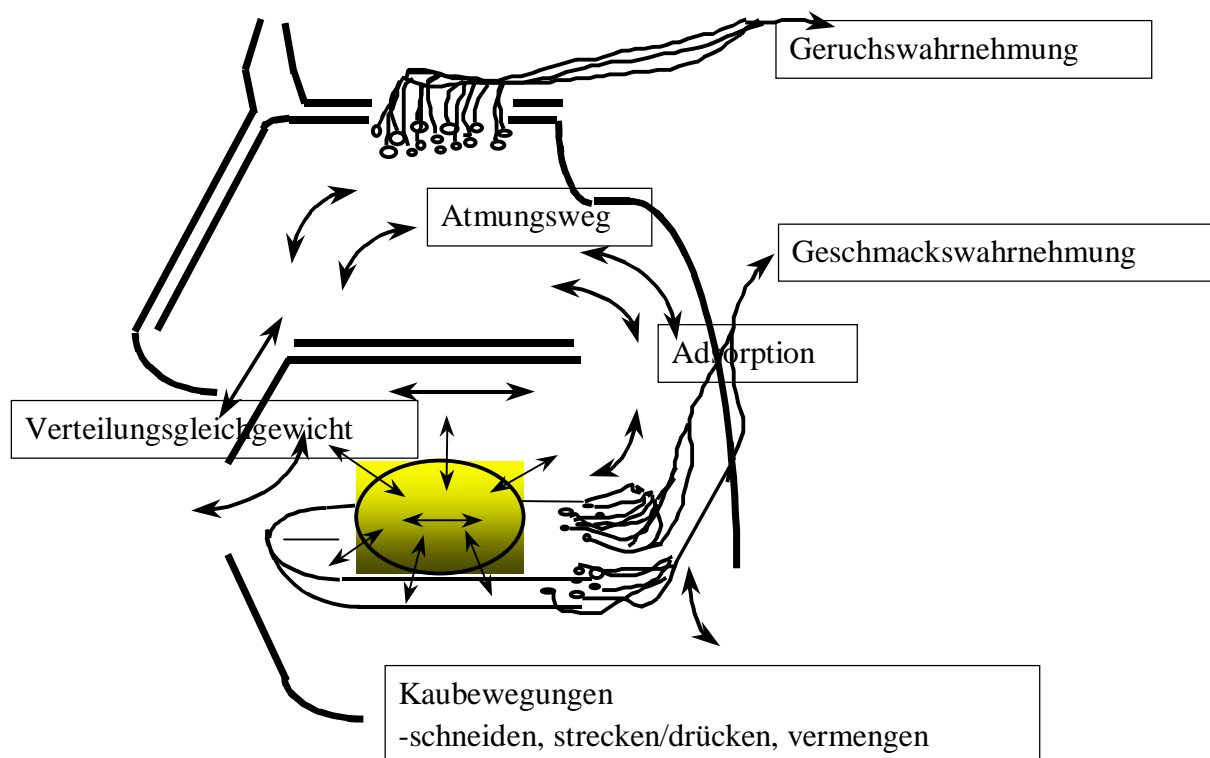


Abbildung 1: Aromawahrnehmung in der Mundhöhle.

Die Fähigkeit chemosensorische Merkmale zu erfassen, zu beurteilen und zu bewerten ist weitgehend trainierbar. Da der Mensch zudem eine weitaus niedrigere Erfassungsgrenze als

alle bisherigen verfügbaren Detektoren hat, ist er als Meßinstrument in der Aromaforschung unentbehrlich.

Die Aromastoffe oder auch Geruchsstoffe (flüchtige Verbindungen) prägen zusammen mit den gustatorischen Reizauslösern, den Geschmacksstoffen (nicht flüchtigen Verbindungen), das Flavour eines Lebensmittels. Dabei können Geschmacksstoffe auch gleichzeitig Geruchsstoffe sein, im Sinne einer Riech-Schmeck-Verwechslung (BURDACH und DOTY, 1987). Zu den Faktoren, die die Aromafreisetzung in der Mundhöhle beeinflussen gehören: Die Temperatur der Mundhöhle: Veränderung der Aktivitätskoeffizienten der Aromastoffe, Veränderung der Konsistenz des Lebensmittels.

- Die Oberfläche des Lebensmittels, welche durch Kaubewegungen vergrößert wird.
- Die Intensität und Geschwindigkeit des dynamischen Gastransportes in der Mundhöhle hervorgerufen durch den Atmungsvorgang und die Zungenbewegung.
- Der Speichel: Verändert nicht nur die Textur eines Lebensmittels (Hydratation), sondern nimmt durch seine Bestandteile direkten Einfluß auf die Aromastoffe des Lebensmittels.

Da diese Faktoren individuellen Schwankungen unterworfen sind, stellen sie einen wichtigen Parameter bei der spezifischen Wahrnehmung von Gerüchen dar.

In der Literatur werden für die Untersuchung der Aromafreisetzung in der Mundhöhle, also unter Einfluß des Speichels, eine Vielzahl von Modellen vorgeschlagen (DELAHUNTY et al., 1994; DE ROOS und WOLSWINKEL, 1994; LEGGER und ROOZEN, 1994; BROWN und WILSON, 1996; GUINARD et al., 1997; HARRISON, 1998).

Ob ein Lebensmittel einem Verbraucher gefällt, 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 (DIN 10950, 1998) das Aroma (FLIEDNER und WILHELMI, 1993).

Aromastoff ist ein wertneutraler Begriff. Ob er als angenehm oder unangenehm empfunden wird hängt von dem 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-flavour bezeichnet. Dabei kann ein Aromastoff in einem Lebensmittel ein Off-flavour erzeugen und in einem anderen Lebensmittel eine „character impact compound“ sein.

1.3 Hauptaromakomponenten von Arabica- und Robusta-Kaffees

Das Aroma, das in Abhängigkeit von der Varietät und Provenienz erheblich differieren kann, entsteht beim Rösten des grünen Rohkaffees. Grüne und geröstete Kaffeebohnen unterscheiden sich deutlich in ihrem Protein- (einschließlich Aminosäuren) und Zuckergehalt. Die Reaktion zwischen Aminosäuren und Zuckern, die Maillard-Reaktion, spielt also eine wichtige Rolle bei der Bildung von Aromastoffen im Kaffee (SHIBAMOTO, 1991).

Die flüchtige Fraktion von Röstkaffee (ca. 1g/kg Röstkaffeepulver) ist sehr kompliziert zusammengesetzt und kein einziger Aromastoff besitzt den typischen Kaffeegeruch. Es dominieren heterocyclische Verbindungen. Unter den mit Wasserdampfdestillation isolierten Aromastoffen haben die Furane mit 38-45 % mengenmäßig den größten Anteil, gefolgt von Pyrazinen (25-30 %), Pyridinen (3-7 %) und Pyrrolen (2-3 %) (GROSCH, 1996). Eine intensivere Röstung der Kaffeebohnen führt zu einer Konzentrationszunahme an Verbindungen mit röstig/schwefligen, erdigen und rauchigen Noten. Identifiziert wurden bis 1996 insgesamt 835 Verbindungen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Die identifizierten Aromastoffe des Röstkaffees eingeteilt nach Verbindungsklassen (GROSCH, 1996).

Stoffklasse	Anzahl identifizierter Verbindungen
Aldehyde	37
Aromatische Kohlenwasserstoffe	35
Oxazole	35
Ester	33
Säuren	28
Thiophene	28
Thiazole	27
Alkohole	25
Pyridine	20
Amine	13
Sulfide	13
Chinoxaline	11
Disulfide	10
Thiole	7
Sonstige	45

Verschiedene Untersuchungen (HOLSCHER und STEINHART, 1991; BLANK et al., 1992; GROSCH, 1995; SEMMELROCH et al., 1995) zeigten, daß von dieser Vielzahl an

Verbindungen nur wenige eine besonders hohe geruchliche Potenz besitzen und daher als „character impact compounds“ des Röstkaffees bezeichnet werden können:

HOLSCHER und STEINHART (1991) konnten nachweisen, daß das sogenannte „Frischearoma“, d.h. der Aromaeindruck, welcher beim Öffnen einer Packung frisch vermahlene Röstkaffees wahrgenommen wird, sich im wesentlichen aus nur 16 Komponenten zusammensetzt.

BLANK et al. (1992) untersuchten das Aromaprofil von Arabica-Kaffee nach Hochvakuumdestillation, Anreicherung und sensorischer Charakterisierung mittels Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie und Verdünnungsanalyse. Die Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEVA, s. Kapitel 2.3.1.3) ergab 13 wichtige Geruchsstoffe. Die vergleichende AEVA von Röstkaffee und daraus hergestelltem Aufguß zeigte Veränderungen im Aromaprofil durch Zu- und Abnahme verschiedener Aromastoffe.

SEMMELROCH et al. (1995) und GROSCH (1995) sowie SEMMELROCH und GROSCH (1996) quantifizierten die Aromastoffe im Kaffeepulver und im Getränk. Hierbei wurde versucht die Wechselwirkungen der Aromastoffe mit anderen Koffeinhaltstoffen durch Zugabe von Deuterium-gelabelten internen Standards zu berücksichtigen.

Durch diese Untersuchungen sind die Hauptaromastoffe in gerösteten Arabicas und Robustas hinlänglich bekannt. Die sortenspezifischen Unterschiede können auf Konzentrationsunterschiede bei einigen dieser Aromastoffe zurückgeführt werden. Im Robusta-Kaffee dominieren die schwefligen, erdigen, muffigen und rauchigen Noten von 2-Furfurylthiol (FFT), 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin (EDMP), 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin (DEMP), Methanthiol, Guajacol, 4-Ethylguajacol und Vinylguajacol, im Arabica-Kaffee überwiegen die süßlich, karamelartig und butterartig riechenden Aromastoffe wie 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3[2H]-furanon, 2,3-Butandion (2,3-B) und 2,3-Pentandion (2,3-P). Nach GROSCH (1995) sind diese Inhaltsstoffe als Indikatoren für die Erfassung von Unterschieden im Aroma aufgrund verschiedener Rohmaterialien, der Kaffeeverarbeitung, Röstung, Vermahlung, Lagerung sowie unterschiedlicher Aufgußverfahren geeignet.

Modellversuche (SEMMELROCH, 1995; CZERNY et al., 1999) mit diesen Aromastoffen konnten diese Ergebnisse bestätigen. Die Modelllösungen imitierten in guter Näherung das typische Kaffeearoma. Von besonderer Bedeutung waren dabei die Verbindungen Furfurylthiol (FFT), 4-Vinylguajacol, einige Pyrazine und Furanone, Acetaldehyd, Propanal und die Strecker Aldehyde mit malzigen Geruchseindruck.

Kapitel 1: Einleitung

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die „character impact compounds“ in Bezug auf ihren Geruch, ihre „flavour-dilution-factors“ (FD-Faktor s. Kapitel 2.3.1.3) und die Konzentrationen im Kaffeegetränk von Arabica und Robusta.

Tabelle 2: Übersicht über wichtige Aromastoffe im Kaffeegetränk (Literaturwerte).

Substanz	Strukturformel	Geruchs- beschreibung a), b), c), d)	FD-Faktor ^{f)}		Konzentration Getränk [$\mu\text{g/l}$]	
			Arabica	Robusta	Arabica	Robusta
Acetaldehyd		fruchtig stechend	125 ^{a)}	62,5 ^{a)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
Propanal		fruchtig	25 ^{a)}	25 ^{a)}	435 ^{a)}	435 ^{a)}
Methylpropanal		fruchtig, malzig	25 ^{a)}	25 ^{a)}	800 ^{a)}	1380 ^{a)}
3-Methylbutanal (2MB)	h) 	malzig, stechend, gärig	62,5 ^{a)}	62,5 ^{a)}	550 ^{a)}	925 ^{a)}
2-Methylbutanal (3MB)		malzig, stechend, gärig	25 ^{a)}	25 ^{a)}	650 ^{a)}	1300 ^{a)}
(E)-2-Nonenal		fettig, lederartig, Gurke	<1 ^{b)}	<1 ^{b)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
Linalool		blumig, Bergamott	<1 ^{b)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
2,3-Butandion (2,3-B)		süß-butterartig	125 ^{a)}	125 ^{a)}	2750 ^{a)}	2400 ^{a)}
2,3-Pentandion (2,3-P)		süß-butterartig	125 ^{a)}	62,5 ^{a)}	1570 ^{a)} 1300 ^{b)}	750 ^{a)} 700 ^{b)}
1-Octen-3-on		pilzig	5 ^{a)}	1 ^{a)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
(E)- β -Damascenon		honigartig, fruchtig	3 ^{b)}	6 ^{b)}	1,3 ^{a)}	1,5 ^{a)} 3 ^{b)}
3-Methylbuttersäure	i) 	gärig, Gouda	3 ^{a)}	<1 ^{e)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
2-Methylbuttersäure		gärig, Gouda	3 ^{a)}	<1 ^{e)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
Methylmercaptan		faulig	25 ^{c)1} ^{a)}	1 ^{a)}	210 ^{a)}	600 ^{a)}
Dimethylsulfid		kohlartig	1 ^{c)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
Dimethyltrisulfid		schweflig	12,5 ^{a)}	25 ^{a)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
3-Methyl-2-buten-1-thiol		raubtierartig, „skunky“	5 ^{a)} <1 ^{b)} 200 ^{c)}	5 ^{a)} <1 ^{b)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
2-Methyl-3-furanthiol		fleischig	5 ^{a)}	5 ^{a)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
Methional		gekochte Kartoffel	25 ^{a) b)}	25 ^{a)} 13 ^{b)}	5,7 ^{a)}	2,8 ^{a)}
2-Furfurylthiol (FFT)		röstig, kaffeeähnlich	12,5 ^{a)} 3 ^{b)}	12,5 ^{a)} 3 ^{b)}	19,1 ^{a)}	39,0 ^{a)}

Forts. Tabelle 2

Substanz	Strukturformel	Geruchs- beschreibung a), b), c), d)	FD-Faktor ^{f)}		Konzentration Getränk [$\mu\text{g/l}$]	
			Arabica	Robusta	Arabica	Robusta
3-Mercapto-3-methylbutylformiat		röstig, „catty“ johannisbeerartig,	1 ^{a)} 13 ^{b)}	1 ^{a)} 3 ^{b)}	5,5 ^{a)} 6 ^{b)}	4,3 ^{a)} 2 ^{b)}
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-[2H]-furanon (Furaneol)		karamelartig	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}	4510 ^{a)} 6600 ^{b)}	2480 ^{a)} 1500 ^{b)}
2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3[2H]-furanon (Homofuraneol)		karamelartig	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}	840 ^{a)}	670 ^{a)}
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2[5H]-furanon (Sotolon)		maggiartig,	100 ^{e)}	6 ^{e)}	77 ^{a)} 1000 ^{b)}	31 ^{a)} 200 ^{b)}
5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2[5H]-furanon (Abhexon)		würzig	50 ^{e)}	3 ^{e)}	8,7 ^{a)} 100 ^{b)}	44 ^{a)} < 30 ^{b)}
Guajacol		phenolisch, verbrannt	25 ^{a)} 1 ^{e)}	25 ^{a)} 3 ^{e)}	170 ^{a)}	1230 ^{a)}
4-Ethylguajacol		phenolisch, würzig, Gewürznelke	25 ^{b)}	5 ^{a)} 50 ^{b)}	51 ^{a)} 60 ^{b)}	635 ^{a)} 400 ^{b)}
4-Vinylguajacol		phenolisch, würzig, Gewürznelke	5 ^{a)} 25 ^{b)}	25 ^{a)} 50 ^{b)}	1640 ^{a)} 1000 ^{b)}	5380 ^{a)}
Vanillin		vanilleartig	25 ^{e)}	13 ^{e)}	220 ^{a)}	740 ^{a)}
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin (EDMP)		erdig, röstig	25 ^{a)} 50 ^{b)}	62,5 ^{a)} 100 ^{b)}	13,1 ^{a)}	32,5 ^{a)}
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin (DEMP)		röstig, erdig muffig, kartoffelchipsartig,	25 ^{a)} 6 ^{b)}	125 ^{a)} 50 ^{b)}	3,2 ^{a)}	9,3 ^{a)}
2,3,5-Trimethylpyrazin		röstig, erdig	2 ^{b)}	3 ^{b)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
2-Isopropyl-3-methoxypyrazin		erdig, röstig	2 ^{b)}	3 ^{b)}	k.A. ^{g)}	k.A. ^{g)}
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin		erdig, röstig, Paprika	125 ^{a)} 6 ^{b)}	1 ^{a)} 3 ^{b)}	1,0 ^{a)}	0,17 ^{a)}

- a) SEMMELROCH, 1995; FD-Faktoren wurden durch eine Headspace-GC/O-Verdünnungsanalyse (DB-5 Kapillarsäule) von Kaffeegetränken ermittelt, die aus 1,1 L Wasser und 54 g Kaffeepulver hergestellt wurden
- b) BLANK et al., 1991; FD-Faktoren wurden durch eine AEVA (OV-1701 Kapillarsäule) von Kaffeegetränken (1 L Wasser und 54 g Kaffeepulver) mit vorangegangener Flüssigextraktion im Vakuum ermittelt, die FD-Faktoren wurden ins Verhältnis zum höchsten FD-Faktor (=100) gesetzt
- c) HOLSCHER, 1991; FD-Faktor wurde für Arabica-Röstkaffeepulver ermittelt
- d) GROSCH, 1995; Gehaltsangaben beziehen sich auf $\mu\text{g/kg}$ Arabica-Röstkaffeepulver
- e) BLANK et al., 1992, Durchführung s. b) aber mit Kapillarsäule FFAP
- f) Flavour-Dilution Faktor im Kaffeegetränk. Reziproker Wert derjenigen Verdünnungsstufe, in der der jeweilige Aromastoff gerade noch wahrgenommen wird (s. auch Kap. 2.3.1.3)
- g) keine Literaturangaben
- h) 2-Methylbutanal
- i) 2-Methylbuttersäure

Weiterhin wurde bereits der Dampfraum von Röstkaffeegetränken analysiert. In Tabelle 3 sind die dabei identifizierten Aromastoffe aufgeführt:

Tabelle 3: Aromastoffe im Dampfraum des Röstkaffeegetränkes.

Substanz ¹⁾	SHIMODA und SHIBAMOTO (1990) ²⁾	SEMMELROCH und GROSCH (1995) ³⁾	POLLIEN et al. (1997a) ³⁾
Acetaldehyd	X	X	
Methylmercaptan		X	
Dimethylsulfid	X		
Propanal		X	
Methylpropanal	X	X	X
2,3-B	X	X	X
3MB	X	X	X
2MB	X	X	X
2,3-P	X	X	X
3-Methyl-2-buten-1-thiol		X	
3-Methylbuttersäure			X
2-Methylbuttersäure			X
Methional		X	
FFT		X	X
Dimethyltrisulfid		X	X
1-Octen-3-on		X	X
2,3,5-Trimethylpyrazin	X		
3-Mercapto-3-methylbutylformiat		X	
EDMP		X	X
Guajacol		X	
DEMP		X	X
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin		X	X
4-Ethylguajacol		X	
4-Vinylguajacol		X	

1) Substanzen sind nach ihrem Retentionsverhalten an einer DB-5-Kapillarsäule geordnet

2) Identifizierung mittels GC/MS

3) Identifizierung mittels GC/O

Im Folgenden werden die „character impact compounds“ des Kaffees entsprechend ihren Verbindungsklassen näher charakterisiert:

Schwefelhaltige Verbindungen

FFT wird von TRESSL (1989) als der wichtigste Kaffeearomastoff bezeichnet. Es wird aus 2-Furaldehyd und schwefelhaltigen Aminosäuren gebildet. In starker Verdünnung erinnert seine Geruchsnote an frisch aufgebrihten Kaffee (REICHSTEIN und STAUDINGER, 1926).

Diese Verbindung ist nicht stabil. Untersuchungen zeigten, daß selbst vakuumverpackte Kaffeepulver nach 40 Tagen nur noch 19 % der Ausgangskonzentration an FFT besaßen (GROSCH, 1994). Sensorische Untersuchungen an Modellösungen (CZERNY et al., 1999) zeigten, daß FFT der einzige schwefelhaltige Aromastoff ist, dessen Fehlen signifikant erkannt wurde.

3-Mercapto-3-methylbutylformiat wurde erst 1991 von HOLSCHER und STEINHART als natürlicher und wesentlicher Bestandteil des Röstkaffearomas gefunden. Es gehört zu den „catty“-artigen (an die Exkremente einer Katze erinnernden) Aromasubstanzen. Bei von SEMMELROCH und GROSCH (1996) durchgeführten Untersuchungen gehörten FFT und 3-Mercapto-3-methylbutylformiat zu den aromapotenten Verbindungen.

Aufgrund seiner niedrigen Geruchsschwelle gehört 3-Methyl-2-buten-1-thiol zu den aromabestimmenden Geruchsstoffen des Kaffees. In hoher Verdünnung dominiert ein tierartiger bzw. fuchsiger Geruch (HOLSCHER und STEINHART, 1991).

Beim Röstvorgang werden diese Verbindungen aus dem Prenylalkohol 3-Methyl-2-buten-1-ol, der im Rohkaffee in hoher Konzentration vorhanden ist, sowie Schwefelwasserstoff und Ameisensäure gebildet (HOLSCHER et al., 1992).

(E)- β -Damascenon

Carotinoide, in pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln enthalten, können oxidativ zu Aromastoffen abgebaut werden. (E)- β -Damascenon ist als ein solches oxidatives Abbauprodukt bereits in grünem Rohkaffee enthalten. Bei der Röstung wird ebenfalls (E)- β -Damascenon aus Vorläufern gebildet (SEMMELROCH, 1995). Aufgrund seiner niedrigen Geruchsschwelle gehört es zu den aromapotenten Verbindungen des Röstkaffearomas (BLANK et al., 1991). Untersuchungen an Modellösungen (CZERNY et al., 1999) zeigten allerdings, daß das Fehlen von (E)- β -Damescenon nicht erkannt wurde.

Pyrazine

Das Alkylpyrazin EDMP ist im Arabica-Kaffee sowie im Robusta-Kaffee für den erdigen Geruchseindruck mitverantwortlich und gehört zu den typischen Röstaromastoffen (SEMMELROCH, 1995). Es geht, wie etwa 80 weitere im Röstkaffee nachgewiesene Pyrazine, aus der Maillard-Reaktion hervor (CZERNY et al., 1996), aber auch durch Pyrolyse von Serin und Threonin (BALTES und BOCHMANN, 1987).

Im Gegensatz zu den Alkylpyrazinen ist 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin kein Röstaromastoff. Es wird im Pflanzengewebe durch enzymatische Umsetzungen gebildet.

Furanone

Nach TRESSL (1989) und BLANK et al. (1991) leistet 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3[2H]-furanon mit seiner karamelartigen Aromanote einen erheblichen Beitrag zum Röstkaffearoma. Es bildet sich unter Röstbedingungen aus Kohlenhydraten und besitzt eine planare Enol-Oxo-Gruppierung, das typische Strukturelement für diese Aromanoten. In erheblich niedrigerer Konzentration liegen die brühwürfelartig riechenden Furanone 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2[5H]-furanon (Sotolon) und 5-Ethyl 3-hydroxy-4-methyl-2[5H]-furanon (Abhexon) im Kaffee vor (SEMMELOCH et al., 1995).

Phenole

Bei den mit phenolischen und gewürznelkenartigen Aromanoten wahrgenommenen Verbindungen handelt es sich um radikalisch initiierte thermische Abbauprodukte, der im Kaffee in beträchtlichen Mengen vorkommenden phenolischen Säuren.

Von diesen Produkten leisten Guajacol und 4-Vinylguajacol den größten Beitrag zum Kaffearoma. Sie werden durch Decarboxylierung und Oxidation aus Ferulasäure gebildet (TRESSL und SILWAR 1978). Diese phenolischen Verbindungen werden ebenfalls für den Aromaunterschied zwischen Arabica- und Robusta-Kaffee mitverantwortlich gemacht, da sie im letzteren in höherer Konzentration enthalten sind (BLANK et al., 1991).

Diketone

Die schon sehr früh bekannten Aromastoffe 2,3-B (Diacetyl) und 2,3-P sind für die buttrigen Aromanoten des Röstkaffees verantwortlich (SEMMELOCH und GROSCH, 1996).

Strecker-Aldehyde

Durch den Strecker-Abbau werden wichtige Röstaromastoffe gebildet, wie z.B. Methylpropanal, 2MB, 3MB und Methional. Letzteres kommt als Strecker-Aldehyd der Aminosäure Methionin in vielen thermisch behandelten Lebensmitteln vor. Auf der Basis ihrer niedrigen Geruchsschwellen in Wasser sind Methylpropanal, 2MB und 3MB sehr aromaaktive Verbindungen des Röstkaffees. Dies beruht auf ihren ähnlichen Geruchsqualitäten (malzig, fruchtig) und ihrem wahrscheinlich additiven Verhalten in der Aromaintensität (SEMMELOCH, 1995).

(E)-2-Nonanal

Außer (E)-2-Nonanal haben Aromastoffe, die aus der Zersetzung von ungesättigten Fettsäuren entstehen für das Kaffeearoma keine Bedeutung.

Die unterschiedlichen Gehalte an Aromastoffen im Röstkaffeepulver bzw. dem daraus zubereiteten Getränk ist auf den Zubereitungsprozess zurückzuführen. SEMMELROCH und GROSCH (1996) zeigten, daß die Wiederfindungsraten im Getränk für verschiedene Aromastoffe zwischen 33 und 75 % lagen. Für diese unterschiedliche Extrahierbarkeit ist u.a. die Polarität der Verbindungen verantwortlich. Die unterschiedlichen Aromaprofile von Pulver und Getränk werden dabei durch geringere FD-Faktoren für die Thiole bzw. einige Pyrazine und höhere FD-Faktoren für leichtflüchtige Aldehyde und Dimethyltrisulfid im Getränk hervorgerufen. Weiterhin konnten im Unterschied zum Pulver FD-Faktoren für 4-Ethylguajacol und 4-Vinylguajacol im Getränk bestimmt werden (SEMMELROCH und GROSCH, 1995).

1.4 Aromastoffe im löslichen Kaffee

Aufgrund des Herstellungsprozesses - Extraktion der löslichen Bestandteile des Röstkaffees - besitzt löslicher Kaffee eine geringere Konzentration an Aromastoffen. Dabei ist der Einfluß von Kalt-Konzentrierung und Trocknung unerheblich. Der größte Teil der Aromastoffe geht bei der Eindampfung von Kaffee-Extrakten in das Brüdenkondensat über und damit für das Endprodukt verloren (STEINHÄUSER, 1997). Eine Reduzierung dieser Differenz kann durch eine Aromarückführung, z.B. durch Besprühen des Endproduktes mit Kaffeeöl, erreicht werden (DEUTSCHER KAFFEEVERBAND, 1995). Die Headspace-Analyse dieser Aromastoffe wurde bisher nur von SEMMELROCH und GROSCH (1995) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß die in Tabelle 4 aufgeführten leichtflüchtigen Verbindungen, sowie EDMP, DEMP und Guajacol, genauso wie beim Röstkaffee, zu den Hauptaromakomponenten gehören. Dagegen waren die FD-Faktoren (s. Kapitel 2.3.1.3) der übrigen in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen niedriger als beim Röstkaffee. Das flach wirkende und unausgewogene Aroma des löslichen Kaffees wird u.a. durch diese „Aromadefizite“ hervorgerufen.

Tabelle 4: Übersicht über wichtige Aromastoffe im Kaffeegetränk (löslicher Kaffee).

Substanz ^{a)}	Geruchsbeschreibung ^{b)}	FD-Faktor ^{b)}
Acetaldehyd	fruchtig stechend	12,5
Propanal	fruchtig	25
Methylpropanal	fruchtig, malzig	25
2,3-B	süß-butterartig	62,5
3MB	malzig, stechend, gärig	25
2MB	malzig, stechend, gärig	12,5
2,3-P	süß-butterartig	62,5
3-Methyl-2-buten-1-thiol	raubtierartig, „skunky“	1
Methional	gekochte Kartoffel	5
EDMP	erdig, röstig	25
Guajacol	phenolisch, verbrannt	5
DEMP	erdig, röstig, muffig, kartoffelchipsartig	12,5

a) Substanzen sind nach ihrem Retentionsverhalten an einer DB-5-Kapillarsäule geordnet

b) SEMMELROCH und GROSCH, 1995; FD-Faktoren wurden durch eine Headspace-GC/O-Verdünnungsanalyse von löslichem Kaffee ermittelt

1.5 Milchzusätze

Kaffee wird oft unter Zugabe von diversen Milchzusätzen genossen. Diese werden verwendet

- um eine farbliche Änderung des Getränkes zu bewirken
- um dem Getränk eine milchig-sahnige Note zu verleihen
- um saure und bittere Geschmackseindrücke zu reduzieren.
- um die Adstringenz des Getränkes zu reduzieren

Der Bittergeschmack wird nicht nur durch das Coffein hervorgerufen, sondern auch durch die beim Röstprozeß aus der Maillard-Reaktion entstehenden Röstbitterstoffe (Melanoidine). MAIER und SANDER (1975) wiesen nach, daß Casein durch die im Röstkaffee enthaltenen Melanoidine fein kristallin gefällt werden kann. Damit wird der Bittergeschmack des Kaffees bei Genuß mit Milchzusätzen reduziert.

Obwohl in schonend pasteurisierter Milch über 400 flüchtige Verbindungen identifiziert werden konnten gelten Milch und Milchprodukte als aromaarm (1-100 mg/kg Milch), da die meisten dieser Verbindungen unterhalb der Reiz- und/oder Erkennungsschwelle (DIN 10950, 1998, s. auch Kapitel 2.3.1.3) liegen.

Bei schonend pasteurisierter Milch (12 sec. bei 73°C) und bei ultrahoherhitzter Milch (4,6 sec bei 142°C) sind z.B. Dimethylsulfid, 2,3-B, 2MB und Nonenal typische Aromastoffe. Das Aroma von UHT-Milch wird ebenfalls von 2-Alkanonen, Lactonen und Schwefelverbindungen bestimmt. Beispiele sind 2,3-B, 2,3-P, Dimethyldisulfid und Nonanal (IMHOF und BOSSET, 1994). Dabei entstehen die Schwefelverbindungen aus Membranproteinen der Fettkügelchen.

Je nach Weiterverarbeitung der Milch zu diversen Produkten, wie Kondensmilch oder Kaffeesahne, werden weitere Aromastoffe gebildet. Bei dieser stärkeren thermischen Belastung von Milch (Sterilisieren, Konzentrieren) werden zunehmend Aromastoffe (z.B. 5-Hydroxymethylfurfural, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-[2H]-furanon und 2,5-Dimethylpyrazin) aus der Maillard-Reaktion gebildet. Im Allgemeinen steigt mit der Intensität und Dauer der Hitzebehandlung die Anzahl an flüchtigen Verbindungen (CONTARINI et al., 1997). Für den Geschmack von Milchpulver sind ebenfalls 2-Alkanone, Lactone und Produkte der Maillard-Reaktion charakteristisch.

Weiterhin kann das Flavour von Milchprodukten durch mechanische Bearbeitung verändert werden. Beispielsweise führt die Hochdruckhomogenisierung zu einer Verkleinerung der Fettkügelchen und damit zu einer erhöhten Viskosität und Vollmundigkeit der Produkte.

Erste Untersuchungen über den Einfluß von Zusätzen, allerdings nur mit löslichem Kaffee, wurden von KIM et al. (1995) durchgeführt. Sie versetzten das Kaffeegetränk mit Milch, Magermilchpulver oder Kaffeeweisser und stellten nach Zugabe dieser Produkte eine Verringerung der im Gasraum befindlichen Aromastoffe mittels Gaschromatographie fest. Diese Abnahme war um so stärker, je fetthaltiger der Zusatz war.

1.6 Mögliche Matrixeinflüsse auf die Aromastofffreisetzung

Viele Faktoren, wie z.B. Viskosität, Temperatur, Dampfdruck, Oberflächenspannung oder pH-Wert, beeinflussen die Aromafreisetzung aus verschiedenen Matrices (DRAVNIEKS und O'DONNELL, 1971; KINSELLA, 1990; LELAND, 1997). Die Aromafreisetzung kann auch durch die Hauptbestandteile des Lebensmittels wie Lipide, Kohlenhydrate und Proteine, sowie durch andere Makromoleküle oder Salze beeinflusst werden (BAKKER et al., 1996a; LELAND, 1997). Die Art der Wechselwirkung zwischen Aromastoff und Matrix kann sehr unterschiedlich sein und hängt entscheidend von der Struktur der Aromastoffe und der weiteren Lebensmittelinhaltsstoffe ab. Der Einfluß der Lebensmittelmatrix auf die Aromafreisetzung muß daher in dem jeweils interessierenden Lebensmittel untersucht werden.

Im Kaffeegetränk selber sind Wechselwirkungen zwischen nichtflüchtigen und flüchtigen Verbindungen möglich. Nicht nur die Melanoidine beeinflussen die Freisetzung von Aromastoffen, sondern auch Coffein und/oder Chlorogensäuren. Bei Gegenwart dieser Verbindungen wird die Löslichkeit von Aromastoffen im Kaffeegetränk erhöht (KING und SOLMS, 1981). Die einzelnen Aromastoffe beeinflussen sich auch untereinander, außerdem spielen sowohl die molekularen Wechselwirkungen zwischen den Aromastoffen, die Umgebungstemperatur, die Zusammensetzung und die Viskosität des Lebensmittels (FRANZEN und KINSELLA, 1974) als auch die individuelle Wahrnehmung (s. Kapitel 1.2) eine Rolle. In einer Reihe von Modelluntersuchungen wurden diese Wechselwirkungen untersucht (z.B. NAWAR, 1971; LE THANH et al., 1992; LANDY et al., 1995).

Meistens handelt es sich bei diesen Einflüssen um Wechselwirkungen zwischen Aromastoffen und Makromolekülen und damit um eine zeitlich verzögerte Freisetzung bzw. Retardierung der Aromastoffe. Abbildung 2 gibt eine kurze Zusammenfassung der im folgenden beschriebenen Wechselwirkungen.

	mögliche Wechselwirkungen
Lipide	<ul style="list-style-type: none">- lösen sich- dispergieren → w/o Emulsion → o/w Emulsion- Adsorption- Einschluß
Kohlenhydrate	<ul style="list-style-type: none">- Adsorption- Einschluß- Komplexbildung- Verkapselung- Diffusion
Proteine	<ul style="list-style-type: none">- feste Bindung- Adsorption- Absorption- Einschluß- Verkapselung- Kovalente Wechselwirkungen
Aromastoffe	<ul style="list-style-type: none">- synergistische und antagonistische Effekte- Maskierung
Ionen	<ul style="list-style-type: none">- Aussalzeffekt

Abbildung 2: Mögliche Wechselwirkungen von Aromastoffen.

Lipide: Der Einfluß von Fett kann auf die polaren bzw. hydrophoben Wechselwirkungen zurückgeführt werden (DE ROOS, 1997). In einer O/W-Emulsion steht der Verteilungskoeffizient K des Aromastoffes in Beziehung zur Aromawirkung (Nernstscher Verteilungssatz):

$K = C_o/C_w$	C_o : Konzentration des Aromastoffes in Öl C_w : Konzentration des Aromastoffes in der wäßrigen Phase
---------------	--

Die Löslichkeit eines Aromastoffes in der Fettphase steigt proportional mit seiner Hydrophobizität. Der Dampfdruck dieses Aromastoffes verhält sich umgekehrt; er sinkt sowohl mit steigender Hydrophobizität des Aromastoffes als auch mit wachsendem Lipidanteil der O/W-Emulsion; entsprechend steigt der Geruchsschwellenwert. Bei den meisten Aromastoffen handelt es sich um lipophile Verbindungen. Daher bewirkt eine Erhöhung der Fettkonzentration eine Abnahme der Headspacekonzentration dieser Verbindungen, d.h. der Konzentration des Aromastoffes in der Gasphase oberhalb des Lebensmittels, entsprechend dem Henry'schen Gesetz (LELAND, 1997; WIDDER, 1998). Lipide sind damit die Lebensmittelbestandteile mit dem größten Einfluß auf die Aromafreisetzung (DE ROOS, 1997). Weiterhin ist die Emulsionsstruktur von Bedeutung: Dabei wird die Aromafreisetzung sowohl von der Art der Emulsion (W/O-Emulsion oder O/W-Emulsion), als auch von der Größe der dispergierten Teilchen beeinflusst (BAKKER et al., 1996b).

Proteine: Es ist zu erwarten, daß Proteine die Aromastoffe in ihrer Freisetzung beeinflussen, da die Aroma-Rezeptoren, die die Wahrnehmung des jeweiligen Aromastoffes beim Menschen hervorrufen, ebenfalls Proteinmoleküle sind (AXEL, 1995).

Die Einflüsse der Proteine auf die Aromafreisetzung können auf physikalische (Adsorption mittels Van-der-Waals-Kräfte) und chemische Wechselwirkungen (mittels kovalenter oder elektrostatischer Bindungen) zurückgeführt werden. Beispielsweise werden Aldehyde, insbesondere höherkettige und ungesättigte, irreversibel an Proteine gebunden (VAN OSNABRUGGE, 1989). Von WIDDER (1998) konnte festgestellt werden, daß es bei Aldehyden, durch Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit den Aminogruppen der Proteine, zur Ausbildung von kovalenten Bindungen kommt. Nach OVERBOSCH et al. (1991) kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Aromastoffen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Erhöhung der Aromastoff-Bindungsrate kann durch die Denaturierung und die dadurch ggf. bessere Verfügbarkeit der lipophilen Bindungsstellen des Proteins erfolgen (DAMADARAN und KINSELLA, 1981).

Die Ausbildung von Schwefelwasserstoffbrücken bzw. Disulfidbrücken zwischen Proteinen und Aromastoffen ist möglich (MOTTRAM et al, 1996a). Untersuchungen von Cystein- und Cystingruppen in Proteinen mit thiol- und disulfidhaltigen Aromastoffen schließen eine proteinreduzierende Redoxreaktion zwischen freien Thiolgruppen in Proteinen und disulfidhaltigen Aromastoffen nicht aus (MOTTRAM et al, 1996b).

Die Verminderung der Aromastofffreisetzung durch den Zusatz von Proteinen wurde auch von DAMODORAN und KINSELLA (1981), VAN RUTH (1995), TAYLOR (1996), FISCHER und WIDDER (1997), LUBBERS et al. (1998), beschrieben.

Bei hohen Proteingehalten spielt die erhöhte Viskosität eine sehr wichtige Rolle, außerdem können Gelnetzwerke entstehen (WIDDER und FISCHER, 1996), die alle flüchtigen Verbindungen zurückhalten können.

Kohlenhydrate: Bereits in geringen Mengen weisen Polysaccharide die Fähigkeit auf, die Flüchtigkeit von Aromastoffen durch Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu reduzieren (GODSHALL, 1997). Zellulose kann in bestimmten innermolekularen Regionen Aromastoffe adsorbieren. Stärke ist in der Lage mit Aromastoffen Einschlußverbindungen zu bilden (KINSELLA, 1990).

Das Disaccharid Lactose (Milchzucker) besitzt adsorptive Eigenschaften (KINSELLA, 1990). Aromastoffe werden dabei mittels der Van-der-Waals-Kräfte bzw. durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxyl- und Carbonylgruppen, zurückgehalten. Dies konnte von WIDDER (1998) mit Modelllösungen (Wasser + Lactose in verschiedenen Konzentrationen + Aldehyde und Ester) bestätigt werden.

Im Gegensatz dazu zeigten Untersuchungen von GODSHALL (1997), daß einige Mono- und Disaccharide durch die Bindung von Wasser einen Aussalzeffekt verursachen, so daß die Flüchtigkeit der Aromastoffe zunimmt.

Aromastoffe: Die Wahrnehmung der Aromastoffe kann im Sinne von additiven, synergistischen und antagonistischen Wechselwirkungen, sowie durch Maskierung eines Aromastoffes durch einen anderen, beeinflußt werden (SEMMELOCH, 1995).

Ionen: Die Anwesenheit von Ionen in einer wäßrigen Aromastofflösung bewirkt den „Aussalzeffekt“ (OVERBOSCH et al., 1991). Dieser Effekt wird häufig in der Headspaceanalytik genutzt, um die Sensitivität dieser Methode zu erhöhen (HACHENBERG und BERINGER, 1996).

1.7 Einfluß des Speichels auf die Aromafreisetzung

Der Speichel beeinflusst durch seine Bestandteile die Aromafreisetzung in der Mundhöhle (s. Tabelle 5). Menschlicher Speichel verändert nicht nur die Textur des Lebensmittels, sondern hat durch seine Inhaltsstoffe Einfluß auf die Aromastoffe selbst.

Beim menschlichen Speichel handelt es sich um ein wäßriges Sekret, das von den drei paarigen Speichel-Drüsen (Ohrspeicheldrüse, Unterkieferdrüse u. Unterzungendrüse), sowie von kleinen Drüsen der Mundhöhle gebildet wird. Diese Speicheldrüsen unterscheiden sich hinsichtlich der Sekretionsfähigkeit und Zusammensetzung des Speichels. Durchschnittlich werden 1–2 Liter Speichel pro Tag gebildet. Er besteht zu 99,5 % aus Wasser und enthält u.a. Kalium, Natrium, Calcium, Chlorid, Phosphat u. Bicarbonat sowie die Enzyme Lysozym, α -Amylase und Aprotinin, zudem Mucine und Immunglobuline. Sein pH-Wert liegt in Ruhe bei 5,5–6,0 und steigt nach Stimulation (d.h. Nahrungsaufnahme) auf 7,8 an. Der Speichel trägt sowohl durch emulgieren und quellen von zerkleinerter Nahrung, als auch durch enzymatische Spaltung von Stärke zur Vorverdauung bei. Er ist wichtig für die mechanische Reinigung, dient als Schutz von Mundschleimhaut und Zähnen und ist ein Lösungsmittel für Geschmacksstoffe. Die Regulation der Speichel-Sekretion erfolgt durch das vegetative Nervensystem.

Die Zusammensetzung des Speichels hängt von vielen von Faktoren ab. Die wichtigsten sind:

- Alter: Die Flußrate des Speichels nimmt mit zunehmendem Alter ab, während der α -Amylasegehalt deutlich steigt (MAYER und NACHELES, 1972).
- Geschlecht: Weibliche Personen weisen in der Regel eine leicht höhere Speichelflußrate und damit verbunden auch einen höheren α -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 serösem Speichel, d.h. proteinarmem Speichel hervor. Saure Lebensmittel bewirken eine verstärkte Speichelproduktion, wobei der Speichel besonders reich an puffernden Bestandteilen ist (SHANNON et al, 1974).
- Tageszeit: Der Speichelfluß hängt von der Tageszeit und auch vom persönlichen Tagesrhythmus ab (SCHIFFNER, 1998). Darüber hinaus hat auch die Jahreszeit Einfluß auf die Speichelflußrate (LEVY et al., 1972).
- Speichelfluß: Der Speichelfluß selber bewirkt eine Veränderung der Zusammensetzung des Speichels. Entscheidend ist hierbei der deutliche Anstieg des α -Amylasegehaltes und des Gehaltes anderer Proteine bei erhöhtem Speichelfluß (DAWES, 1969).

Tabelle 5: Wichtige Speichelbestandteile, deren Aufgabe und mögliche Wechselwirkungen.

Substanz	Aufgabe	mögliche Wechselwirkung
Mucin (Glycoprotein)	Schutz vor Mikroorganismen, Austrocknung und Verletzung	Bindung von Aromastoffen (TAYLOR, 1996)
α -Amylase	Spaltung der α -1,4-Glucan- Bindung von Polysacchariden	Freisetzung von Aromastoffen aus Stärke (TAYLOR, 1996)
Anorganische Speichelsalze	1. Mineralisation der Zähne 2. Reduzierung des kariösen Effektes (Pufferkapazität) 3. pH-Wert Optimum für Speichelenzyme	1. Beeinflussung des pH-Wertes, dadurch Einfluß auf die Bindung der Aromastoffe an das Protein (FISCHER und WIDDER 1997) 2. Aussalzeffekt – erhöhte Freisetzung von Aromastoffen (HACHENBERG und BERINGER 1996)

1.8 Problemstellung

Bisherige Untersuchungen beschränkten sich auf die Untersuchung des Kaffeearomas. TRESSL et al. (1989), HOLSCHER und STEINHART (1991) und BLANK et al. (1991) konnten in guter Übereinstimmung etwa 30 Verbindungen als für das charakteristische Aroma des Röstkaffeepulvers verantwortlich bestimmen.

Obwohl sich das Aroma von Röstkaffeepulver deutlich von dem des Kaffeegetränkes unterscheidet, wurde hauptsächlich das Röstkaffeepulver, nicht aber das daraus zubereitete Kaffeegetränk untersucht. Erst BLANK et al. (1992) sowie SEMMELROCH und GROSCH (1995) nahmen gezielte Untersuchungen am Kaffeegetränk vor. Dabei wurde nur das schwarze Röstkaffeegetränk, ohne Berücksichtigung der menschlichen Wahrnehmung untersucht.

Unberücksichtigt blieb also bisher der Einfluß von Zusätzen auf das Kaffeegetränk. Das Wissen um den Einfluß dieser Zusätze ist nicht nur von wissenschaftlicher, sondern auch von wirtschaftlicher Bedeutung. Dies wird durch aktuelle Statistiken belegt, aus denen hervorgeht, daß nur noch 25 % der Kaffeetrinker ihr Getränk ohne Zusatz genießen. (s. Tabelle 6).

Tabelle 6: Pro-Kopf Verbrauch Kaffeegetränk im Jahre 1998 (ROTZOLL, 1999 ; DEUTSCHER KAFFEE-VERBAND, 1998).

Produkt	Pro-Kopf Verbrauch in L (%)
Röstkaffee	143,2 L
<i>davon</i>	
schwarz	35,8 L (25 %)
+ Zucker	7,2 L (5 %)
+ Milch / Sahne etc.	41,5 L (29 %)
+ Milch / Sahne etc. + Zucker	41,5 L (29 %)
+ Süßstoff	5,7 L (4 %)
+ Süßstoff + Milch / Sahne etc.	12,9 L (9 %)
löslicher Kaffee	15,9 L
Kaffee-Spezialitäten *	24,8 L
<i>davon</i>	
Cappuccino	16,6 L (67 %)
Vanille, Amaretto, Haselnuß, Zimt	4,5 L (18 %)
Eiscafé	1,7 L (7 %)
Café au lait	1,5 L (6 %)
übrige	0,5 L (2 %)

* aus löslichem Kaffee

Durch einen Zusatz erhält das Kaffeegetränk, neben einer appetitlichen goldbraunen Farbe und einem abgerundeten feinen Geschmack, eine bessere Verträglichkeit. (DEUTSCHER KAFFEEVERBAND, 1998). Die Mehrheit der Kaffeetrinker genießt daher ihren Kaffee mit Milch, Sahne oder Kondensmilch. Durch diese Zusätze wird die Matrix des Kaffeegetränkes, und damit die Aromafreisetzung, nachhaltig beeinflusst. Die Art dieses Einflusses wurde noch nicht näher untersucht.

Die Einbindung von löslichem Kaffee in diese Untersuchungen ist aufgrund des weltweit hohen Marktanteils und des zunehmenden Interesses an löslichen Kaffeespezialitäten sinnvoll. Diese aromatisierten löslichen Kaffeespezialitäten belegen ein nicht unerhebliches Marktsegment (s. Tabelle 6). Steigende Absatzzahlen und die größer werdende Anzahl von Anbietern zeigen die Bedeutung dieser Produkte für die Kaffeewirtschaft. Auch hier wäre die Kenntnis über die Art der Wechselwirkungen der Aromastoffe mit den weiteren Inhaltsstoffen für eine Produktoptimierung wünschenswert.

Weiterhin muß davon ausgegangen werden, daß der menschliche Speichel aufgrund seiner Inhaltsstoffe, ebenfalls einen Einfluß auf das wahrgenommene Aroma besitzt. Erste Untersuchungen hinsichtlich dieses Einflusses auf die Aromafreisetzung wurden von VAN

RUTH et al. (1996) an Trockengemüse durchgeführt. Diese zeigten, daß besonders die Proteine des Speichels eine Rolle bei der Aromafreisetzung spielen.

Ausgehend von den von den wichtigsten Aromastoffen („character impact compounds“) des Röstkaffees, ist das Ziel dieser Arbeit, Kenntnisse über die Freisetzung von Aromastoffen aus dem Kaffeegetränk unter Berücksichtigung der Einflüsse von Kaffeesorte, sowie den haushaltsüblichen fett- und proteinhaltigen Zusätzen auf das Aromaprofil zu gewinnen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit soll die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Speichel und Kaffeegetränk umfassen, um die Möglichkeit eines Einflusses auf die Aromawahrnehmung zu prüfen.

Die praktische Durchführung dieses Forschungsvorhaben kann in folgende Teilziele unterteilt werden:

1. Auswahl des Probenmaterials: Als Untersuchungsmaterial sollen verschiedene Sorten Röstkaffee, löslicher Kaffee und verschiedene handelsübliche Zusätze verwendet werden. Diese Zusätze sollen anhand ihrer unterschiedlichen Konzentrationen an Fetten, Kohlenhydraten und Proteinen ausgewählt werden.
2. Extraktion der Aromastoffe: Für die Extraktion der Aromastoffe soll eine Methode etabliert werden, die die retardierenden Einflüsse der Zusätze erkennen läßt und einen späteren Vergleich mit den Ergebnissen der sensorischen Untersuchungen zuläßt. Dies bedeutet die Entwicklung einer Headspace-Technik mit einer ausreichend hohen Ausbeute an Aromastoffen.
3. Untersuchung der Aromastoffe: Hierbei soll neben der Identifizierung der Aromastoffe (GC/MS und GC/FID) auch die sensorische Relevanz der identifizierten Aromastoffe mittels GC/O bestimmt werden. Die in der Literatur dafür beschriebenen Methoden müssen der Problemstellung entsprechend angepaßt, d.h. ggf. modifiziert werden.
4. Die Beurteilung des Speichелеinflusses auf die Aromafreisetzung soll in entsprechender Weise untersucht werden. Dafür ist sowohl die Verwendung von menschlichem als auch künstlichem Speichel geeignet. Zusätzlich können Ergebnisse aus der Untersuchung des oralen Gases Aussagen über die Freisetzung der Aromastoffe in der Mundhöhle liefern.
5. Sensorische Untersuchungen: Mit einem sowohl sensorisch als auch produktspezifisch geschulten Panel sollen diese abschließend durchgeführt werden, um direkte Aussagen zur menschlichen Wahrnehmung zu erhalten. Weiterhin können diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der instrumentellen Analytik gemeinsam bewertet werden, um den Einfluß von Zusätzen auf die Freisetzung von Aromastoffen zu charakterisieren.

2. Material und Methoden

2.1 Untersuchungsmaterial

Kaffeebohnen

Entsprechend der mitteleuropäischen Verbraucherbevorzugung, wurde für die Untersuchungen Arabica-Kaffee der Provenienz „Columbia“, mit mittlerem Röstgrad, eingesetzt. Als Vertreter der Varietät Robusta wurde indonesischer Robusta, mittlerer Röstgrad, eingesetzt. Eine Handelsmischung („Beste Bohne“ – Fa. Tchibo, Hamburg) wurde für die Methodenentwicklung und die sensorischen Untersuchungen verwendet. Die jeweiligen Proben stellten Bohnen einer Charge dar (Anhang 7.2.1). Weiterhin wurden Untersuchungen mit löslichem Kaffee („Jacobs Cronat Gold“ – Fa. Kraft Jacobs Suchard, Bremen) durchgeführt (Anhang 7.2.1).

Kaffeepulver

Die Kaffeebohnen wurden mit einer handelsüblichen Kaffeemühle gemahlen (Durchführung s. Anhang 7.2.3). Der Mahlgrad entsprach dem für die Brüfung in der Kaffeemaschine entsprechenden Korngröße des Kaffeepulvers. Von einer konstanten Korngröße (Anhang 7.3) während der Untersuchungen kann ausgegangen werden, da diese im Vorfeld nachgewiesen wurde (WILKENS, 1997).

Kaffeegetränk

Gemahlenes Kaffeepulver wurde mit Leitungswasser in einer handelsüblichen Kaffeemaschine zubereitet (Durchführung s. Anhang 7.2.3). Die Reproduzierbarkeit der Parameter der Kaffeemaschine (s. auch Anhang 7.3), wie Brühdauer, Temperatur und Getränkmenge, wurden ebenfalls im Vorfeld bestimmt (WILKENS, 1997). Löslicher Kaffee wurde mit heißem, abgekochtem Wasser zubereitet (Durchführung s. Anhang 7.2.3).

Zusätze

Die Beeinflussung von Aromastoffen im Kaffeegetränk wurde mit verschiedenen handelsüblichen Produkten untersucht. Dabei wurden sieben verschiedene Milchprodukte mit unterschiedlichen Kohlenhydrat-, Protein- und Fettgehalt und ein Kaffeeweisser eingesetzt (s. Tabelle 7 und Anhang 7.2.2). Das Magermilchpulver, die Kaffeesahne und der Kaffeeweisser wurden von Kraft Jacobs Suchard, München, und die Kondensmilch mit 0,1 %

Fett von J. M. Gabler Saliter, Obergünzburg, zur Verfügung gestellt. Die übrigen, als Zusätze verwendeten, Milchprodukte stammen aus einem ortsansässigen Lebensmittelmarkt.

Tabelle 7: Auflistung und Charakterisierung der verwendeten Zusätze.

Milchprodukt	Inhaltsstoffe ^{a)}	Behandlungsmethode, Herstellungsmethode	Hersteller
Kondensmilch	0.1 % Fett 7.8 % Protein 10.6 % Kohlenhydrate ^{b)}	UHT Terminalsterilisation	J. M. Gabler Saliter
H-Magermilch	0.3 % Fett 3.5 % Protein 4.8 % Kohlenhydrate ^{b)}	UHT	Hansano
Magermilchpulver	1.0 % Fett 24.0 % Protein 65.5 % Kohlenhydrate ^{b)}	sprühgetrocknet wärmebehandelt	Kraft Jacobs Suchard
H-Vollmilch	3.5 % Fett 3.3 % Protein 4.8 % Kohlenhydrate ^{b)}	UHT	Hansano
Kondensmilch	10.0 % Fett 8.8 % Protein 12.5 % Kohlenhydrate ^{b)}	teilentrahmt, wärmebehandelt	Nestlé
Kaffeesahne	10.0 % Fett 4.0 % Protein 3.1 % Kohlenhydrate ^{b)}	sterilisiert	Kraft Jacobs Suchard
H-Schlagsahne	30.0 % Fett 2.5 % Protein 3.2 % Kohlenhydrate ^{b)}	UHT	Hansano
Kaffeeweisser ^{c)}	34.0 % pflanzliches Fett (gehärtetes Kokosfett) 6.0 % Protein (Na-Caseinat) 55.0 % Kohlenhydrate ^{b)} Emulgator E 471, Trenn- mittel E341, Stabilisator E 340, Farbstoff	wärmebehandelt	Kraft Jacobs Suchard

a) Herstellerangaben

b) Lactose

c) Kaffeeweisser stellt kein Milchprodukt dar

2.2 Speichel

Menschlicher Speichel

Der Speichel von 10 Probanden einer Altersgruppe (20-35 Jahre), ausgewählt nach Geschlecht, Raucher – Nichtraucher, Kaffeetrinker – Nichtkaffeetrinker, wurde für die Untersuchungen verwendet (Probandenauswahl s. Anhang 7.5.1).

Vor dem Sammeln der Speichelproben durften die Probanden für zwei Stunden nicht essen und nicht trinken (Ausnahme: Wasser). Alle Proben wurden zur gleichen Tageszeit gesammelt, um eine Beeinflussung durch den persönlichen Tagesrhythmus zu vermeiden. Zur Anregung des Speichelflusses wurde für 10 Minuten auf einer Paraffinkugel gekaut und über diesen Zeitraum der Speichel in einem Becher gesammelt (Durchführung s. Anhang 7.5.1). Die so gewonnenen Speichelproben wurden anschließend auf Pufferkapazität, Flußrate und Proteingehalt untersucht (Durchführung und Ergebnisse s. Anhang 7.5.1).

Künstlicher Speichel

Künstlicher Speichel (nach VAN RUTH, 1995) ähnelt in seiner Zusammensetzung (s. Anhang 7.5.2) dem menschlichen Speichel. Diese Mischung hat gegenüber menschlichem Speichel den Vorteil der konstanten Zusammensetzung. Für die Untersuchungen des Einflusses einzelner Komponenten des Speichels auf die Freisetzung von Aromastoffen, wurden sowohl der künstliche Speichel als auch die folgenden Komponenten des künstlichen Speichels untersucht:

- Die Speichelsalzmischung, die nur die anorganischen Salze außer Calciumchlorid enthielt (CaCl₂ führt ohne den Zusatz von Mucin zu einer Fällungsreaktion).
- Die Speichelmischung ohne α -Amylase, d.h. eine Mischung, die neben den Speichelsalzen das Glykoprotein Mucin enthielt.

2.3 Methodik

2.3.1 Aromastoffanalytik

In Abbildung 3 sind die gebräuchlichsten Analysemethoden in der Aromaforschung dargestellt. Die für die folgenden Untersuchungen verwendeten Methoden sind fettgedruckt.

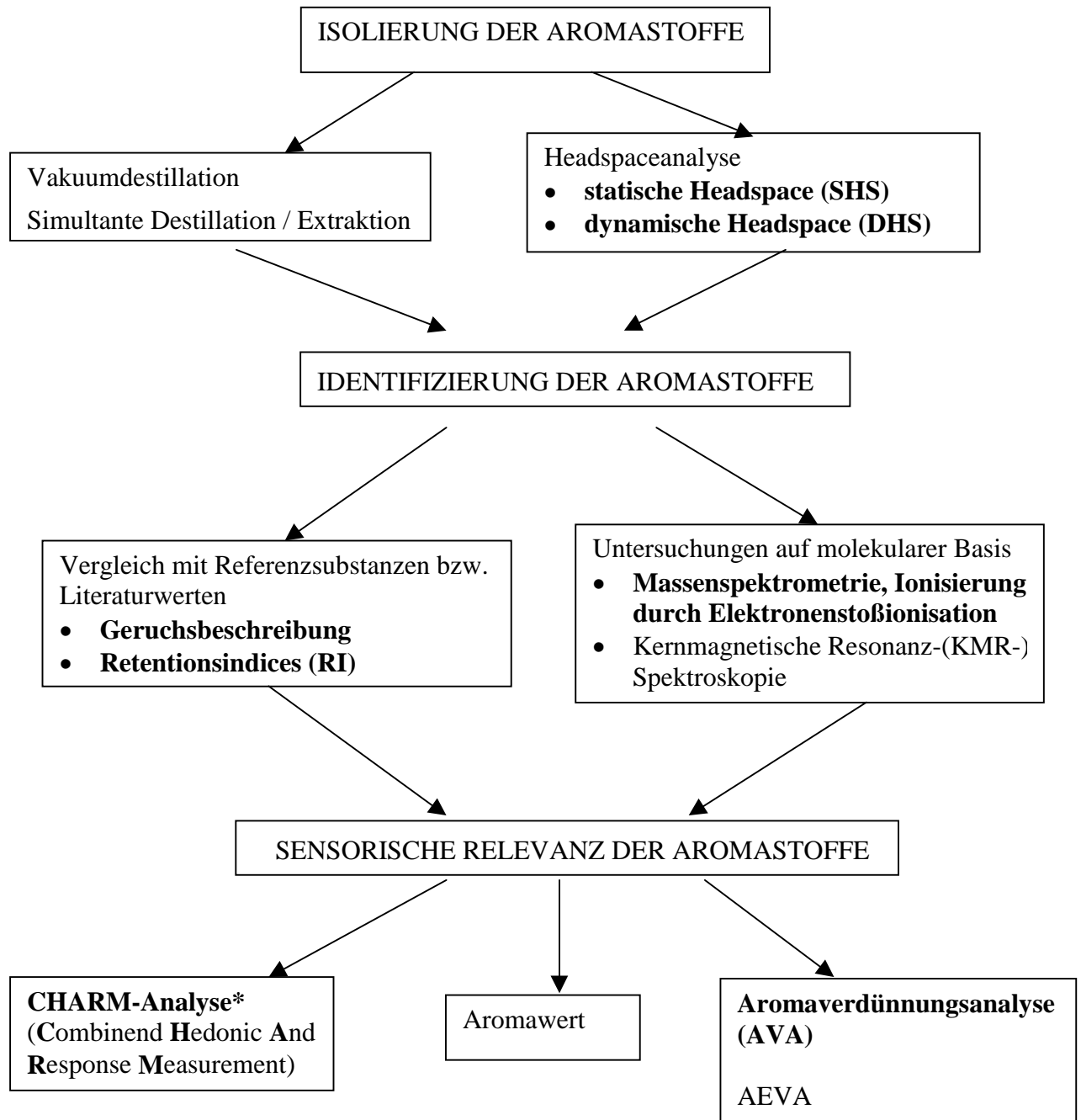


Abbildung 3: Übersicht über die Methoden der Aromastoffanalytik.
(* in modifizierter Form verwendet)

2.3.1.1 Isolierung der Aromastoffe

Grundsätzlich existieren zwei verschiedene Ansätze in der Aromastoffanalytik. Bei der Methode der „Vollanalyse“, wird das gesamte Lebensmittel zur Untersuchung verwendet, es werden sämtliche erfassbaren Aromastoffe aus der Lebensmittelmatrix extrahiert und analysiert. Für den zweiten Ansatz wird nicht das gesamte Lebensmittel untersucht bzw. extrahiert, sondern nur der Dampfraum über dem entsprechenden Lebensmittel. Im folgenden werden die allgemein üblichen Methoden in der Aromastoffforschung vorgestellt.

Isolierung der Aromastoffe aus der Probenmatrix 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.

Isolierung der Aromastoffe aus der Probenmatrix durch simultane Destillation/Extraktion

Mit der Apparatur nach LIKENS und NICKERSON (1964) können Destillation und Extraktion flüchtiger Verbindungen mit niedrig siedenden Lösungsmitteln aus wäßrig-flüssigen Lebensmitteln gleichzeitig durchgeführt werden. Der erhaltene destillierte Extrakt wird für die folgenden gaschromatographischen Untersuchungen verwendet. Ein Nachteil dieser Methode ist die mögliche Artefaktbildung, die den Aromaextrakt verfälschen.

Headspace-Methoden

Im Gegensatz zu oben genannten Methoden handelt es sich bei diesen Methoden um indirekte 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 der retardierenden Einflüsse von Zusätzen auf das Kaffeearoma. Neben der Vermeidung von Störpeaks (z.B. Lösungsmittel) liegt der Vorteil dieser Analytik gegenüber den anderen Methoden im geringen Arbeitsaufwand, da aufwendige Aufarbeitungsschritte entfallen.

Gegenüber der konventionellen GC-Analytik können jedoch, im Hinblick auf die qualitative und quantitative Analyse, Probleme auftreten. So sind, bedingt durch die geringeren

Konzentrationen im Dampfraum, Identifizierungen oft problematischer als in der klassischen GC, was die qualitative Aussage im Spurenbereich erschweren kann.

Bei der statischen Headspace (SHS, Abbildung 4a) werden die Proben aus dem Kopfraum über dem Lebensmittel, das in ein Gefäß, in dem thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, eingeschlossen ist, 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, 1993a).

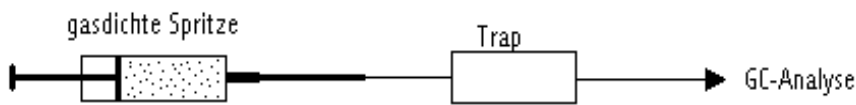
Bei der dynamischen Headspace (DHS) handelt es sich um eine kontinuierliche Gasextraktion mit einem Inertgas der zu analysierenden flüchtigen Stoffe.

Dabei vermindert sich die Konzentration der eluierten Stoffe ständig, bis sie asymptotisch den Wert 0 erreicht (CURVERS et al., 1984). Die dynamische Headspace bietet bei der Untersuchung von Kaffeegetränken zwei Möglichkeiten der technischen Durchführung:

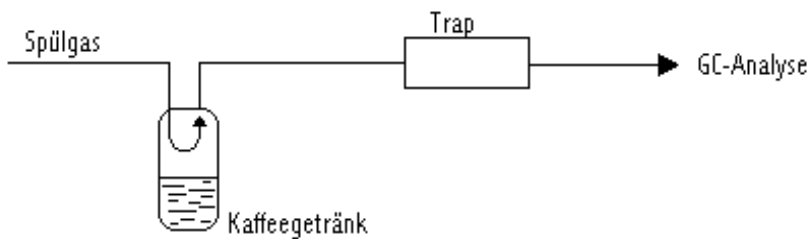
- Die Gasextraktion wird kontinuierlich „über“ der Probe, d.h. im „Kopfraum“ der Probe durchgeführt (Abbildung 4b).
- Das Spülgas wird kontinuierlich durch das zu untersuchende Kaffeegetränk geleitet (Purge and Trap, Abbildung 4c).

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. Der Nachteil der DHS besteht darin, daß sich die Zusammensetzung des Gasraumes 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.

a) *statische Headspace*



b) *dynamische Headspace mit Gasstrom im Kopfraum*



c) *dynamische Headspace mit Gasstrom durch die Probe (Purge and Trap)*

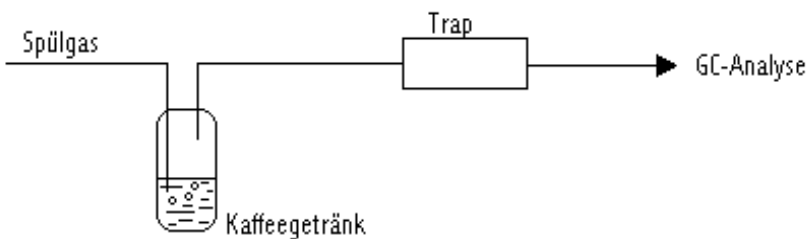


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Headspace-Methoden.

Für die Auswahl der Analysemethoden stand im Vordergrund, daß die Untersuchungen auf den beim Verbraucher anzutreffenden Zustand des Lebensmittels zurückzuführen sein sollen. Daher eignen sich Methoden zur Isolierung der Aromastoffe aus der Lebensmittelmatrix, wie Vakuumdestillation und Simultane Destillation / Extraktion nicht, da bei diesen Methoden die Aromastoffe annähernd vollständig aus der Lebensmittelmatrix isoliert werden.

Somit sind Veränderungen in der Aromafreisetzung, wie sie durch Zusätze oder Speichel entstehen nicht nachweisbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher verschiedene Headspacemethoden genutzt bzw. entwickelt.

2.3.1.2 Identifizierung der Aromastoffe

Identifizierung über Retentionsindizes (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 von den von VAN DEN DOOL und KRATZ (1963) eingeführten RI ist bei gleicher Belegung der Kapillarsäule ein Vergleich mit Literaturdaten möglich. Zur Ermittlung dieser wird ein n-Alkanstandard eingespritzt. Die RI-Werte geben dann die Retentionszeit einer Verbindung relativ zu den beiden auf der Zeitachse benachbart liegenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen an (Berechnung s. Anhang 7.7.2). Der Vergleich der RI-Werte einer unbekannt Substanz auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit Literaturdaten und eine sich anschließende Injektion der reinen Referenzsubstanz ermöglichen eine Identifizierung.

Identifizierung über Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC/O)

FULLER et al. (1964) veröffentlichten erste Beschreibungen über die GC/O. Als GC/O werden im allgemeinen alle Messungen bezeichnet, bei denen die menschliche Nase als Detektor bei der GC eingesetzt wird. Bei der GC/O wird das Säuleneluat am Ende der Kapillarsäule gesplittet, ein Teil gelangt zum GC-Detektor und der andere Teil wird nach dem Verlassen der Kapillarsäule am Sniffing-Port (SP) von sensorisch geschulten Prüfern abgerochen (ACREE und BARNARD, 1994). Der Geruchseindruck wird beschrieben und mit Literaturdaten und der Referenzsubstanz verglichen (DRAVNIEKS und O'DONNELL, 1971; GROSCHE, 1993a; SCHLÜTER et al., 1996). Für die Beschreibung bekannter Aromastoffe bedient man sich dabei eines genormten Vokabulars, so daß ein Vergleich mit Literaturdaten möglich wird.

Die Wahrnehmbarkeit von Aromastoffen im Trägergasstrom hängt von vielen Einflußgrößen ab, z.B. von der als Ausgangsmaterial eingesetzten Menge an Lebensmittel, vom Konzentrierungsgrad der flüchtigen Fraktion und von der Probenmenge, die gaschromatographisch getrennt wird. Außerdem ist zu beachten, daß bei der GC/O synergistische und antagonistische Effekte nicht zur Geltung kommen, weil die Aromastoffe einzeln abgerochen werden (GROSCHE, 1993b).

Identifizierung über Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)

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 und die entstehenden Ionen (Targetionen) entsprechend ihrem Masse/Ladung-Verhältnis aufgetrennt. Das Target-Ion charakterisiert die zu untersuchende Substanz, so daß eventuell koeluiierende Substanzen nicht erfaßt werden. Die Intensitäten der einzelnen Ionenmassen werden über ein Datensystem erfaßt. Die Intensität des häufigsten Ions wird willkürlich gleich 100 gesetzt. Die übrigen Ionenintensitäten werden in ihrem prozentualen Anteil davon angegeben.

2.3.1.3 Sensorische Relevanz der Aromastoffe

Aromawert-Konzept

ROTHER und THOMAS (1963) definierten 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. $\mu\text{g}/100\text{g}$).

$$A_x = c_x / a_x$$

Die Geruchsschwelle ist definiert als die niedrigste Konzentration bei der ein Geruch noch erkannt, d.h. beschrieben werden kann. Weitere Schwellenwerte sind nach DIN 10950, 1998:

- Die Reizschwelle: Konzentration bei der ein Unterschied zur Blindprobe erfaßt wird und zudem die Merkmalseigenschaft erkannt und beschrieben werden kann.
- Die Unterschiedsschwelle: Niedrigster Wert der Konzentration einer Substanz ab der die Differenz zweier Reizintensitäten gerade noch verschieden stark erkannt werden kann.
- Die Sättigungsschwelle: Reizintensität mit maximaler, durch weitere Erhöhung der Reizintensität nicht mehr steigerungsfähige Empfindung.

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 (SEMMELOCH, 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 (DRAVNIÉKS, 1971; ABBOTT et al., 1993a). 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, 1993b).

Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA)

Die AEVA ist eine Methode zur Erkennung aromarelevanter Verbindungen in Lebensmitteln und beruht auf dem Aromawert-Konzept. Die geruchsaktiven Substanzen im Aromaextrakt werden mittels GC/O bestimmt. Der Aromaextrakt wird 1:1 mit einem Lösungsmittel verdünnt und nach jeder Verdünnung erneut mittels GC/O analysiert. Dies wird solange fortgeführt bis kein Aromastoff am SP mehr wahrnehmbar ist. Auf diese Weise wird für jeden Aromastoff ein „flavor dilution factor“ (FD-Faktor) bestimmt. Dieser gibt an, mit wieviel Teilen Lösungsmittel der Aromaextrakt verdünnt werden mußte, bis der Aromawert auf 1 abgesunken ist. Das Ergebnis der AEVA kann als Diagramm dargestellt werden, in dem der FD-Faktor über der Retentionszeit in Form des Retentionsindex aufgetragen ist und das als FD-Chromatogramm bezeichnet wird (ULLRICH und GROSCH, 1987). Führen zwei Prüfer die AEVA durch, dann unterscheiden sich die FD-Faktoren maximal um zwei Verdünnungsstufen (GROSCH, 1994).

CHARM-Analyse (Combined hedonic and response measurement)

ACREE et al. (1984) entwickelten eine sensorische Methode zur Bestimmung der Aromapotenz der flüchtigen Verbindungen eines Lebensmittels. Bei der sogenannten CHARM-Analyse wird während des Abriechens des Säuleneluats von den Prüfern am SP gleichzeitig eine Beschreibung des Geruches und über ein Tastsignal die Dauer der Geruchswahrnehmung festgehalten. Wie bei der AEVA auch werden hier mehrere aufeinanderfolgende Verdünnungen abgerochen, bis kein Geruch mehr am SP wahrnehmbar ist. Zusätzlich zur AEVA geht hier aber auch noch die Dauer bzw. 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 (entspricht dem CHARM-Wert).

2.3.2 *Sensorik*

Sensorik ist die Wissenschaft vom Einsatz menschlicher Sinnesorgane zu Prüf- und Meßzwecken (DIN 10950-1, 1998). Die dabei benutzte Methodik wird als sensorische Analyse bezeichnet. Sie umfaßt die Planung, Durchführung und Auswertung von Sinnesprüfungen sowie die Interpretation der Ergebnisse (DIN 10950-2, 1998). Sensorische Methoden wenden im Gegensatz zu den kombinierten Methoden (s. Kap. 3.1) ausschließlich die menschlichen Sinne von sensorisch geschulten Prüfpersonen an. Die Prüfperson selber hat ihre Eignung nachgewiesen und ist für die Prüfaufgabe geschult. Diese Schulung ist erforderlich, da die Zuverlässigkeit sensorischer Prüfungen wesentlich von der Fähigkeit der Prüfpersonen abhängt, Prüfproben reproduzierbar sensorisch zu unterscheiden, zu beschreiben und zu bewerten (DIN 10961, 1996).

Mit Hilfe der Ergebnisse der sensorischen Analyse soll eine Gegenüberstellung instrumenteller und sensorischer Methoden ermöglicht werden. Somit kann die instrumentelle Analytik überprüft werden und die sensorische Relevanz der erzielten Ergebnisse für den Verbraucher beurteilt werden.

2.3.2.1 Prüfverfahren

Dreiecksprüfung (Triangel-Test) DIN ISO 4120

Das Verfahren ist anwendbar zur Feststellung geringer Unterschiede zwischen Prüfproben. Die Unterschiede können sich entweder auf alle Merkmale/Merkmalseigenschaften oder auf ein Merkmal/Merkmalseigenschaft der Prüfprobe beziehen.

Bei der Einfachen Dreiecksprüfung (objektive Feststellung) und bei der Erweiterten Dreiecksprüfung (zusätzliche subjektive Entscheidung) werden den Prüfern drei verschlüsselte Proben gleichzeitig gereicht, von denen zwei identisch sind („Doppelprobe“). Die abweichende Probe („Einzelprobe“) ist herauszustellen.

Bei der Erweiterten Dreiecksprüfung wird zusätzlich nach der Art und/oder Intensität der Unterschiede sowie nach der Bevorzugung gefragt. Eine sachlich gut begründete Präferenz für eine der Proben (Einzel- oder Doppelprobe) erhöht den Aussagewert der Prüfung. Zur Gewährleistung eines aussagekräftigen Ergebnisses sollten mindestens 5 Urteile vorliegen.

Intensitätsprüfung DIN 10966

Bei der Intensitätsprüfung wird von den Prüfern die sensorisch wahrnehmbare Intensität einzelner geruchlicher und/oder geschmacklicher Eigenschaften des Lebensmittels anhand einer Intensitätsskala ausgedrückt. Zur Beschreibung der Intensität steht dem Prüfer eine Skala mit einer vorher festgelegten Anzahl an Skalenwerten zur Verfügung. Dazu müssen die Prüfpersonen an der so erarbeiteten Skala geschult werden. Zur Gewährleistung eines aussagekräftigen Ergebnisses sollten mindestens 6 Urteile vorliegen.

3 Methodenentwicklung

3.1 Headspace-Untersuchungen mit dem Purge & Trap System CP 4001

Im ersten Teil der Methodenentwicklung wurde ein GC-System eingesetzt, daß sowohl die Durchführung einer SHS als auch einer DHS ermöglichte. Dabei diente das Injektionssystem zur Isolierung, zur Anreicherung und zur Cryofokussierung der flüchtigen Verbindungen. Bei der DHS (s. Abbildung 5) wurden die Aromastoffe mittels eines Heliumgasstromes über einen T-förmigen Glasliner (I) auf eine als Kühlfalle (Trap) dienende Kapillarsäule (II) gepurgt. Die Trap wurde mit flüssigem Stickstoff auf -130°C gekühlt. Nach Ablauf der Purgezeit wurde die Trap innerhalb von 1 min von -130°C auf 250°C aufgeheizt (beheizbarer Metallmantel, III). Die in ihrer Wanderungsfähigkeit herabgesetzten (cryofokussierten) flüchtigen Verbindungen gelangten dabei schlagartig in einer schmalen Bande auf die Trennsäule. Dies entsprach einer konventionellen Injektion in den Gaschromatographen. Bei der SHS wurde durch den Septuminjektionskopf (IV) das Probevolumen gasförmig in einen Glasliner (V) injiziert. Auch hierbei konnten mittels eines Heliumgasstromes die Komponenten analog zur DHS cryofokussiert, thermodesorbiert und injiziert werden. Für die Injektion von schwefelhaltigen Aromastoffen (z.B. Methional) mußte dieser Glasliner allerdings durch Silylierung deaktiviert werden, da diese Substanzen mittels GC/O sonst nicht detektierbar gewesen wären (SEMMELOCH und GROSCH, 1995).

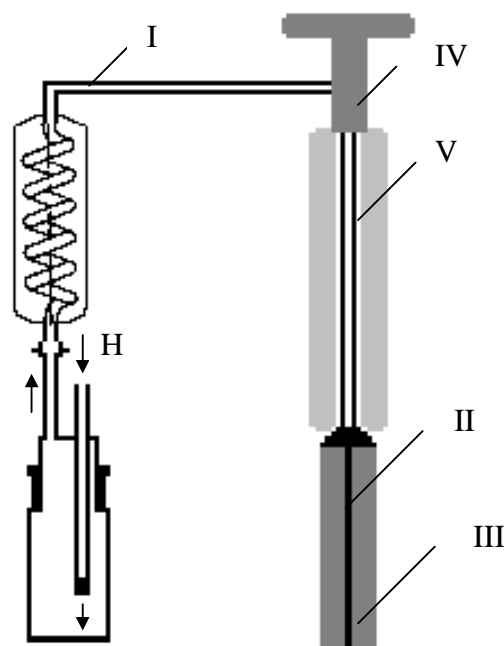


Abbildung 5: Injektionssystem (CP 4001) für DHS und SHS (Beschreibung s. Text).

3.1.1 Kaffeepulver

Aufgrund der höheren Konzentration an Aromastoffen und der einfacheren Handhabung wurden erste Untersuchungen am Kaffeepulver (Handelsmischung „Beste Bohne“, Fa. Tchibo) durchgeführt. Diese hatten zum Ziel, die in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen und Ergebnisse nachzuvollziehen. Gleichzeitig konnte, durch die im Vergleich zum Getränk höhere Aromastoffkonzentration, eine Geruchsschulung durchgeführt werden. Diese Geruchsschulung mittels GC/O hatte zwei Ziele:

- Ermittlung eines Temperaturprogramms für die Untersuchung am GC über die geruchliche Bewertung der einzelnen Aromastoffe.
- Sensibilisierung der nach DIN 10950 (1998) geschulten Prüfer für das Kaffeearoma.

Nach ersten Versuchen mit der SHS-Analytik wurde festgestellt, daß die Konzentrationen der zu untersuchenden Aromastoffe, mit dieser Methode, für eine verlässliche Analytik zu gering waren. Die DHS bot nach Optimierung der nötigen Parameter wie Purge Flow, Purge Time und Injektionstemperatur (Parameter s. Anhang 7.3), die Möglichkeit, ein Vielfaches der mit der SHS erfassbaren Aromastoffe zu analysieren.

3.1.2 Kaffeetränk

Das Aufbrühen der Kaffeetränke erfolgte mit einer handelsüblichen Kaffeemaschine (s. Anhang 7.3). Um auch die geruchsaktiven Minorkomponenten des Kaffeetränkes zu erfassen, wurde die DHS unter Verwendung der Purge & Trap Technik genutzt.

Geruchlich konnten deutlich weniger Aromastoffe, sowohl in der Anzahl, als auch in der Intensität der Geruchseindrücke wahrgenommen werden. Weiterhin zeigten sich Unterschiede im Aromaprofil zwischen Kaffeetränk und Röstkaffeepulver.

Die Menge des zuzusetzenden Milchproduktes richtete sich nach dem üblichen Verbraucherverhalten. Ein Zusatz von 20 % entspricht im Allgemeinen dem Verbraucherverhalten. Damit die Ergebnisse vom Kaffeetränk mit und ohne Zusatz vergleichbar waren, wurden bei den Messungen ohne Zusatz jeweils 20 % Wasser zugesetzt.

Mit diesem Gerätesystem konnten erste Aussagen über retardierende Effekte von Milchezusätzen auf Aromastoffe getroffen werden. Allerdings hatte die DHS mit den Möglichkeiten, die das Injektionssystem bot, zwei entscheidende Nachteile:

- Die Purgedauer war begrenzt. Daher konnte nur ein bestimmtes Volumen an Purgegas gesammelt werden. Dadurch waren die Möglichkeiten der Analytik eingeschränkt.

- Trotz der Variation der Gerätekonfiguration kam es immer wieder zu Kontaminationen verschiedener Glasteile des Systems. Diese Kontaminationen mit Aromastoffen der vorangegangenen Untersuchung mußten durch mehrere Konditionierungsläufe entfernt werden. Dies bedeutete einen erhöhten Zeitaufwand und einen verminderten Probendurchsatz.

Die Isolierung der Aromastoffe sollte also unabhängig vom Purge & Trap-System durchgeführt werden. Das bedeutete, daß eine „externe“ Apparatur für das Trapping der Aromastoffe entwickelt werden mußte.

3.2 Methodenentwicklung externe Aufarbeitung

Die Methode der externen Headspace, mit Anreicherung der Aromastoffe auf Adsorbentienmaterial bot den Vorteil, ein großes Probenvolumen über einen längeren Zeitraum sammeln zu können. Weiterhin wurde durch die externe Aufarbeitung eine Kontamination des Injektorsystemes mit Aromastoffen vermieden (s. Kapitel 3.1).

Dieser vom Gaschromatographen unabhängige Arbeitsschritt barg allerdings die Möglichkeit von weiteren Fehlerquellen:

- Die Trennleistung der Kapillarsäule wird durch den im Dampfraum enthaltenen Wasserdampf vermindert (HOLSCHER, 1991; POLLIEN et al., 1997b) und führt evtl. bei der Verwendung einer Cryofokussierung zur Zerstörung der Trap.
- Ein zu hoher Purgeflow und/oder eine zu lange Purgedauer führen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen, z.B. ist ein Durchbruch der leichtflüchtigen Fraktion möglich (SUCAN und RUSSELL, 1997).
- Fehlerhaft gewählte Purgeparameter können bei der DHS das Gleichgewicht derartig verändern, daß die Einflüsse von Kaffeezusätzen falsch interpretiert werden.
- Die Bildung von Artefakten aus dem Adsorbentienmaterial (HOLSCHER, 1991).
- Die Wahl des falschen Adsorbentienmaterials bedeutet die Anreicherung von wenigen Substanzklassen.

Für die im Folgenden beschriebenen Methoden wurde das im Gasstrom enthaltene Wasser durch Verwendung von Calciumchlorid gebunden. Purgeflow und -dauer wurden für jede Methode optimiert, ein Durchbruch flüchtiger Aromastoffe konnte nicht beobachtet werden. Das Trapping der flüchtigen Verbindungen erfolgte durch Tenax, ein Polyphenylenoxid auf der Basis von 2,6-Diphenylphenol. Dieses Polymer zeigte gute Adsorptionseigenschaften für alle Verbindungsklassen. Die Bildung von Artefakten wurde nicht registriert.

3.2.1 Prinzip der externen DHS

Speziell für diese Art der Aufarbeitung wurde die in Abbildung 6 dargestellte Apparatur konstruiert:

Ein definiertes Volumen (50 g) des frisch zubereiteten Kaffeegetränks (Zubereitung s. Anhang 7.2.3) wurde mit dem entsprechenden Milchprodukt bzw. Leitungswasser (10 g, dies entspricht einem 20 %igen Zusatz) in das innere Glasgefäß der Apparatur überführt. Der Gasraum wurde dann oberhalb der Getränkeprobe mit Stickstoff durchspült und das ausströmende Gas, und damit die Aromastoffe auf einem Tenax-Röhrchen gesammelt (s. Abbildung 6). Die Apparatur wurde zusätzlich temperiert, da die Temperatur des Lebensmittels einen sehr großen Einfluß auf die Freisetzung der Aromastoffe besitzt (O'KEEFE et al., 1991). Es wurde eine Temperatur von 40°C gewählt, da diese Temperatur in etwa der Temperatur der Mundhöhle nach dem Genuß des heißen Kaffeegetränks entspricht. Ein Gasfluß von 40 mL N₂/min über einen Zeitraum von 30 Minuten lieferte geeignete Ausbeuten an Aromastoffen. Die Aromastoffe wurden durch ein Thermodesorptionssystem vom Tenax-Röhrchen desorbiert, auf einer stark gekühlten Trap im Injektionssystem gesammelt und anschließend gaschromatographisch untersucht (Geräteparameter s. Anhang 7.3). Die Detektion erfolgte gleichzeitig mittels FI-Detektor und geruchlicher Beschreibung am SP.

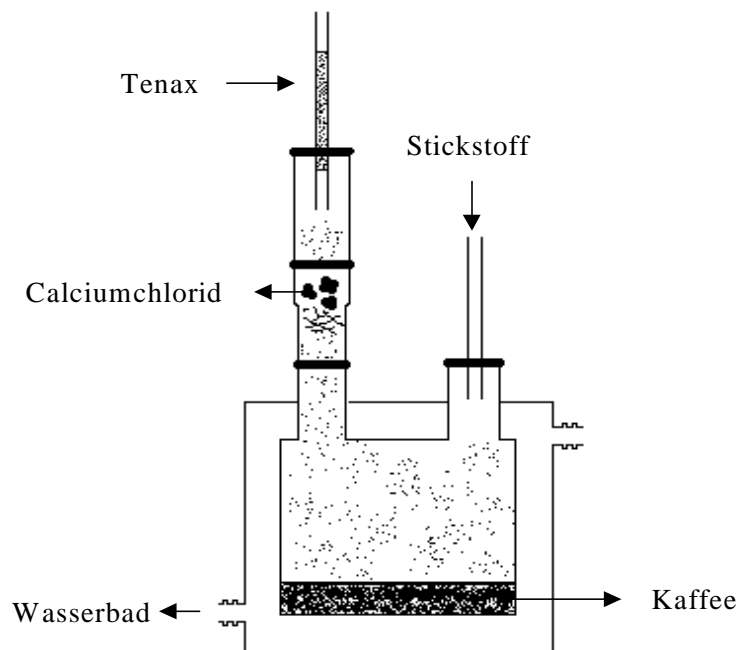


Abbildung 6: Glasgefäß für die externe DHS.

3.2.2 Identifizierung wichtiger Aromastoffe im Kaffeegetränk (GC/FID und GC/O)

Für die Identifizierung und den Abgleich der Bezeichnung für die auftretenden Gerüche standen geschulte Prüfpersonen nach DIN 10950 (1998) zur Verfügung. Die Geruchsbeschreibungen ergaben sich aus den Beschreibungen der Prüfpersonen in Anlehnung an die Literatur (BLANK et al. 1991 und 1992; HOLSCHEER und STEINHART, 1992, SEMMELROCH et al., 1995). Die Prüfpersonen hatten dazu die Aromastoffe der Kaffeegetränke (Beste Bohne, Fa. Tchibo) mehrmals am SP des GC abgerochen.

Es konnten mittels einer DB-5- und einer OV-1701-Kapillarsäule jeweils über 50 Geruchseindrücke am SP wahrgenommen werden (Geruchsprotokolle s. Anhang 7.4.1). Die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich mit Referenzsubstanzen bezüglich Geruchseindruck und RI-Wert. Die wichtigsten Verbindungen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Auswahl wichtiger identifizierter Verbindungen mittels einer DB-5- und einer OV-1701-Kapillarsäule aus dem Kaffeegetränk (Handelsgemisch).

Verbindung	RI		Geruchsbeschreibung ²⁾
	DB-5 ¹⁾	OV-1701 ¹⁾	
Acetaldehyd	< 600	< 600	stechend
Methylmercaptan	< 600	< 600	faulig
Propanal	< 600	< 600	frisch, stechend
Dimethylsulfid	< 600	n.i.	fauler Kohl
2-Methylpropanal	< 600	616	Kakao
2,3-B	610	665	Butter
3MB	653	720	malzig
2MB	665	726	gärig
2,3-P	696	755	Karamel
3-Methyl-2-buten-1-thiol	881	728	raubtierartig
3-Methylbuttersäure	869	980	Käse
2-Methylbuttersäure	874	985	Käse
Methional	903	1027	gekochte Kartoffel
2-Furfurylthiol	906	1010	Kaffee
1-Octen-3-on	972	1057	pilzartig
2,3,5-Trimethylpyrazin	1002	1072	röstig
3-Mercapto-3-methylbutylformiat	1027	1218	johannisbeerartig
Phenylacetaldehyd	1055	1171	Honig
EDMP	1062	1151	erdig
Guajacol	1096	1219	phenolisch
2-Isopropylmethoxy-pyrazin	1144	1144	paprikaartig
(E)-2-Nonenal	1154	1186	Melone, Gurke
2-Isobutylmethoxy-pyrazin	1186	1237	paprikaartig, bohnenartig

1) Die angegebenen Retentionszeiten stellen Mittelwerte aus 5 Bestimmungen dar

2) Die Geruchsbeschreibungen ergaben sich aus mehrfachen olfaktometrischen Untersuchungen dreier sensorisch geschulter Prüfer (DIN 10950, 1998) in Anlehnung an Literaturdaten

3.2.3 Erstellung von Aromaprofilen anhand einer modifizierten CHARM-Analyse

Eine AEVA, wie sie der Arbeitskreis GROSCH (z.B. CERNY und GROSCH, 1992) beschreibt, konnte hier, bedingt durch die Methode der externen Gasraumuntersuchung, nicht durchgeführt werden.

Durch Kombination mit einer sensorischen Meßmethode, der CHARM-Analyse (ACREE et al. 1984), war es möglich, meßbare Veränderungen in der Aromazusammensetzung sensorisch zu bewerten. Die CHARM-Analyse wurde dahingehend modifiziert, daß nicht Verdünnungsreihen, sondern mehrfach von drei geschulten Prüfern (DIN 10950, 1988) am SP des GC abgerochen wurde (s. Abbildung 7). In die Auswertung der CHARM-Analyse gingen die Aromastoffe ein, deren Geruchsbeschreibung mit dem Geruchsprotokoll zum entsprechenden Zeitpunkt übereinstimmten. Die Länge der Tastsignale wurde dabei in cm angegeben.

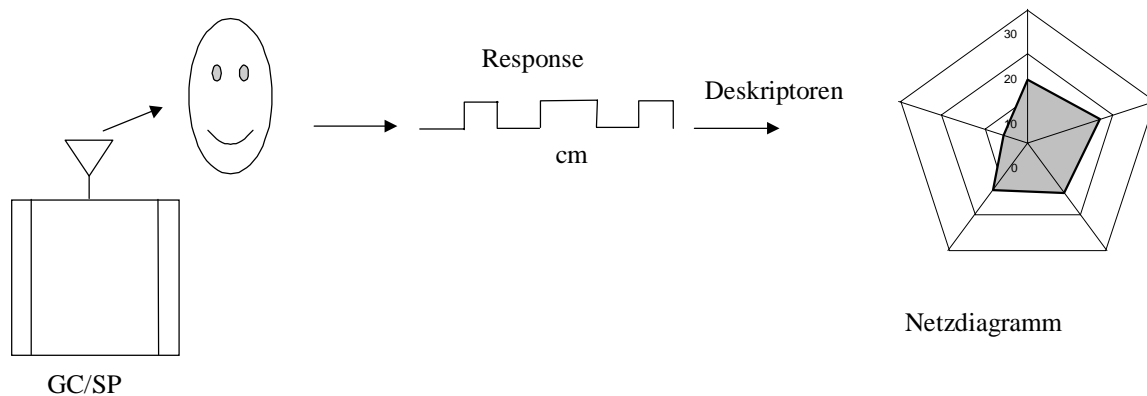


Abbildung 7: Erstellung eines Aromaprofils mittels modifizierter CHARM-Analyse.

Für die Erstellung des Aromaprofiles wurden die Werte aus der modifizierten CHARM-Analyse zugrunde gelegt. Gerüche mit ähnlichen Geruchsbeschreibungen wurden im Folgenden zu Deskriptoren zusammengefaßt (s. Anhang 7.4.2), die cm-Werte, also die Länge des Tastsignales, der jeweiligen Aromastoffe pro Deskriptor wurden addiert. Die ermittelten Werte wurden in einem Netzdiagramm (Aromaprofil) dargestellt.

3.3 Methodenentwicklung externe SHS mit Ammoniumsulfat

Bei der DHS ist eine Beeinflussung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen flüssig und gasförmig möglich. Zur Überprüfung dieser Beeinflussung, wurde parallel zur externen DHS, daher eine externe SHS entwickelt, bei der ebenfalls mittels Tenax TA[®] die Aromastoffe gesammelt werden konnten.

Für die externe SHS wurde das Kaffeegetränk (200 mL + 40 mL Zusatz bzw. Leitungswasser) in einen 2 L-Zweihalsrundkolben gefüllt, der sich in einem temperierten Wasserbad befand. Durch die eine Öffnung wurde gesättigte Ammoniumsulfatlösung, eine Lösung mit hoher Viskosität, eingeleitet. Diese mischte sich aufgrund der unterschiedlichen Dichte nicht mit dem Kaffeegetränk, sondern unterschichtete es. Der Dampfraum über dem Kaffeegetränk wurde durch die Zugabe der gesättigten Ammoniumsulfatlösung ähnlich einem Stempel ausgetrieben und entwich durch die zweite Öffnung, in die ein Tenax-Röhrchen eingebaut war (s. Abbildung 8).

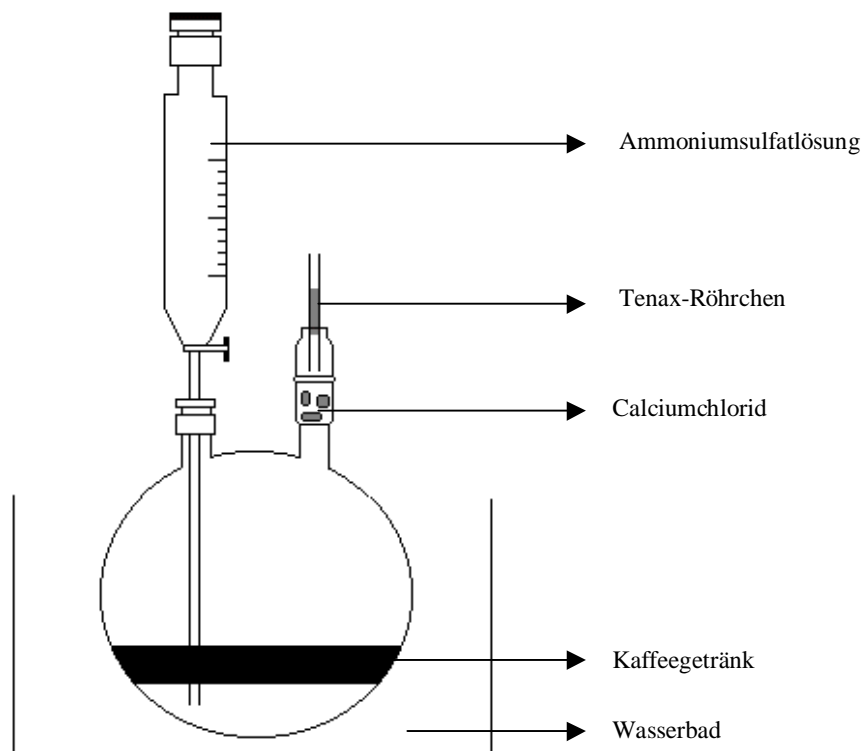


Abbildung 8: Purgevorrichtung für die externe SHS.

Es gelangten mit dieser Methode innerhalb von 30 Minuten statt der 1200 mL bei der externen DHS nur 600 mL Gasraum auf das Tenax-Röhrchen. Diese erwiesen sich für die Untersuchung als ausreichend.

Abbildung 9 zeigt die unterschiedlichen Aromaprofile der Kaffeegetränke (schwarz, „Beste Bohne“, Fa. Tchibo) von externer DHS und externer SHS. Zu erkennen war, daß die auf zwei verschiedenen Isolierungsmethoden beruhenden Profile nahezu identisch waren. Bei beiden Profilen überwog deutlich der röstige Geruchseindruck. Bis auf die Deskriptoren „grasig, Paprika, Bohne“, und „faulig, käsig“ war die Länge der Deskriptoren, d.h. die zusammengefaßte Geruchsdauer, der zu einem Deskriptor zugeordneten Geruchseindrücke, bei der externen SHS um bis zu ca. 20 % reduziert.

Dies korrelierte sehr gut mit den Gesamtsignalfächen der FID-Chromatogramme, die ebenfalls bei der externen SHS gegenüber der externen DHS um ca. 20 % reduziert waren.

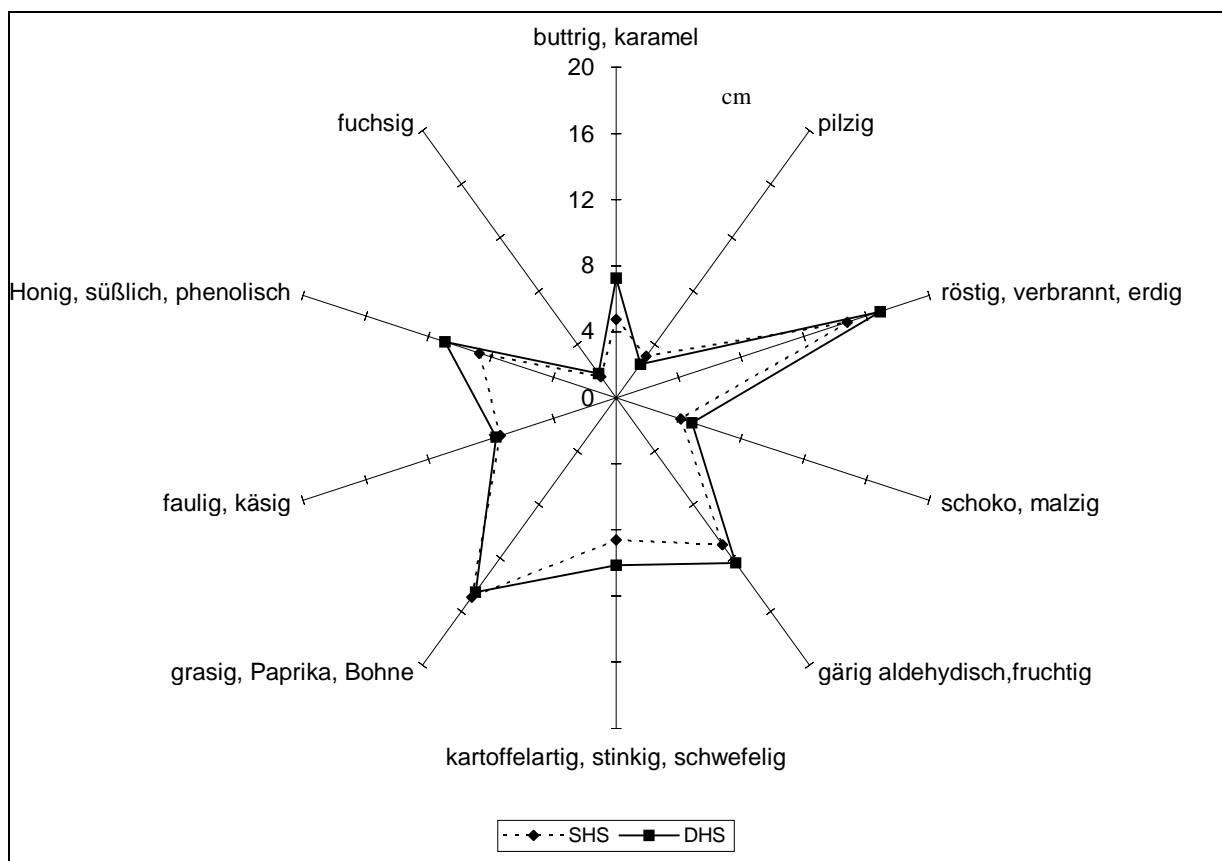


Abbildung 9: Aromaprofil (Geruchsintensität in cm) der externen SHS im Vergleich mit dem Aromaprofil der externen DHS für das Kaffeegetränk (Handelsmischung „Beste Bohne“, Fa. Tchibo, ohne Milchezusatz).

3.4 Methodenentwicklung externe SHS II

Aufgrund des hohen Verbrauchs an Ammoniumsulfat wurde eine neue, leichter handbare Apparatur entworfen, mit welcher der Gasraum, oberhalb des Getränkes, durch ein Tenax-Röhrchen gespült werden konnte.

Hierfür wurde ein zweiteiliges Glasgefäß entworfen (s. Abbildung 10). Im unteren kleineren Teil des Gefäßes wurden 264 g Kaffeegetränk (220 g Getränk und 44 g Wasser bzw. Zusatz) eingefüllt, der obere, größere Teil wurde aufgesetzt und das gesamte Gefäß für 15 Minuten bei Raumtemperatur belassen. Durch Austausch des unteren Teils mit einem Leergefäß wurde ein Gefäß erhalten, in dem nur noch der Gasraum (850 mL) des Kaffeegetränkes vorhanden war. Dieser Gasraum wurde 30 min mit Stickstoff gespült (100 mL/min) und das ausströmende Gas, und damit die Aromastoffe, auf einem Tenax-Röhrchen gesammelt.

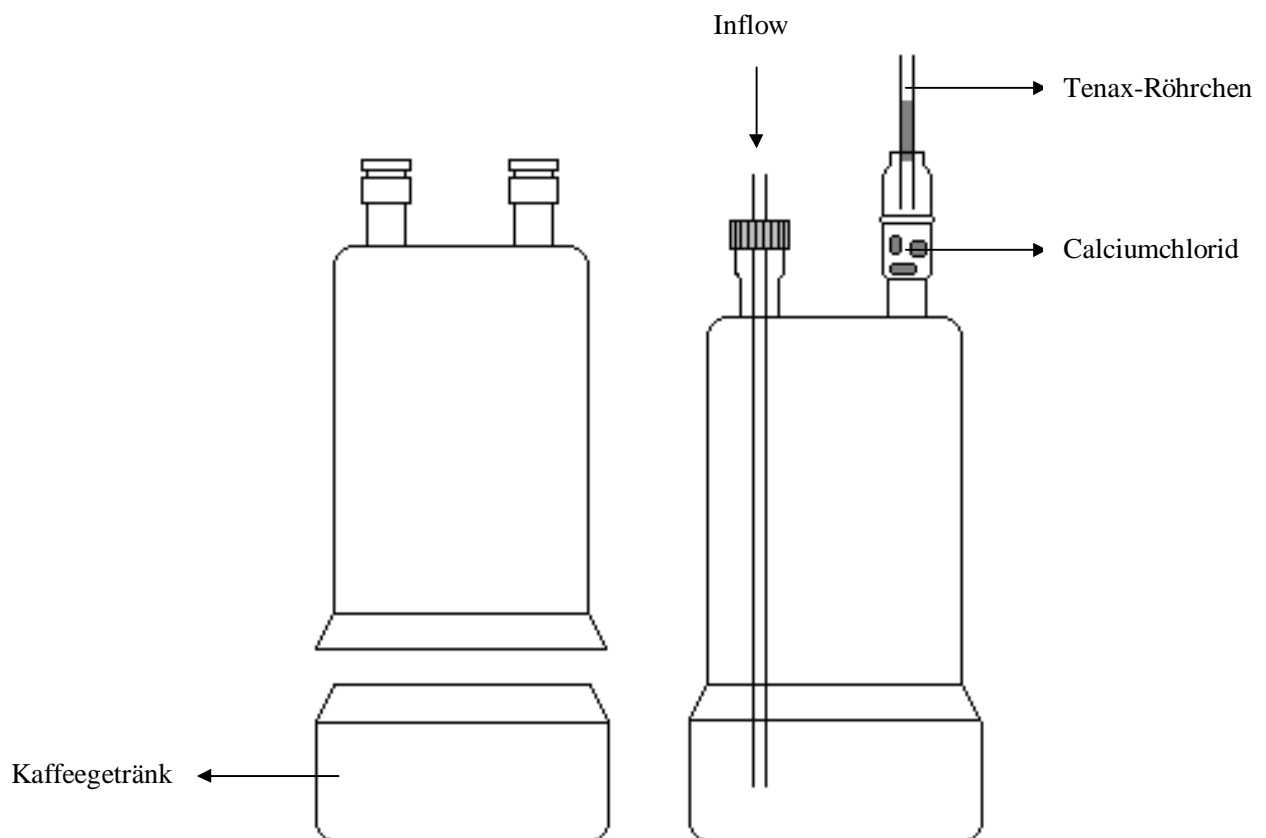


Abbildung 10: Purgegefäß für die externe SHS II.

Für diese Untersuchungen am Kaffeegetränk wurde Arabica Columbia, mittlerer Röstgrad, gewählt. Abbildung 11 zeigt die unterschiedlichen Aromaprofile der schwarzen Kaffeegetränke bei externer SHS und externer SHS II.

Zu erkennen war, daß die auf zwei verschiedenen Isolierungsmethoden beruhenden Profile nahezu identisch waren. Bei beiden Profilen überwiegt deutlich der röstige Geruchseindruck.

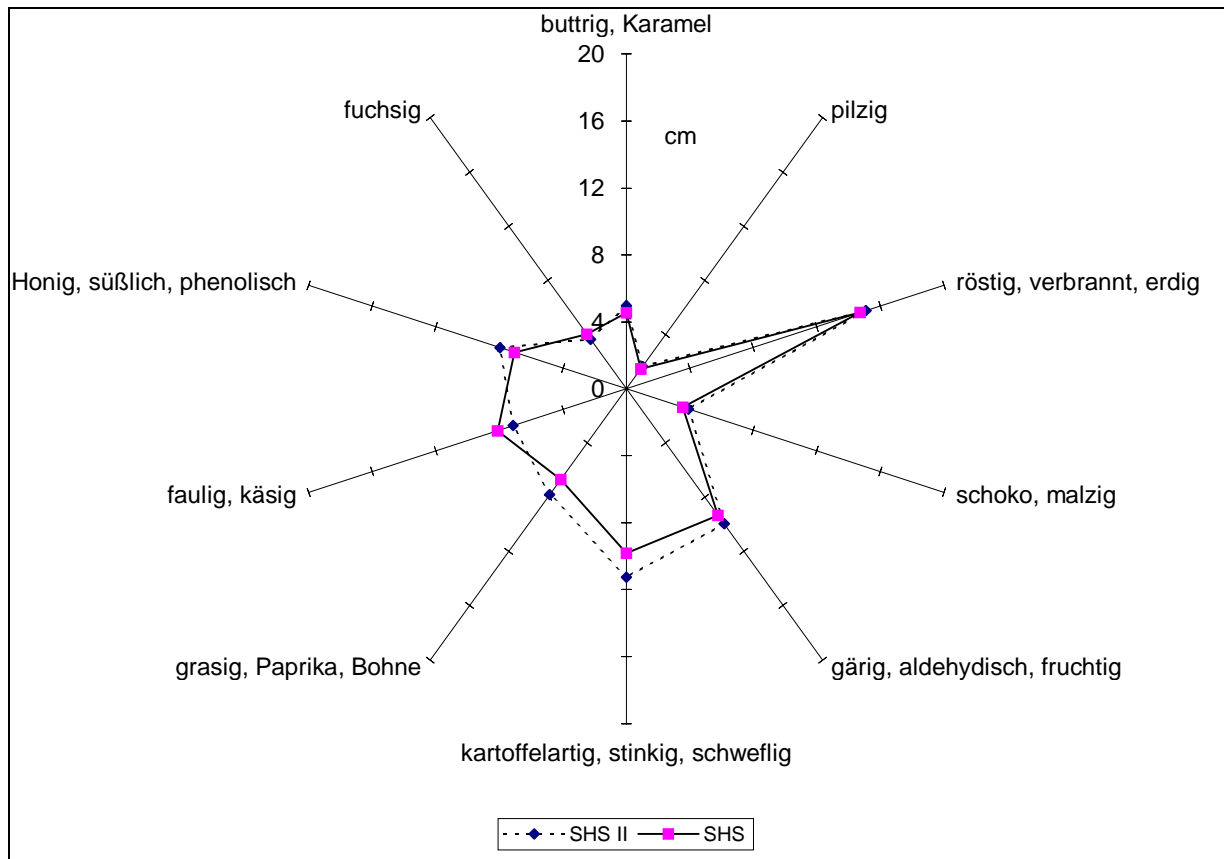


Abbildung 11: Aromaprofil (Geruchsintensität in cm) der externen SHS im Vergleich mit dem Aromaprofil der externen SHS II für das Kaffeegetränk (Arabica) ohne Zusatz.

Die Eignung dieser Methode wurde außerdem mittels GC/MS an fünf ausgewählten Verbindungen (Phenylacetaldehyd, Nonanal, 2,3-P, Guajacol und EDMP) überprüft. Als Milchzusatz diente Kaffeesahne (Fettgehalt 10 %).

Die retardierenden Effekte der Kaffeesahne konnten für vier von fünf Verbindungen festgestellt werden. 2,3-P zeigte unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Methoden keine Retardierung. Dieses Ergebnis ist auf die leichte Flüchtigkeit der Verbindung zurückzuführen: 2,3-P liegt fast vollständig in der Gasphase vor, eine Zurückhaltung im Getränk selber ist daher nicht mehr möglich. Abbildung 12 stellt diese Untersuchungsergebnisse aus vier Bestimmungen am Kaffeegetränk mittels GC/MS dar.

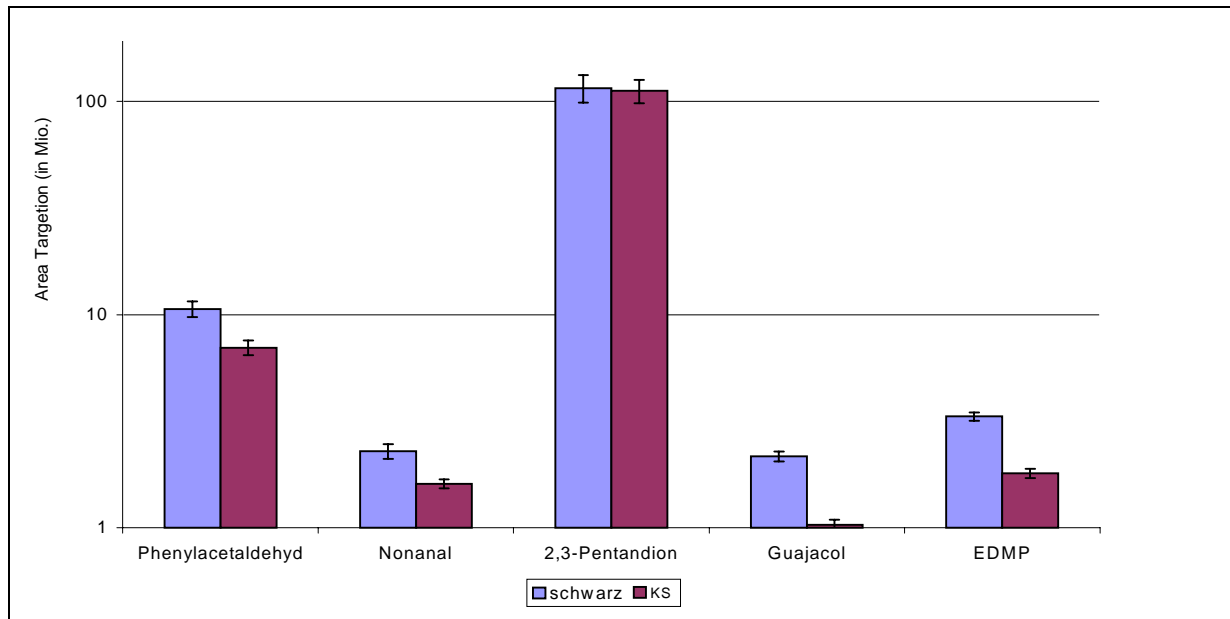


Abbildung 12: Einfluß von Kaffeesahne (KS, 10 % Fett) auf die Freisetzung ausgewählter Aromastoffe im Kaffeegetränk (logarithmische Skalierung).

3.5 Durchführung der Untersuchungen über die Effekte von Milchzusätzen auf die Aromafreisetzung in der Mundhöhle

Für die Getränke wurden die beiden Kaffeesorten Arabica und Robusta, jeweils mit mittleren Röstgrad, verwendet. Das Getränk wurde mit 12 g Kaffeepulver und 225 g Wasser in einer Kaffeemaschine zubereitet und sofort zur Untersuchung eingesetzt (s. auch Anhang 7.2.3). Die Temperatur des Kaffeegetränkes betrug nach dem Abfüllen in kleine Tassen 52°C. Als Zusätze wurde eine repräsentative Auswahl der bisher verwendeten Produkte eingesetzt: UHT-Milch, 3.5 % Fett; KM, 10 % Fett; KS, 10 % Fett; SS, 30 % Fett und KW, 34 % Fett (s. auch Tab. 2, Kapitel 2.1)

Für die Untersuchung mit dem Oral Breath Sampler (OBS, s. Abbildung 13) standen vier männliche und ein weiblicher Proband zur Verfügung. Die Probanden waren für diese Untersuchungen geschult, im Vorwege wurde außerdem das durchschnittliche Volumen eines Schlucks des Kaffeegetränks bei einer üblichen Trinktemperatur ermittelt. Weiterhin wurden die Speichelparameter, Pufferkapazität und Speichelflußrate, bestimmt.

Die Probanden nahmen eine definierte frisch aufgebrühte Menge Kaffeegetränk (18 mL insgesamt, davon 20 % Zusatz bzw. Leitungswasser) für einen definierten Zeitraum (10 sec) in den Mundraum und spülten damit die Mundhöhle (Durchführung s. auch Anhang 7.2.3). Nach dem Herunterschlucken des Getränkes wurde das Mundstück der Apparatur (s. Abbildung 13) mit den Lippen umschlossen.

Während die Probanden durch die Nase atmeten, konnte mittels Vakuumpumpe der Gasraum der Mundhöhle abgezogen (Dauer: 6 min mit 142 mL/min), durch eine Kühlfalle und anschließend über ein Tenax[®]-Röhrchen geleitet werden. Hierdurch konnten ca. 850 mL oralen Gases gesammelt werden. Da das menschliche Gesamatemvolumen pro Minute ein vielfaches dieses Volumen darstellt, wurde das Abziehen des oralen Gases von den Probanden nicht als unangenehm empfunden. Nach der Thermodesorption der Aromastoffe vom Tenax[®]-Röhrchen wurden diese mittels GC/FID untersucht (Geräteparameter s. Anhang 7.3). Für jedes Produkt wurden dabei Doppelbestimmungen durchgeführt.

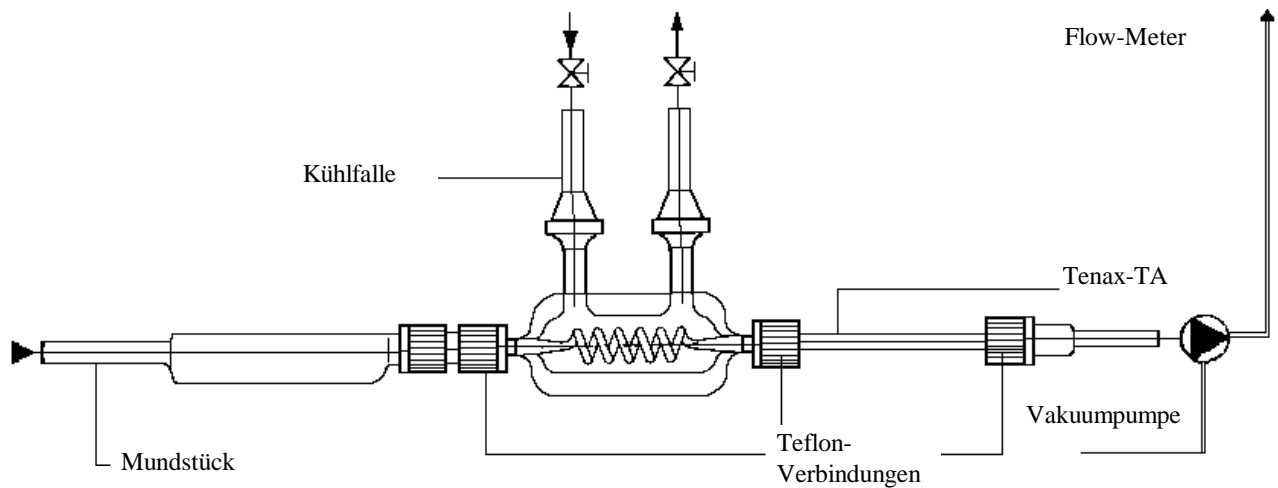


Abbildung 13: Oral Breath Sampler.

3.6 Reproduzierbarkeit der Headspace-Methoden

Die Konzentration im Kopfraum einer Probe hängt von Faktoren, wie Temperatur, Druck, Oberflächenspannung, synergistischen oder antagonistischen Effekten der Analyten untereinander, Purgestrom und ähnlichem ab (FRANZEN und KINSELLA, 1974; LELAND, 1997; DE ROOS, 1997). Bedingungen also, die schwer reproduzierbar einzuhalten sind. Ein interner Standard, der direkt vor dem Brühen des Getränkes in das Brühgefäß (Kaffeekanne) gegeben wird, erlaubt Aussagen darüber, inwieweit die Messungen mit den hier entwickelten Apparaturen als reproduzierbar zu betrachten sind. Eine Substanz ist als interner Standard für diese Versuchsreihe geeignet, wenn sie in Wasser lösbar ist und nicht im Kaffeegetränk in größeren Konzentrationen vorkommt. Außerdem sollte der interne Standard vergleichbare chemische und physikalische Eigenschaften wie wenigstens ein Teil der im Kaffeegetränk vorkommenden Aromastoffe aufweisen, sowie nicht mit Substanzen des Kaffeegetränkes während der gaschromatographischen Untersuchung koeluiieren. Diese Eigenschaften erfüllt 1-Butanol. 1-Butanol ist mischbar mit Wasser (77 g/L H₂O) und kein Inhaltsstoff des Kaffeegetränkes. Eine Konzentration von etwa 10 µg/Purgevolumen erwiesen sich als optimal.

3.6.1 Ergebnisse interner Standard für GC/FID und GC/MS

Die Ergebnisse zeigten, daß die Messungen mit den entwickelten Methoden reproduzierbar waren (s. Tabelle 9). Daher waren die einzelnen Ergebnisse innerhalb einer Meßreihe vergleichbar.

Tabelle 9: *Signalflächen von 1-Butanol (Mittelwerte 4 Messungen, die Signalflächen sind um den Faktor 10⁴ (GC/FID) bzw. 10⁶ (GC/MS) verkleinert dargestellt).*

Messung	1-Butanol ^{1),2)}	SW ²⁾
<i>GC/FID (externe DHS)</i>		
Kaffee schwarz	11,4	0,8
Kaffee mit UHT-Milch (3,5 % Milch)	10,9	0,9
Kaffee mit Kondensmilch (10 % Fett)	11,1	0,8
<i>GC/MS (externe DHS)</i>		
Kaffee schwarz	8,1	1,0
<i>GC/MS (externe SHS II)</i>		
Kaffee schwarz	19,5	0,8
Kaffee mit UHT-Milch (3,5 % Milch)	16,0	1,4
Kaffee mit Kondensmilch (10 % Fett)	8,1	0,7

- 1) Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 5 Bestimmungen
 2) Der Mittelwert und die Standardabweichung (SW) berechnen sich wie folgt:

$$\text{Mittelwert: } m = \frac{\sum x_i}{n_{x_i}} \qquad \text{Standardabweichung: } SW = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m)^2}{n - 1}}$$

x_i : Meßwerte
 n_{x_i} : Anzahl der Meßwerte

x_i : Meßwerte
 m : Mittelwert
 n : Anzahl der Meßwerte

Wie die Ergebnisse der internen Standardvermessung zeigten, beeinflusste bereits die Zugabe von 1-Butanol die Freisetzung der Verbindungen. Von einer Verwendung eines internen Standards während der Analyse sollte daher abgesehen werden, da Verfälschungen der Ergebnisse durch den Einfluß des internen Standards nicht ausgeschlossen werden konnten.

3.6.2 Standardabweichungen bei der CHARM-Analyse

Bei der CHARM-Analyse wird die Varianz der Ergebnisse zusätzlich durch den Einfluß des Prüfers vergrößert. Der Prüfer unterliegt einer bestimmten Tagesform, außerdem kommt es zu Ermüdungserscheinungen, wenn mehr als dreimal pro Tag Analysen durchgeführt werden.

Günstige Prüfungszeiten sind die Zeiten zwischen 10.30 Uhr und 11.30 Uhr sowie zwischen 14.30 Uhr und 15.30 Uhr (SCHUTZ, 1998). Diese Zeitfenster waren nicht ausreichend für eine umfassende Untersuchung. Um die Größe dieser Fehlermöglichkeiten zu bestimmen, wurden an verschiedenen Tagen zu verschiedenen Uhrzeiten insgesamt 8 CHARM-Analysen von einem schwarzen Kaffeegetränk durchgeführt. Wie aus Tabelle 10 zu entnehmen ist, liegt die SW der Geruchsdauer für die meisten Aromastoffe zwischen 5 und 15 %.

Tabelle 10: CHARM-Analyse: Länge der Geruchseindrücke / SW für ein schwarzes Kaffeegetränk (Handelsmischung).

Substanz / Geruchseindruck	Ø (cm)	SW (cm)
Acetaldehyd	0,75	0,05
Methylmercaptan	1,10	0,15
fauler Kohl	1,29	0,15
2-Methylpropanal	1,89	0,18
2,3-B	2,46	0,13
3MB	1,99	0,30
2MB	1,91	0,29
gekochte Kartoffel	1,01	0,13
2,3-P	2,13	0,21
Gummi, stinkig, fruchtig	0,73	0,11
Gras	1,38	0,15
Kartoffel	0,70	0,14
Catty	0,83	0,11
Marzipan, Alkohol	0,78	0,19
Fruchtbrausebonbon	2,84	0,34
Kartoffel / süß	1,07	0,20
Methional	1,91	0,29
FFT	2,48	0,41
röstig	0,60	0,14
Brausebonbon / süßlich	0,95	0,13
Marzipan	1,22	0,27
Bier / stinkig	1,49	0,27
1-Octen-3-on	1,82	0,17
erde / faulig	1,25	0,26
Lack / Kleber	0,88	0,23
Phenylacetaldehyd	2,12	0,13
Erde	1,27	0,08
Nuß	0,91	0,08
Guajacol	4,15	0,38
2-Isopropylmethoxypyrazin	1,98	0,19
2-Isobutylmethoxypyrazin	3,57	0,24

3.6.3 Statistische Auswertung der Analysendaten

Die bereits in 3.5.1 beschriebenen Berechnungen (Mittelwert m und Standardabweichung SW) wurden zur Datenanalyse der im Ergebnisteil aufgeführten Untersuchungen eingesetzt.

Aufgrund der zahlreichen Einflußgrößen auf das Ergebnis können einzelne überzufällig abweichende Ergebnisse das Streumaß der Daten stark verfälschen. Daher wurde vor der Berechnung der Mittelwerte in einigen Fällen ein Ausreißer-Test nach Grubbs durchgeführt: Es wurde ein ausreißerverdächtiger Wert (x_i^*), der mit der maximalen Differenz zum arithmetischem Mittel (\bar{x}), geprüft. Voraussetzung für diesen Test ist die anzunehmende normalverteilte Stichprobe mit einem Stichprobenumfang $3 \leq n \leq 12$.

Dabei ist: $\Delta x^* = \max |x_i^* - \bar{x}|$ und

$$PG = \frac{\Delta x^*}{SW}$$

Der mit dem ausreißerverdächtigen Probenwert ermittelte Prüfgröße (PG) wird mit dem Tabellenwert (PG_{Tab}), beim ausgewählten Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$, verglichen und wenn $PG > PG_{Tab}$ ist der Wert ein Ausreißer.

Die aus Entscheidungsfragen (sensorische Untersuchungen) gewonnenen statistischen Ergebnisse können auf ihre Vertrauenswürdigkeit mittels eines Verfahrens geprüft werden, das die Prüfung einer statistischen Hypothese zum Inhalt hat.

Für die Auswertung, der mit der Dreiecksprüfung gewonnenen Ergebnisse, wurde das Auswertungsverfahren nach dem Binominal-Theorem von Bernoulli angewendet (FLIEDNER und WILHELMI, 1993). Daraus ergibt sich die statistische Sicherheit ($1 - \alpha$), aus der die Irrtumswahrscheinlichkeit für die ermittelte Entscheidung zu erkennen ist. Für die Dreiecksprüfung wurden die drei folgenden Signifikanzniveaus angenommen:

Tabelle 11: Signifikanzniveau.

Signifikanzniveau α	Statistische Sicherheit $1 - \alpha$	Kennzeichnung des Signifikanzniveaus
0,05	0,95 (95 %)	signifikant: Ein-Stern (*)
0,01	0,99 (99 %)	hochsignifikant: Zwei-Stern (**)
0,001	0,999 (99,9 %)	sehr hoch signifikant: Drei-Stern (***)

3.7 Sensorische Untersuchungen

3.7.1 Schulung der Sensorik-Prüfer

Bei den Teilnehmern der sensorischen Untersuchung handelte es sich um Studenten der Lebensmittelchemie und Mitarbeiter am Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Universität Hamburg, die durch ihre vorangegangene Teilnahme an einem einwöchigen Sensorik-Seminar ihre Eignung als Prüfperson nachgewiesen hatten. In diesem Seminar wurde gleichzeitig neben den verschiedenen sensorischen Prüfungen auch die Fähigkeit zur Planung, Durchführung und Auswertung einer sensorischen Analyse vermittelt. An den sensorischen Untersuchungen nahmen insgesamt 20 Prüfpersonen mit der oben beschriebenen Qualifikation teil (Charakterisierung des Panels s. Anhang 7.6.1).

Für die sensorischen Untersuchungen am Kaffeegetränk wurde zusätzlich eine produktspezifische Prüferschulung durchgeführt. Im ersten Teil der Schulung wurden die Prüfer für die spezifischen Merkmale des Kaffeegetränkes sensibilisiert und mit der korrekten Art der Kaffeeverkostung vertraut gemacht. Im zweiten Teil wurde ein Katalog mit qualitativen Aussagen über geruchliche und geschmackliche Eigenschaften des Kaffeegetränkes erstellt, die dann in einer weiteren Diskussion auf die wichtigsten charakteristischen Beschreibungen reduziert wurden. Durch die sechs vorgegebenen Skalenwerte (s. Anhang 7.6.2) konnte die Intensität der einzelnen Merkmale sensorisch quantifiziert werden.

3.7.2 Prüfverfahren

Für die Untersuchungen des Kaffeegetränkes wurde die erweiterte Dreiecksprüfung (DIN ISO 4120, 1995, Prüfformular s. Anhang 7.6.2) gewählt, bei der zusätzlich nach der Art und/oder Intensität der Unterschiede sowie nach der Bevorzugung gefragt wurde (zusätzliche subjektive Entscheidung).

Bei der Intensitätsprüfung (DIN 10966, 1997, Prüfformular s. Anhang 7.6.2) wurde von den Prüfern die sensorisch wahrnehmbare Intensität einzelner geruchlicher und/oder geschmacklicher Eigenschaften des Kaffeegetränkes anhand einer Intensitätsskala ausgedrückt: Von 0, nicht vorhanden über schwach erkennbar (Erkennungsschwelle), erkennbar gut erkennbar sehr gut erkennbar bis 5 dominierend.

3.7.3 Durchführung der sensorischen Prüfungen

Als Probenmaterial wurde eine Handelsmischung („Beste Bohne“, Fa. Tchibo, Hamburg) verwendet. Als Zusätze dienten die bereits in Kapitel 2.1 beschriebenen Produkte. Den Prüfern lagen jeweils drei Proben vor. In diesen Probensatz waren zwei Proben identisch und eine Probe abweichend. Dabei wurde jedes Produkt einmal als Doppelprobe und einmal als Einzelprobe eingesetzt. Neben den Prüfformularen (siehe Anhang 7.6.2) standen den Prüfern Neutralisationsmittel (Wasser, Knäckebrot) zur Verfügung. Die Kaffeegetränke wurden in weißen, mit Zufallsziffern beschrifteten, Plastikbechern dargereicht (75 mL Kaffeegetränk + 15 mL Zusatz). Die Menge des Zusatzes entsprach mit 20 % der Menge, die auch bei der instrumentellen Analytik eingesetzt wurde.

Zuerst sollte versucht werden mit Hilfe des Geruchssinns die abweichende Probe zu bestimmen. Wurde die abweichende Probe richtig erkannt, konnte der Prüfer anhand der vorgegebenen Skala die Intensitäten einzelner Geruchsmerkmale bestimmen. Anschließend wurden Einzel- und Doppelprobe verkostet. Auch hier konnte der Prüfer anhand der vorgegebenen Skala die Intensitäten einzelner Geschmacksmerkmale bestimmen. Abschließend hatte der Prüfer die Möglichkeit eine Beschreibung/Begründung der Bevorzugung für Einzel- oder Doppelprobe abzugeben.

Aufgrund der deutlichen Veränderung des Aromaprofils durch längere Standzeiten und/oder Abkühlung des Getränkes wurde das Kaffeegetränk direkt nach dem Aufbrühen sensorisch untersucht.

Außerdem wurde der Einfluß von Saccharose auf die Aromafreisetzung untersucht. Dazu wurden zusätzlich Getränke mit einem Zuckerzusatz (3,35 g Zucker / 80 mL Getränk) sensorisch und gaschromatographisch untersucht.

4. Ergebnisse

4.1 *Einfluß von Zusätzen auf die Aromafreisetzung bei Röstkaffeegetränken*

Die Aromastoffe der Kaffeegetränke wurden, wie in Kapitel 3.4 dargestellt, mittels externer SHS II gesammelt, thermodesorbiert und über GC/FID und GC/O mit einer schwach polaren bzw. einer mittelpolaren Kapillarsäule (DB-5 bzw. OV-1701, Geräteparameter s. Anhang 7.3) erfaßt. Weiterhin wurde der Einfluß der Zusätze mittels GC/MS untersucht. Die Trennung erfolgte auch hier mit zwei verschiedenen Kapillarsäulen (OV-1701, mittelpolar bzw. FFAP, stark polar, Geräteparameter s. Anhang 7.3)

Bei den eingesetzten Kaffeesorten handelte es sich um Arabica und Robusta, jeweils mit mittleren Röstgrad (s. Anhang 7.2.1). Die Bestimmungen wurden vom schwarzen Kaffeegetränk und von Kaffeegetränken mit UHT-Milch mit 0.3 % und 3.5 % Fettgehalt, Kondensmilch (KM) mit 0.1 % und 10 % Fettgehalt, Kaffeesahne (KS) mit 10 % Fettgehalt, Schlagsahne (SS) mit 30 % Fettgehalt, Magermilchpulver (MMP) mit 1 % Fettgehalt und Kaffeeweisser (KW) mit 34 % Fettgehalt jeweils viermal durchgeführt.

Durch die Bestimmung der Oberflächenspannung, des pH-Wertes und des Temperaturverlaufes des Getränkes bei verschiedenen Aufarbeitungsmethoden (s. Anhang 7.7.1) konnten neben dem direkten Einfluß der Inhaltsstoffe weitere Parameter charakterisiert werden.

4.1.1 *Erstellung von Aromaprofilen mittels modifizierter CHARM-Analyse (GC/O)*

Die Geruchsdauer der erfaßten Geruchseindrücke wurde mittels modifizierter CHARM-Analyse von drei sensorisch geschulten Prüfern (DIN 10950, 1988) festgehalten. Für die Auswertung wurden 54 Geruchseindrücke berücksichtigt, welche nach der Trennung an der DB-5 Kapillarsäule übereinstimmend wahrgenommen wurden (s. Geruchsprotokoll Anhang 7.4.1). Die Geruchseindrücke wurden zu Deskriptoren (siehe Anhang 7.4.2) zusammengefaßt. In Netzdiagrammen wurde die durchschnittliche Geruchsdauer der einzelnen Deskriptoren in [cm] aufgetragen, wobei 10 cm einer Geruchsdauer von 1 min entsprachen. Die so erstellten Aromaprofile der verschiedenen Kaffeegetränke zeigten die Einflüsse der Zusätze auf die Freisetzung der Aromastoffe.

Diese Beeinflussung wird im Folgenden durch die Einzelwerte der Deskriptoren und durch die unterschiedlichen Anteile dieser Deskriptoren in den Aromaprofilen veranschaulicht.

Zur Absicherung der erzielten Ergebnisse wurden die Untersuchungen mit der mittelpolaren Kapillarsäule OV-1701 durchgeführt. Durch die doppelte Länge, den kleineren Durchmesser und der geringeren Schichtdicke der stationären Phase der OV-1701 wurde eine bessere Auftrennung der im Kaffeegetränk enthaltenen Aromastoffe erreicht. Somit konnten die bereits registrierten Geruchseindrücke bzw. Aromastoffe bestätigt und neue beschrieben werden. Dies bewirkte bei gleicher Analysenzeit wesentlich kürzere und schneller aufeinander folgende Geruchseindrücke, von denen 47 in einem Geruchsprotokoll berücksichtigt wurden (s. Anhang 7.4.1). Da die Reaktionszeiten der Prüfer von der Geruchswahrnehmung bis zur Betätigung des Tastsignals hierbei genauso lang waren wie bei der DB-5 Säule, ergaben sich nicht tolerierbare Standardabweichungen bei der modifizierten CHARM-Analyse.

4.1.2 Aromaprofile von Arabica und Robusta

In Abbildung 14 sind die Aromaprofile der Getränke aus Arabica und Robusta ohne Zusatz im direkten Vergleich dargestellt. Charakteristisch für diese Aromaprofile ist die Vielzahl der als „röstig, erdig oder verbrannt“ wahrgenommenen Aromastoffe.

Für beide Kaffeesorten konnten übereinstimmend die gleichen Aromastoffe mittels GC/O identifiziert werden. Bezüglich der Geruchsdauer wurden aber signifikante Unterschiede festgestellt (Angaben in 5 % - Schritten):

Robusta: Die Aromastoffe des röstig, verbrannt, erdigen Deskriptors wurden ca. 15 % länger wahrgenommen als die des Arabicas. Diese längere Wahrnehmung konnte auch für die Deskriptoren „schoko, malzig“ (ca. 25 %) und „kartoffelartig, stinkig, schweflig“ (ca. 10 %) festgestellt werden.

Arabica: Die Aromastoffe des Deskriptors „fuchsig“ wurden ca. 25 % länger wahrgenommen. Diese Deskriptoren charakterisierten damit die jeweilige Kaffeesorte. Die übrigen Deskriptoren zeigten zu geringe Unterschiede um sie in diesen Vergleich einzubeziehen.

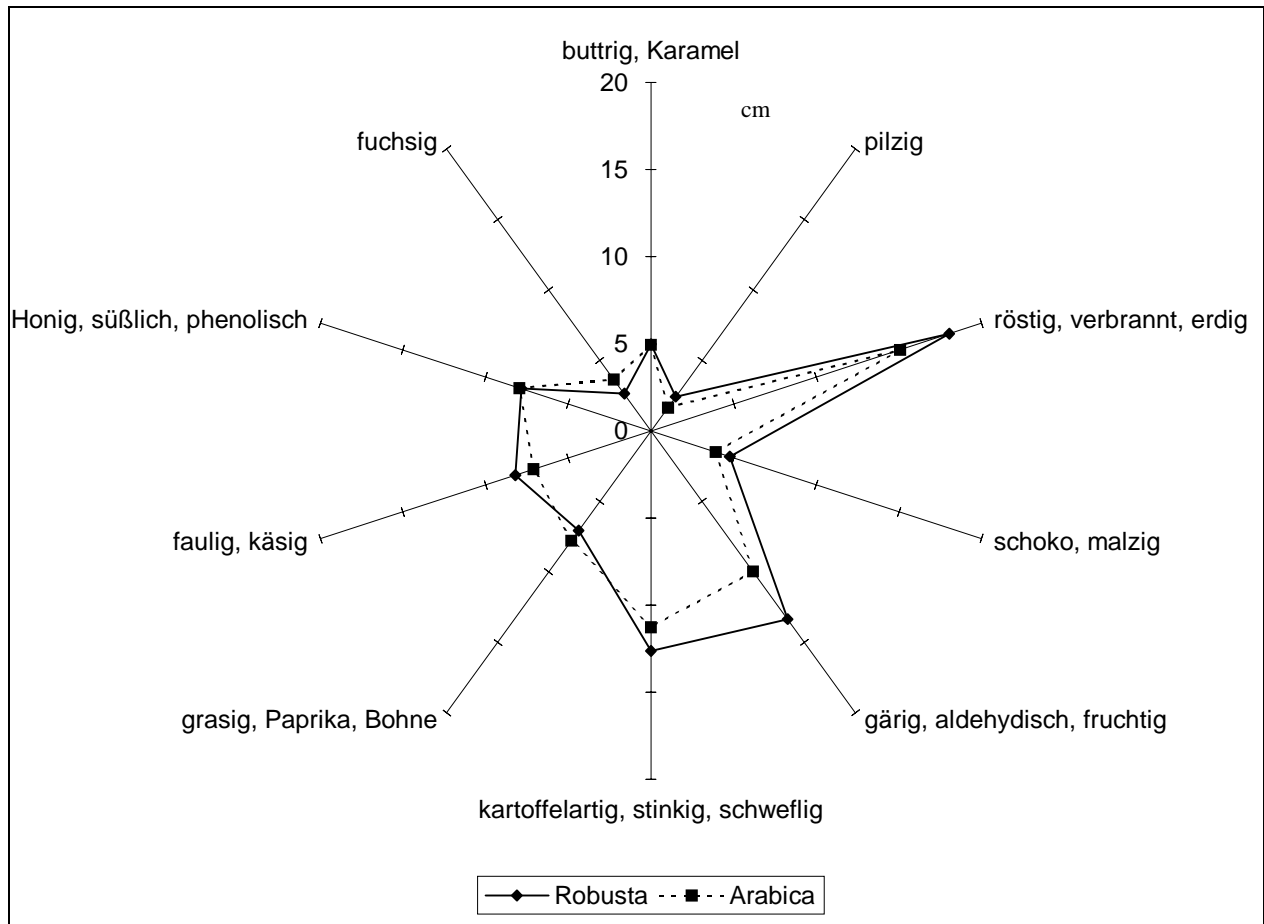


Abbildung 14: Aromaprofile der schwarzen Kaffeegetränke aus Arabica und Robusta.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur. SEMMELROCH und GROSCH (1996) wiesen in ihren Untersuchungen an Kaffeegetränken aus Arabica bzw. Robusta deutliche Unterschiede in der Konzentration wichtiger Aromastoffe nach. Ordnet man diese Aromastoffe den oben genannten Deskriptoren zu, so stimmen die längeren geruchlichen Wahrnehmungen mit den erhöhten Konzentrationen an Aromastoffen des jeweiligen Kaffeegetränkes überein.

4.1.3 Aromaprofile von ausgewählten Zusätzen

Für die Beurteilung des Einflusses von Zusätzen auf das Kaffeegetränk ist auch die Aromaqualität des Zusatzes selber von Bedeutung. Daher wurden Messungen mittels externer SHS II durchgeführt, bei der das Kaffeegetränk durch „aufgebrühtes“ Leitungswasser ersetzt wurde. In Abbildung 15 sind die Aromaprofile von drei repräsentativen Zusätze (fettarm, mittlerer Fettgehalt und fettreich) im direkten Vergleich dargestellt. Wie bereits in Kapitel 1.5

beschrieben, sind Kaffeezusätze aromaarm. Trotzdem zeichneten sich die einzelnen Zusätze durch ein typisches Aromaprofil aus. Dabei stellte KM (10 % Fett) ein besonderes aromaarmen Zusatz dar, indessen die anderen Zusätze durch bestimmte Deskriptoren charakterisiert werden konnten. UHT-Milch (0.3 % Fett) wies die höchsten Werte für die Deskriptoren „grasig, Paprika, Bohne“ auf während das Aromaprofil der SS durch die Deskriptoren „Honig, süßlich, phenolisch“ und „faulig, käsigt“ geprägt war. Diese Ergebnisse zeigten, daß der jeweilige Zusatz durch eigene Aromastoffe die geruchliche Wahrnehmung der Getränke beeinflusst. Bei der Beurteilung dieser Einflüsse war somit die unterschiedliche Dominanz verschiedener Deskriptoren bei Zusätzen bzw. beim Kaffeegetränk zu berücksichtigen.

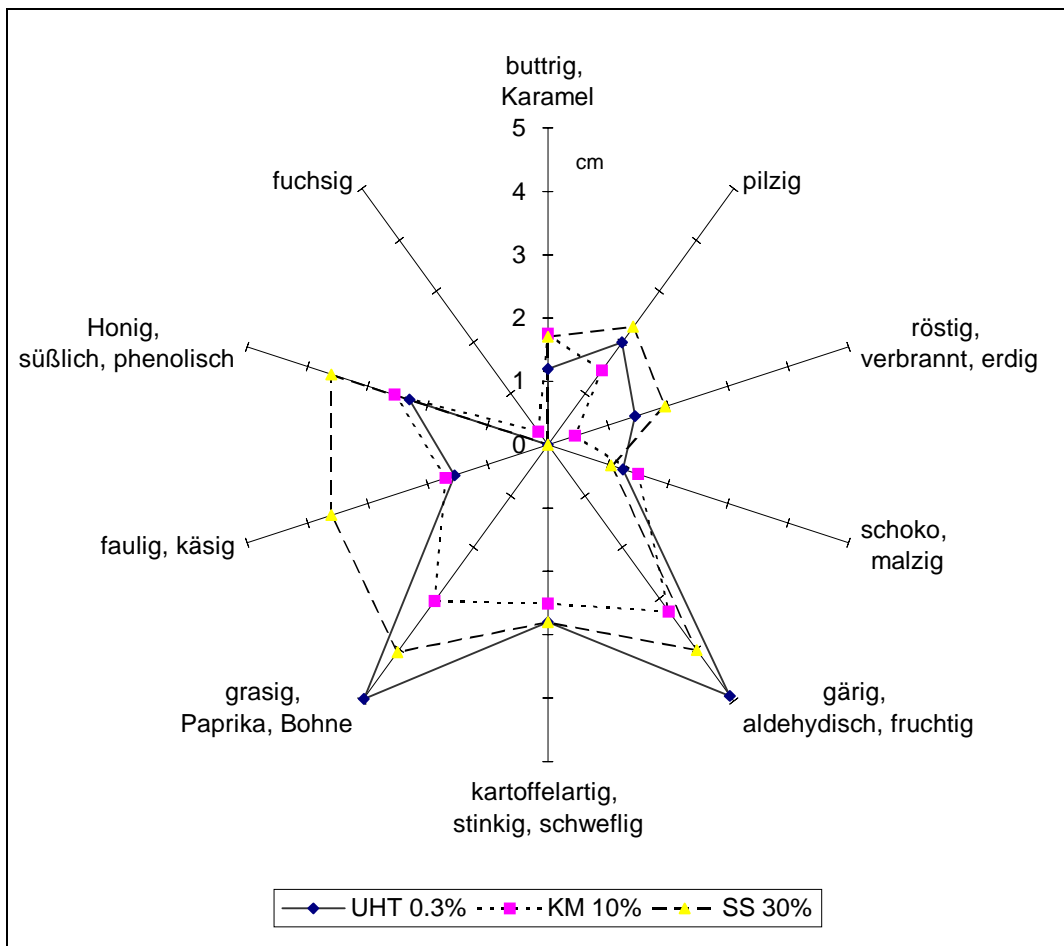


Abbildung 15: Aromaprofile der Zusätze UHT-Milch (0.3 % Fett), KM (10 % Fett) und SS (30 % Fett).

4.1.4 Aromaprofile von Kaffeegetränken mit Zusätzen

Exemplarisch für die Untersuchungen an Röstkaffee werden im folgendem die Aromaprofile der Röstkaffeegetränke mit verschiedenen Zusätze im direkten Vergleich dargestellt. Abbildung 16 zeigt die Aromaprofile eines schwarzen Kaffeegetränkes (Arabica) im Vergleich zu Kaffeegetränken mit fettarmen Zusätzen.

KM (0.1 % Fett): Die Werte der meisten Deskriptoren zeigten nur geringfügige Änderungen durch diesen Zusatz. Als charakteristisch für diesen Zusatz waren die Deskriptoren „fuchsig“ (Wahrnehmung ca. 40 % kürzer) und „gärig, aldehydisch, fruchtig“ (Wahrnehmung ca. 15 % länger).

UHT-Milch (0.3 % Fett): Auch hier wiesen die meisten Deskriptoren durch den Zusatz nur wenige Änderungen auf. Im Gegensatz zur fettarmen Kondensmilch wurde eine deutliche Abnahme (ca. 40 %) für den „gärig, aldehydisch, fruchtigen“ Deskriptor beobachtet. Weiterhin kam es zu Abnahmen bei den Deskriptoren „faulig, käsigt“ bzw. „kartoffelartig, stinkig, schwefelig“ (ca. 35 % bzw. ca. 15 %).

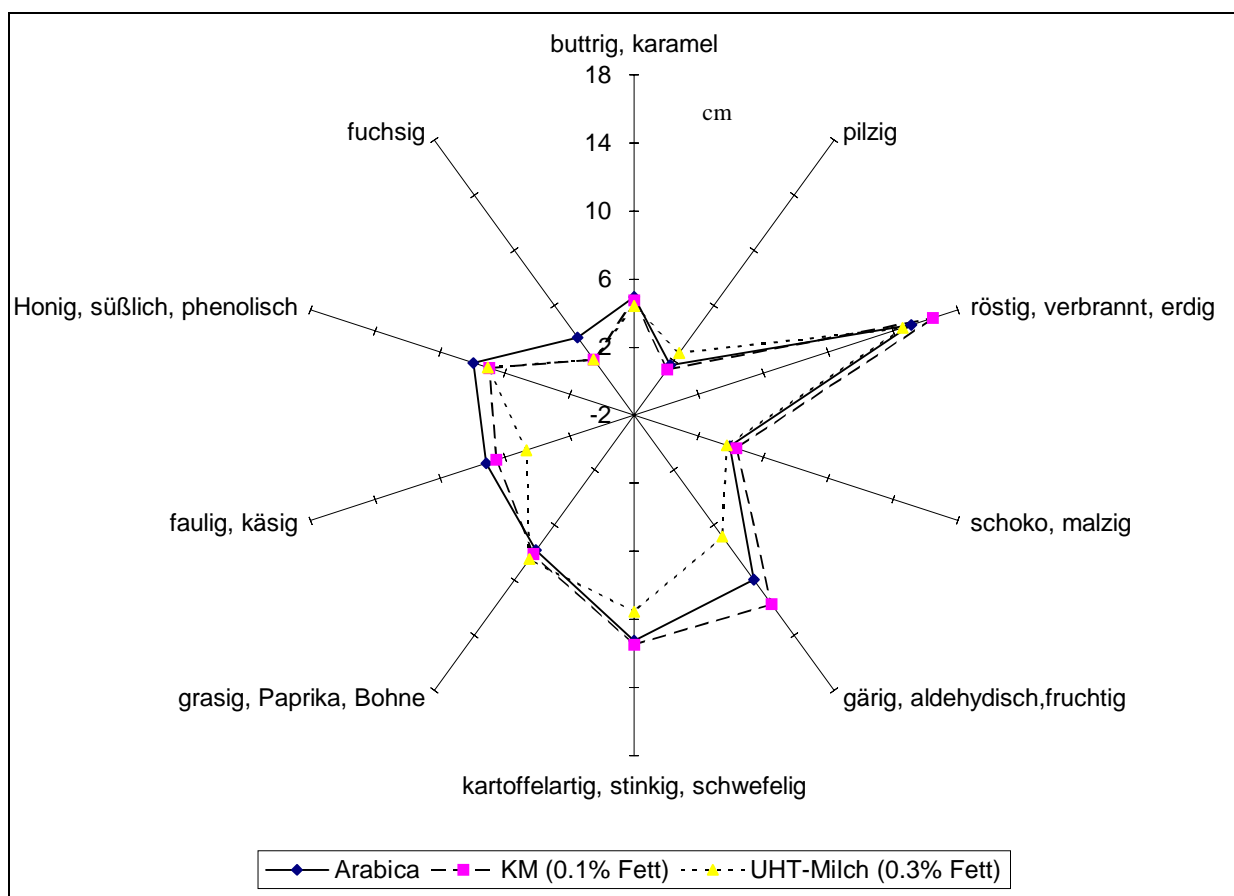


Abbildung 16: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus Arabica ohne einen Zusatz, mit KM (0.1 % Fett) und mit UHT-Milch (0.3 % Fett).

Abbildung 17 zeigt die Aromaprofile eines schwarzen Kaffeegetränkes (Robusta) im Vergleich zu Kaffeegetränken mit Zusätzen, die Fettgehalte von 3.5 bzw. 10 % aufwiesen. UHT-Milch (3.5 % Fett): Dieser Zusatz bewirkte deutliche Abnahmen für die Deskriptoren „gärig, aldehydisch, fruchtig“ (ca. 30 %), „buttrig, Karamel“ (ca. 25 %) und „röstig, verbrannt, erdig“ (ca. 15 %). Insgesamt betrachtet war die Abnahme nicht so stark wie bei den Produkten mit einem 10 %igen Fettgehalt.

KS: Alle Deskriptoren zeigten geringere Werte als bei dem Getränk ohne Zusatz. Besonders deutlich sind die Abnahmen für die Deskriptoren „gärig, aldehydisch, fruchtig“ (ca. 25 %) und „grasig, Paprika, Bohne“ (ca. 45 %).

KM (10 % Fett): Alle Deskriptoren zeigten geringere Werte als bei dem Getränk ohne Zusatz. Allerdings waren die Abnahmen nicht so stark wie bei der KS. Ausnahme ist der „röstig, verbrannt, erdig“ Deskriptor. Hier beträgt die Abnahme ca. 25 %; KS zeigte lediglich eine Abnahme von 15 %.

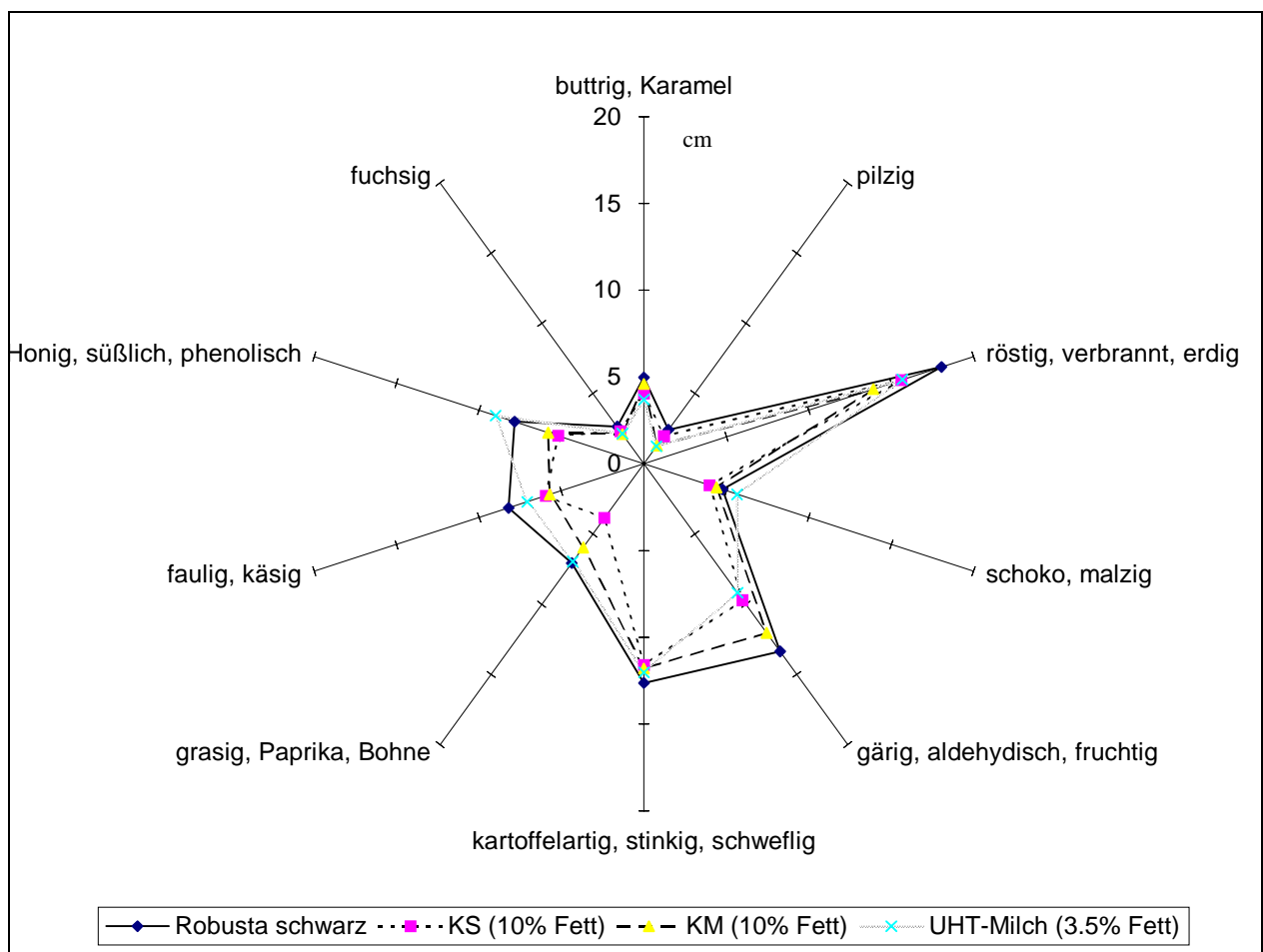


Abbildung 17: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus Robusta ohne einen Zusatz, mit UHT-Milch (3.5 % Fett), KM (10 % Fett) und mit KS (10 % Fett).

Abbildung 18 zeigt die Aromaprofile eines schwarzen Kaffeegetränkes (Robusta) im Vergleich zu Kaffeegetränken mit fettreichen Zusätzen (SS bzw. KW) bzw. einem proteinreichen Zusatz (MMP)

Da die Aromaprofile der beiden fettreichen Zusätze sehr ähnlich waren, wird im Folgendem auf eine Einzelbetrachtung verzichtet. Alle Deskriptoren zeigten deutlich geringere Werte als bei dem Getränk ohne Zusatz. Beispielsweise betrug die Abnahme beim Deskriptor „röstig, verbrannt, erdig“ ca. 25 % und beim Deskriptor „gärig, aldehydisch, fruchtig“ ca. 45 %. Das Aromaprofil des Getränkes mit MMP ähnelt denen der fettreichen Produkten mit zwei Ausnahmen: Die Abnahme des Deskriptors „kartoffelartig, stinkig, schweflig“ ist geringer (ca. 10 % statt ca. 25 %). Die Aromastoffe des Deskriptors „Honig, süßlich, phenolisch“ erfahren insgesamt betrachtet keine Retardierung.

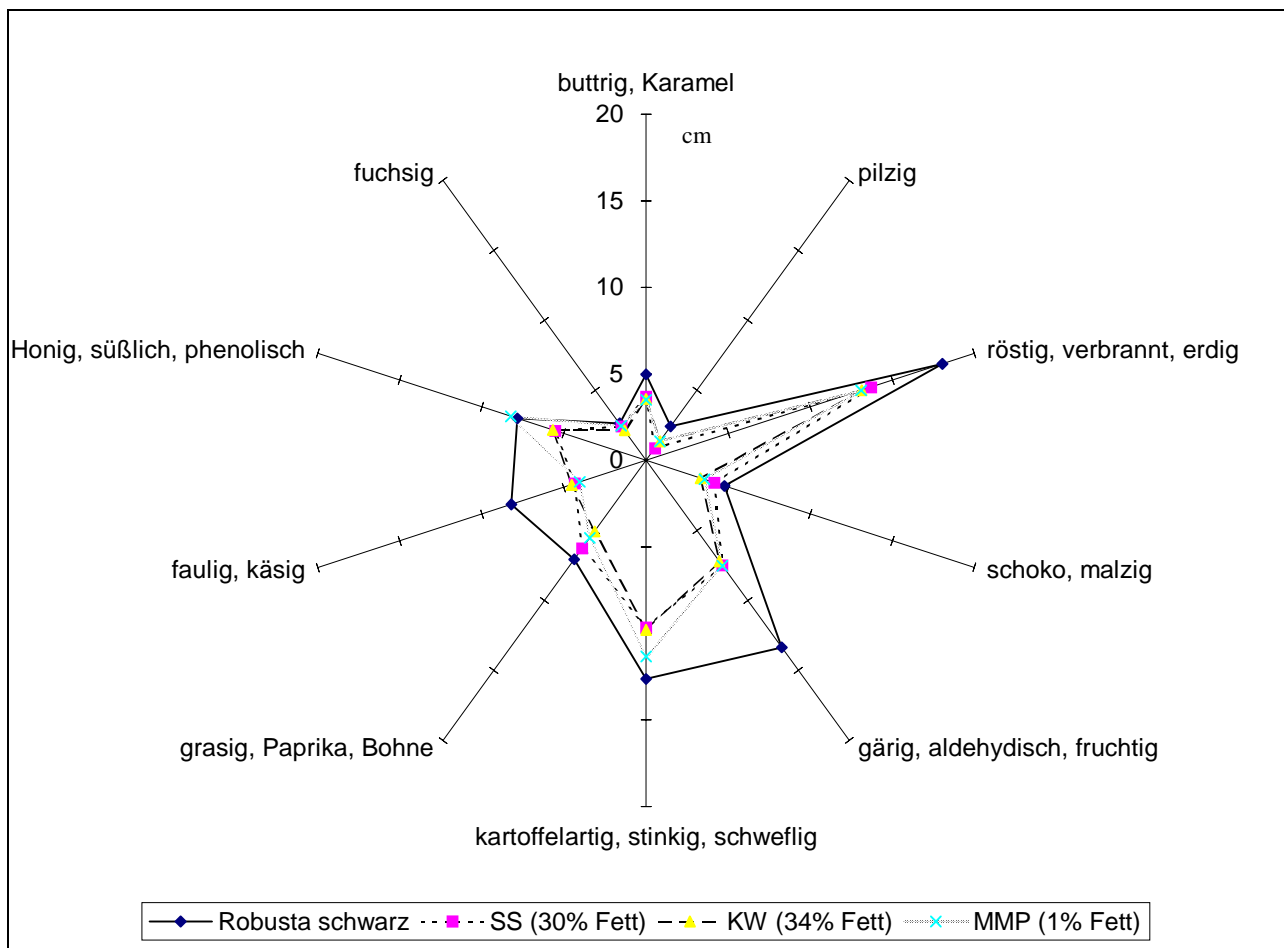


Abbildung 18: Aromaprofile der Kaffeegetränke aus Robusta ohne einen Zusatz, mit SS (30 % Fett), mit KW (34 % Fett) und MMP (1% Fett).

Insgesamt stellten die Aromaprofile der Getränke mit fettreichen bzw. proteinreichen Zusätzen, diejenigen mit der stärksten Reduzierung der Aromastoffe dar. Die Aromaprofile der Getränke mit 10 % Fettgehalt übten wiederum einen stärkeren Einfluß auf das Aromaprofil als die fettarmen Zusätze aus. Die Retardierung der Aromastoffe erfolgte gemäß dieser Ergebnisse in der Reihenfolge geringer Fettgehalt < mittlerer Fettgehalt < hoher Fettgehalt / hoher Proteingehalt.

Für eine weitere Betrachtung des Einflusses von Zusätzen auf die Aromafreisetzung wurde exemplarisch der „röstig, verbrannt, erdige“ Deskriptor gewählt. Abbildung 19 zeigt in einem Balkendiagramm die Geruchsdauer, der zu diesem Deskriptor zusammengefaßten Geruchseindrücke. Dabei wurden auch die, von den sieben Milchprodukten und dem Produkt mit pflanzlichem Fett durchgeführten Blindläufe (d.h. Leitungswasser + Zusatz), in die Betrachtungen mit einbezogen. Jeder Zusatz im Blindlauf wies einige Geruchseindrücke auf, die diesem Deskriptor zugeordnet werden konnten.

Es konnten bei dieser Einzelbetrachtung die bereits beschriebenen Zusammenhänge zwischen Fettgehalt des Zusatzes und Retardierung der Aromastoffe bestätigt werden.

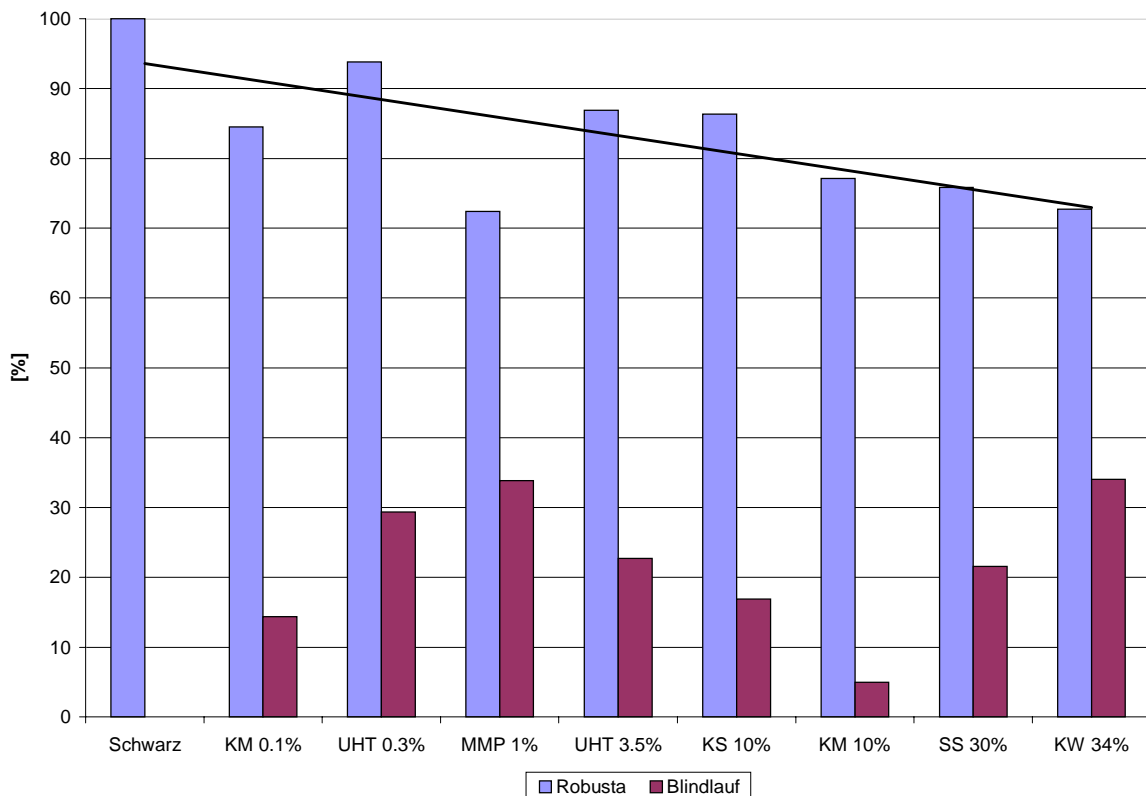


Abbildung 19: Vergleich (in %) des Deskriptors „röstig, verbrannt, erdig“ bei Kaffeegetränken mit verschiedenen Zusätzen, deren Blindläufen und Trendlinie. Fettgehalt der Zusätze (in %) steigt von links nach rechts. Die Geruchsdauer für das schwarze Kaffeegetränk wurde gleich 100 % gesetzt.

4.1.5 Untersuchungen an ausgewählten Aromastoffen mittels GC/MS

Untersuchungen des Einflusses verschiedener Zusätze auf die Aromastoff-Freisetzung des Kaffeegetränkes mittels GC/MS bieten die Möglichkeit, die Ergebnisse der CHARM-Analyse zu überprüfen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das Ergebnis nur von der Meßgenauigkeit des Detektors abhängt und nicht von subjektiven Eindrücken der Prüfer, wie dies bei der Olfaktomerie der Fall ist. Beim massenselektiven Detektor ist es möglich, Peaküberlagerungen zu erkennen und ein dadurch entstehendes falsches Ergebnis zu vermeiden. Bei der Auswertung eines FID-Chromatogramms könnte dies nicht ausgeschlossen werden.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse stellen eine repräsentative Auswahl der durchgeführten Bestimmungen dar. Die Detektion erfolgte im Scan-Modus mittels Totalionenstrommessung. Die Auswertung erfolgte durch manuelle Integration des Target-Ions. Tabelle 12 gibt einen Überblick über einige Aromastoffe, sowie die ausgewählten Target-Ionen (s. auch identifizierte Verbindungen Anhang 7.7.3.2).

Tabelle 12: Übersicht über die ausgewählten Substanzen mit entsprechenden Target-Ionen.

Substanz	RI (OV-1701)	Target-Ion [m/z]
2MB	726	58
Phenylacetaldehyd	1171	91
2,3-P	755	100
FFT	1010	81
Methional	1027	48
Guajacol	1219	109
EDMP	1151	135

Die Aufarbeitung, das Untersuchungsmaterial bzw. die verwendeten Zusätze waren mit den vorangegangenen Untersuchungen (GC/O) identisch (s. Anhang 7.2.3 und 7.3).

Die Untersuchungen mittels GC/MS erlaubten, Aussagen über den Einfluß der verschiedenen Produkte auf die Freisetzung der einzelnen Aromastoffe zu machen:

- Zusätze mit niedrigem Fettgehalt (UHT-Milch 0,3 % Fett, UHT-Milch 3,5 % Fett sowie KM 0,1 % Fett) zeigten bereits einen retardierenden Einfluß auf die Aromafreisetzung.
- KM (10 % Fett) und KS hatten zwar den gleichen Fettgehalt, aber einen unterschiedlichen Protein- und Kohlenhydratgehalt. Bei der Kondensmilch war der Gehalt sowohl an Proteinen als auch an Kohlenhydraten höher. Diese unterschiedlichen Konzentrationen bewirkten für die meisten Aromastoffe unterschiedliche Freisetzungsraten.

Da die Unterschiede teilweise sehr gering waren, war eine generelle Aussage, welches der beiden Milchprodukte eine stärkere Retardierung verursachte, schwierig.

- Zu den Zusätzen mit einem hohen Fettgehalt gehören die SS und der KW. Der KW wies ebenfalls einen sehr hohen Kohlenhydratgehalt auf. Diese beiden Zusätze bewirkten bei fast allen Verbindungen eine überdurchschnittliche Retardierung. Das MMP stellte den Zusatz mit dem höchsten Protein- und Kohlenhydratgehalt dar. Dieser Zusatz bewirkte bei fast allen Aromastoffen beider Kaffeesorten eine sehr starke Abnahme der Freisetzung des Aromas. Es konnte somit festgestellt werden, daß insgesamt ein höherer Fettgehalt eine erniedrigte Aromafreisetzung bei den meisten Aromastoffen bewirkte, aber auch die weiteren Inhaltsstoffe der Zusätze einen Einfluß auf die Freisetzung hatten.

Um die Darstellung zu vereinfachen, wurden die ausgewerteten Peakflächen der Kaffeegetränke „schwarz“ von beiden Kaffeesorten jeweils gleich 100 % gesetzt. Die Prozentwerte der Kaffeegetränke mit den jeweiligen Zusätzen wurden in Bezug zum „schwarzen“ Kaffeegetränk berechnet. Die folgenden Balkendiagramme stellen diese Konzentrationsänderungen anhand ausgewählter Verbindungen dar:

- Abbildung 20 zeigt die prozentualen Werte der Meßergebnisse für die leichtflüchtigen Verbindungen 3MB und 2,3-P. Alle verwendeten Zusätze wiesen einen retardierenden Einfluß auf die Freisetzung dieser Aromastoffe auf.
- Abbildung 21 zeigt die prozentualen Werte der Meßergebnisse für die mittelflüchtigen Verbindungen Guajacol und EDMP. Insgesamt hatten die Zusätze einen stärkeren retardierenden Effekt auf diese Aromastoffe als auf die vorher dargestellten leichtflüchtigen Verbindungen.
- Abbildung 22 stellt die Ergebnisse für den Aromastoff FFT dar. Auch hier wurde die Freisetzung der Aromastoffe der beiden Kaffeesorten charakteristisch durch den jeweiligen Zusatz reduziert.

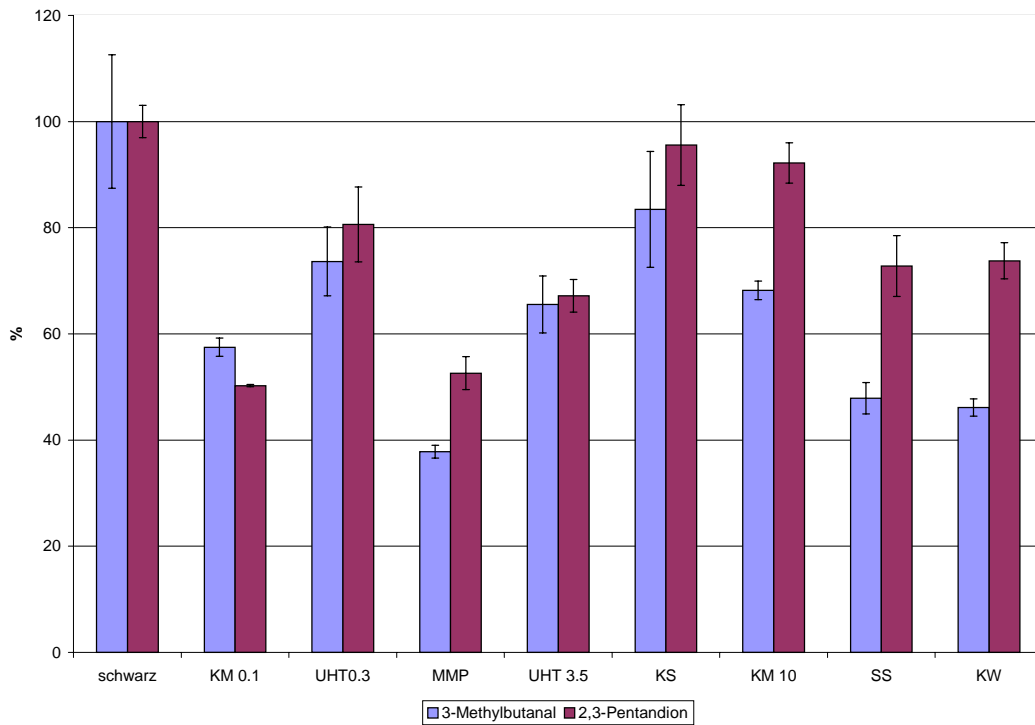


Abbildung 20: Arabica: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung der leichtflüchtigen Aromastoffe 3MB und 2,3-P. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.

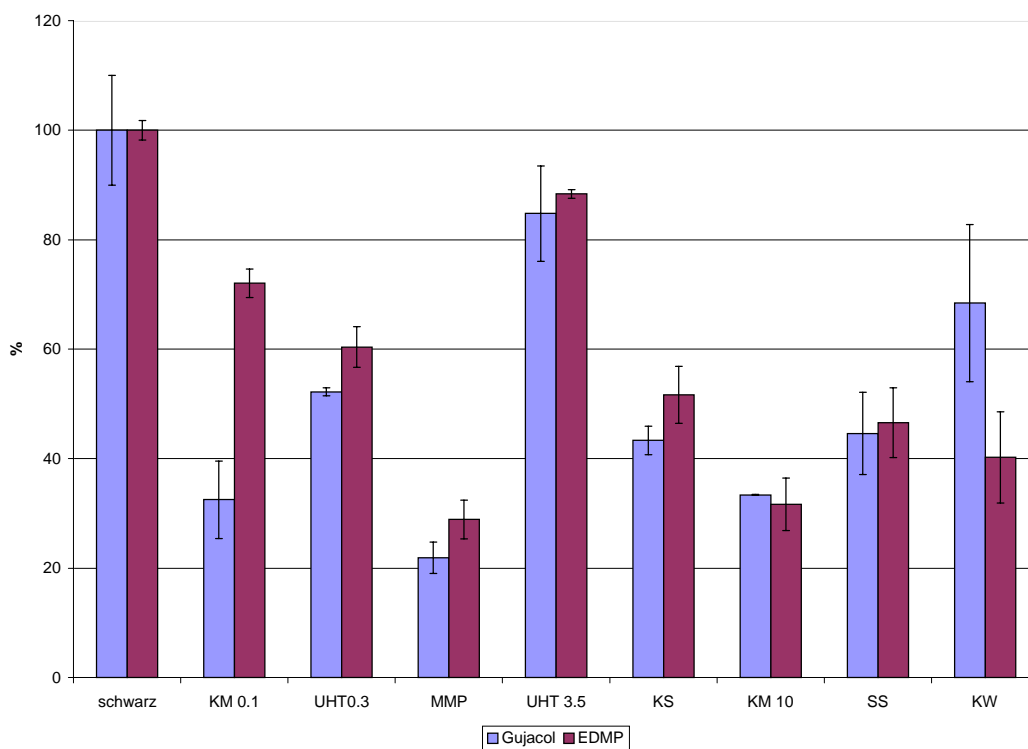


Abbildung 21: Robusta: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung der mittelflüchtigen Aromastoffe Guajacol und EDMP. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.

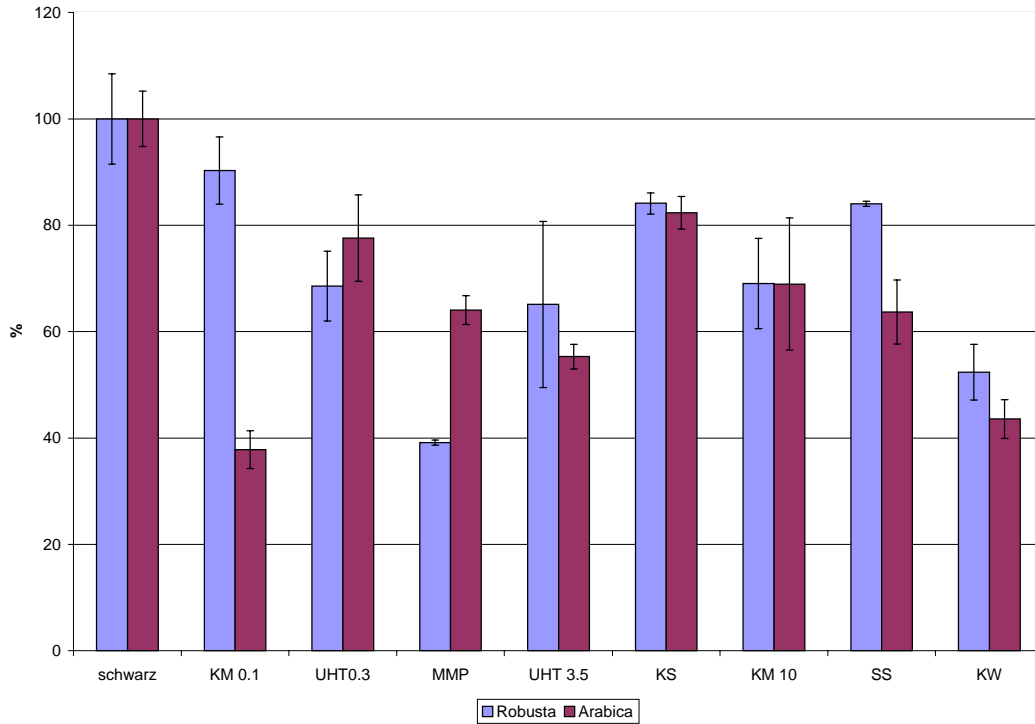


Abbildung 22: Arabica und Robusta: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung von FFT.
Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.

4.2 Aromaverdünnungsanalyse

Abschließende Untersuchungen mit Hilfe der GC/O sollten die Potenz der verschiedenen Geruchseindrücke / Aromastoffe aufzeigen. Dazu wurde eine Aromaverdünnungsanalyse (AVA) durchgeführt.

Ausgangspunkt dieser Untersuchung waren die Ergebnisse, die mittels externer SHS II für ein Kaffeegetränk (Handelsmischung, „Beste Bohne“, Fa. Tchibo) erzielt wurden. Das Volumen das mit Hilfe der externen SHS II durch das Tenaxröhrchen gespült wurde, betrug 3000 mL (100 mL/min für 30 min). In einem ersten Verdünnungsschritt wurde das Volumen auf 500 mL reduziert, d.h. es wurde lediglich fünf Minuten mit Stickstoff gespült. Weitere Volumina waren 100 mL, 20 mL und 4 mL, wobei die beiden letzten Verdünnungsstufen mittels einer gasdichten Spritze direkt aus der SHS II Apparatur entnommen wurden.

Die Ergebnisse dieser AVA sind in Tabelle 13 dargestellt. Insbesondere leichtflüchtige Verbindungen, wie Aldehyde und Diketone bzw. schwerflüchtige Verbindungen verschiedenster Stoffklassen konnten auch in hoher Verdünnung geruchlich wahrgenommen werden. Lediglich 10 Geruchseindrücke waren in der letzten Verdünnungsstufe (4 mL) geruchlich wahrnehmbar. Dazu gehörten u.a. die in der Literatur bei der Untersuchung von Kaffeepulver / Kaffeegetränken beschriebenen Geruchseindrücke / Aromastoffe (z.B. BLANK et al. 1992, SEMMELROCH und GROSCH 1996). Es konnten aber auch geruchsaktive Verbindungen nachgewiesen werden, die zuvor nicht als Verbindungen mit den höchsten FD-Faktoren beschrieben wurden. Beispiele dafür sind 1-Octen-3-on, 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin und Methylpropanal.

Durch diese Untersuchungen konnten somit die Unterschiede zwischen den „character impact compounds“ der Kaffeepulver, der Kaffeegetränke und der Dampfphase oberhalb des frisch gebrühten Getränks aufgezeigt werden.

Tabelle 13: AVA einer Handelsmischung (Geruchsdauer in [cm]).

Zeit	Substanz	3000 mL	500 mL	100 mL	20 mL	4 mL
01:30	Acetaldehyd	0,75	1,0	1,0	1,0	0,4
01:50	Methylmercaptan	1,1	1,3	0,8	0,8	
03:10	Propanal	0,7	0,9	0,2		
03:42	fauler Kohl	1,3	1,1	0,6		
05:00	Methylpropanal	1,9	1,4	1,0	1,0	1,0
06:15	2,3-B	2,5	1,6	1,2	1,1	0,2
08:57	3MB	2,0	1,6	1,2	0,8	0,8
09:20	2MB	1,9	1,5	0,8	0,4	0,2
10:40	gekochte Kartoffel	1,0				
11:10	2,3-P	2,1	1,3	0,8	0,6	
12:50	Frucht	0,5	0,1			
13:20	Gummi, stinkig, fruchtig	0,75				
14:30	Fruchtig	0,2				
15:15	Frucht / Schoko	0,6	0,8	0,4		
16:00	Gras	1,4	0,4			
16:20	Kartoffel / röstig	0,4				
16:30	Kartoffel	0,7				
17:10	Catty	0,85	0,5			
17:40	Marzipan, Alkohol	0,8	0,2			
18:20	Fruchtbrausebonbon	2,85	0,6			
18:40	Röstig	0,7	0,3			
19:00	2 / 3-Methylbuttersäure	1,1	1,6	0,7		
19:40	Fahrradschlauch	1,15	0,4			
20:15	Kartoffel / süß	1,1	0,7			
20:30	Methional	1,9	1,4	0,2		
20:40	FFT	2,5	1,4	0,6		
21:05	röstig / süß	1,0	1,0			
21:50	röstig	0,6				
22:20	Brausebonbon / süßlich	0,95				
22:30	Marzipan	1,2				
22:40	Bier / stinkig	1,5	1,3	1,2	0,5	0,6
22:50	1-Octen-3-on	1,8	1,4	1	1,0	0,4
23:10	erde / faulig	1,25				
23:30	Ananas / Gummi	2,9	1,6		0,8	0,2
24:15	3-Mercapto-3-methylbutylformiat	0,9				
24:58	Phenylacetaldehyd	2,1	1,0	0,8	0,8	
25:12	Erde	1,3	0,8		0,2	
25:20	Nuß	0,9				
25:45	Pilz	0,9		0,3		
26:30	Guajacol	4,15	3,6	3	3,0	1,2
27:30	2-Isopropylmethoxy-pyrazin	2,0	1,5	1,1	1,1	
27:35	kalt, Melone	1,25				
27:50	(E)-2-Nonenal	2,25	1,0	1	0,3	
28:12	2-Isobutylmethoxy-pyrazin	3,55	2,1	1,2	1,7	1,1
29:20	Karamel	2	1,2	1	0,5	

4.3 Einfluß von Zusätzen auf die Aromafreisetzung bei löslichem Kaffee

4.3.1 Erstellung von Aromaprofilen mittels modifizierter CHARM-Analyse (GC/O)

Die Aromastoffe der Kaffeegetränke wurden, wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt, mittels externer DHS gesammelt und über GC/O mit der schwach polaren Kapillarsäule DB-5 geruchlich erfaßt. Dabei wurde die Zubereitung folgendermaßen durchgeführt (s. auch Anhang 7.2.3): Das Kaffeegetränk wurde aus 3.5 g löslichem Kaffee, 125 g heißem Leitungswasser (abgekocht, ca. 95 °C) und 25 g der jeweiligen Zusätze bei Raumtemperatur bzw. 25 g Leitungswasser (bei Raumtemperatur, als Volumen- und Verdünnungsausgleich) zubereitet.

Die Geruchsdauer der erfaßten Geruchseindrücke wurde mittels modifizierter Charmanalyse von drei sensorisch geschulten Prüfern (DIN 10950, 1988) festgehalten. Diese Bestimmungen wurden vom schwarzen Kaffeegetränk und von Kaffeegetränken mit H-Milch mit 0.3 % und 3.5 % Fettgehalt, KM mit 0.1 % und 10 % Fettgehalt, KS mit 10 % Fettgehalt, SS mit 30 % Fettgehalt, MMP mit 1 % Fettgehalt und KW mit 34 % Fettgehalt jeweils viermal durchgeführt. Es konnten maximal 36 Geruchseindrücke (beim Kaffeegetränk mit KM 0.1 % Fett) wahrgenommen werden.

Die Geruchseindrücke wurden zu Deskriptoren (siehe Anhang 7.4.1) zusammengefaßt. Im Unterschied zum Röstkaffee wurden nur neun Deskriptoren verwendet, da „fuchsig“ Geruchseindrücke nicht wahrgenommen werden konnten. In Netzdiagrammen wurde die durchschnittliche Geruchsdauer der einzelnen Deskriptoren in [cm] aufgetragen, wobei 10 cm einer Geruchsdauer von 1 min entsprachen. Die so erstellten Aromaprofile der verschiedenen Kaffeegetränke zeigen die Einflüsse der Zusätze auf die Freisetzung der Aromastoffe. Diese Beeinflussung wird im Folgenden durch die Einzelwerte der Deskriptoren und durch die unterschiedlichen Anteile dieser Deskriptoren in den Aromaprofilen veranschaulicht.

Bedingt durch den Herstellungsprozeß, Extraktion der löslichen Bestandteile mit anschließender Sprüh- oder Gefriertrocknung, enthält der lösliche Kaffee weniger Aromastoffe als Röstkaffee. Diese allgemeingültige Aussage konnte durch diese Untersuchungen belegt werden.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Untersuchungen mit der mittelpolaren Kapillarsäule OV-1701 durchgeführt (s. Kapitel 4.1.1). Es konnten die bereits registrierten Geruchseindrücke bzw. Aromastoffe bestätigt und neue, z.B. „fuchsig“ Geruchseindrücke

beschrieben werden. Aufgrund der bereits in 4.1.1 beschriebenen Problematik wurde auf eine über die Kontrolle / Absicherung hinausgehende Analytik mit dieser Kapillarsäule verzichtet.

In Abbildung 23 wird das Aromaprofil von löslichen Kaffee mit dem einer Handelsmischung („Beste Bohne“, Fa. Tchibo) verglichen (Angaben in 5 % - Schritten). Die Deskriptoren des löslichen Kaffees wiesen alle geringere Werte als die der Handelsmischung auf. Diese Unterschiede waren teilweise gering, z.B. „röstig, verbrannt, erdig“ (Abnahme < 10 %), teilweise hoch, z.B. „grasig, Paprika, Bohne“ (Abnahme ca. 85 %).

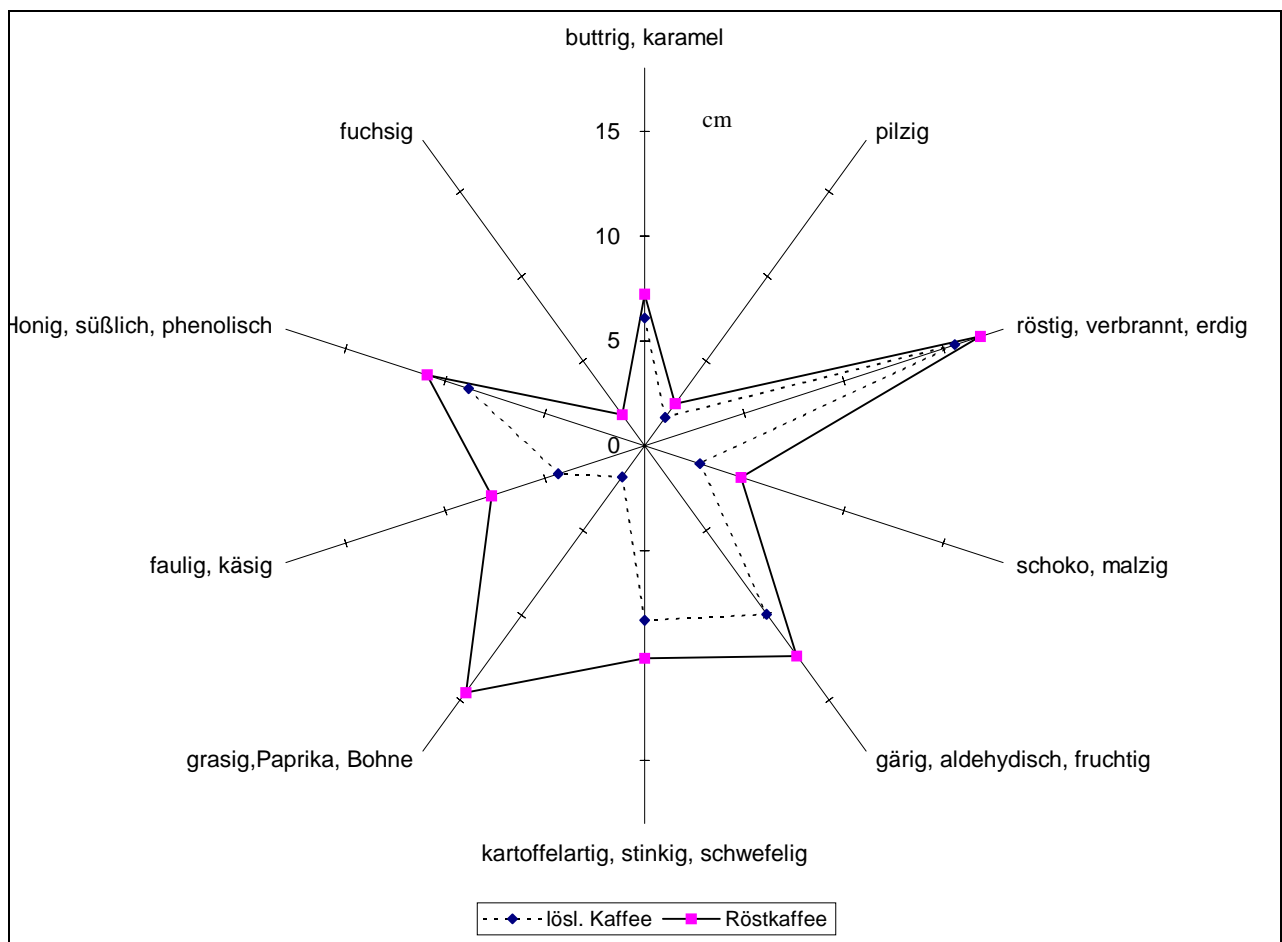


Abbildung 23: Aromaprofile der schwarzen Kaffegetränke: Handelsmischung („Beste Bohne“, Fa. Tchibo) und löslicher Kaffee.

Der in Abbildung 24 beispielhaft dargestellte Vergleich zwischen den Kaffegetränken, löslicher Kaffee schwarz und löslicher Kaffee mit Kaffeesahne, zeigte Abnahmen für alle Deskriptoren des Getränkes mit Zusatz. Besonders deutlich waren diese Abnahmen für die

Deskriptoren „Honig, süßlich, phenolisch“ (Abnahme ca. 55 %), „röstig, verbrannt, erdig“ (Abnahme ca. 35 %) und „kartoffelartig, stinkig, schwefelig“ (Abnahme ca. 40 %).

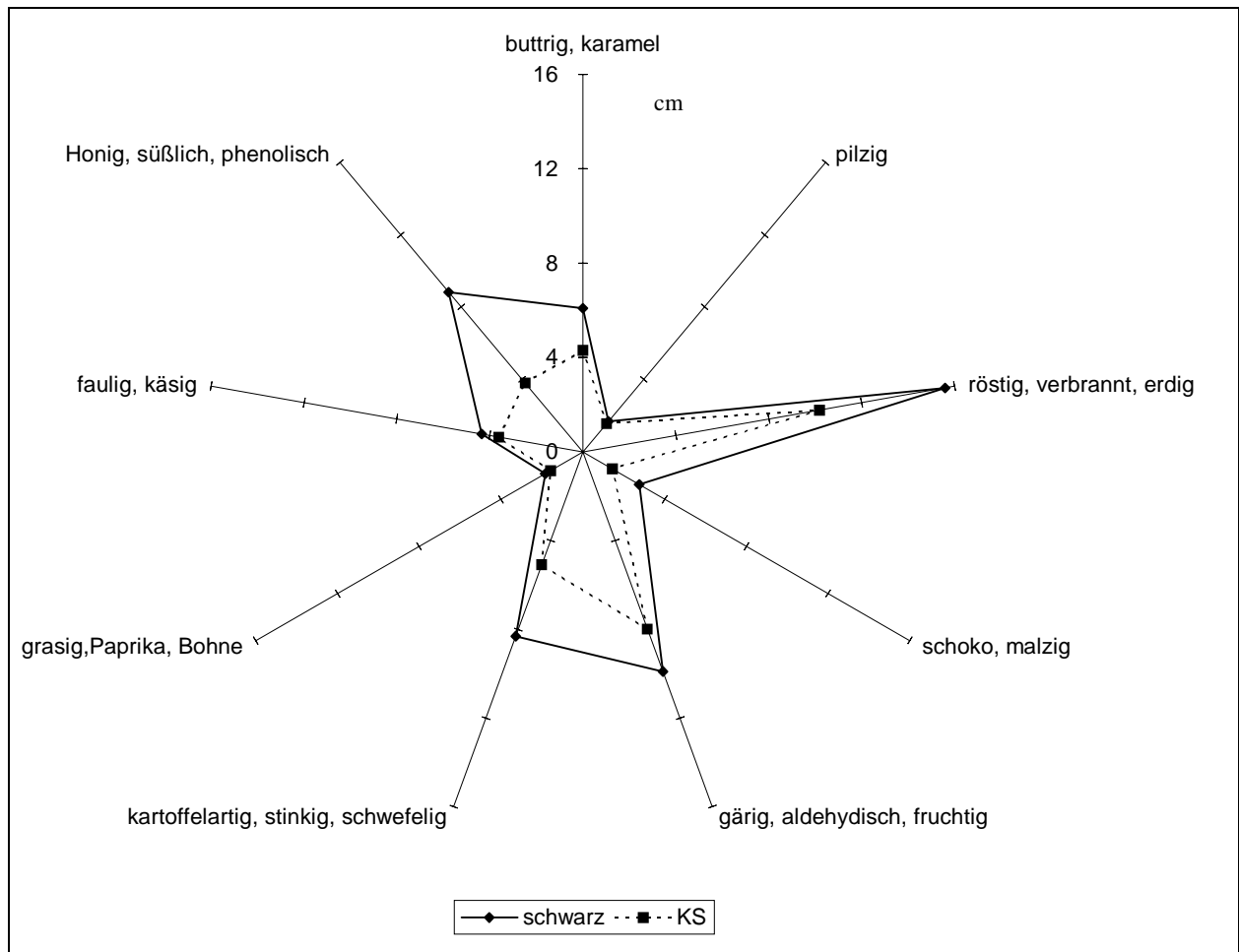


Abbildung 24: Aromaprofile der Kaffegetränke aus löslichem Kaffee ohne einen Zusatz und mit KS, 10 % Fett.

Für eine weitere Betrachtung des Einflusses von Zusätzen auf die Aromafreisetzung wurde exemplarisch der „röstig, verbrannt, erdig“ Deskriptor gewählt. Abbildung 25 zeigt in einem Balkendiagramm die Geruchsdauer der zu diesem Deskriptor zusammengefaßten Geruchseindrücke. Dabei wurden auch die von den sieben Milchprodukten und dem Produkt mit pflanzlichem Fett durchgeführten Blindläufe (d.h. Leitungswasser + Zusatz) in die Betrachtungen mit einbezogen. Jeder Zusatz im Blindlauf wies einige Geruchseindrücke auf, die diesem Deskriptor zugeordnet werden konnten.

Es konnten im Vergleich zum Röstkaffee, die bereits beschriebenen Zusammenhänge zwischen Fettgehalt des Zusatzes und Retardierung der Aromastoffe, nicht für alle Produkte bestätigt werden.

Allerdings war die Tendenz zur stärkeren Retardierung bei höheren Fettgehalten erkennbar. Genauere Aussagen sind aufgrund der Ergebnisse für Zusätze mit niedrigem Fettgehalt nicht möglich.

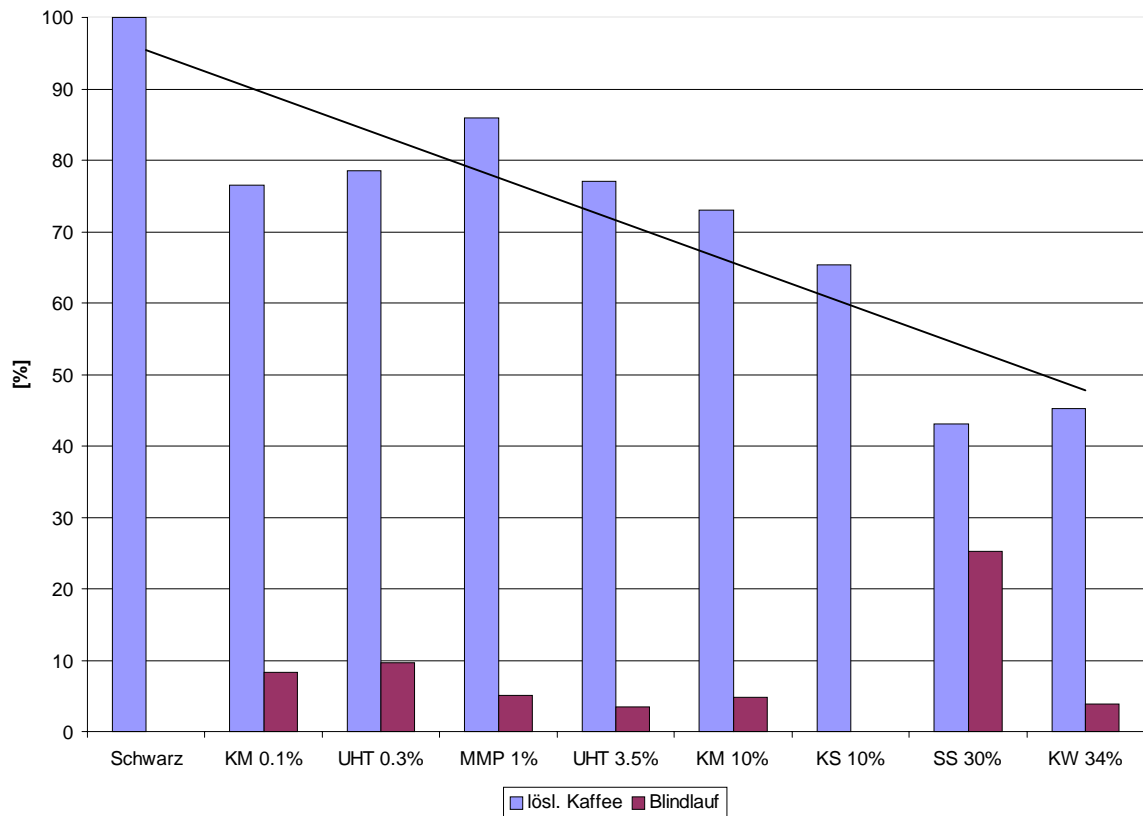


Abbildung 25: Vergleich (in %) des Deskriptors „röstig, verbrannt, erdig“ bei löslichen Kaffeegetränken mit verschiedenen Zusätzen, deren Blindläufen und Trendlinie. Fettgehalt der Zusätze (in %) steigt von links nach rechts. Die Geruchsdauer für das schwarze Kaffeegetränk wurde gleich 100 % gesetzt.

4.3.2 Untersuchungen an ausgewählten Aromastoffen mittels GC/MS

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse stellen eine repräsentative Auswahl der durchgeführten Bestimmungen dar.

Die Detektion erfolgte im Scan-Modus mittels Totalionenstrommessung. Die Auswertung erfolgte durch manuelle Integration des Target-Ions. Tabelle 14 gibt einen Überblick über einige Aromastoffe, sowie die ausgewählten Target-Ionen (s. auch identifizierte Verbindungen Anhang 7.7.3.2).

Tabelle 14: Übersicht über die ausgewählten Substanzen mit entsprechenden Target-Ionen.

Substanz	RI (OV-1701)	Target-Ion [m/z]
3MB	726	58
Phenylacetaldehyd	1171	91
2,3-B	665	86
FFT	1010	81
Guajacol	1219	109

Die Aufarbeitung, das Untersuchungsmaterial bzw. die verwendeten Zusätze sind mit den vorangegangenen Untersuchungen (GC/O) identisch. Um die Darstellung zu vereinfachen, wurden die ausgewerteten Peakflächen der Kaffeegetränke „schwarz“ von beiden Kaffeesorten jeweils gleich 100 % gesetzt. Die Prozentwerte der Kaffeegetränke mit den jeweiligen Zusätzen wurden in Bezug zum „schwarzen“ Kaffeegetränk berechnet und in Form von Balkendiagrammen dargestellt.

Abbildung 26 zeigt die Einflüsse der Zusätze auf 3MB. Diese sind nicht so deutlich wie beim Röstkaffee. Zusätze bis zu einem Fettgehalt von 3,5 % zeigten keinen signifikant reduzierenden Einfluß auf diesen Aromastoff. Produkte mit einem höheren Fettgehalt bewirkten eine signifikante Konzentrationsabnahme von 3MB. Die stärkste Abnahme (ca. 35 %) wurde für den Zusatz Kaffeeweisser beobachtet.

Für die schwererflüchtigen Aromastoffe FFT und Guajacol wirkten die Zusätze, wie auch beim Röstkaffee, stärker reduzierend. In Abbildung 27 sind die prozentualen Konzentrationsabnahmen für jeden Zusatz dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen der beiden Aromastoffe ergaben sich unterschiedlich starke Einflüsse der Zusätze und somit ein inhomogenes Bild für die Freisetzung bei Kaffeegetränken mit diesen verschiedenen Zusätzen.

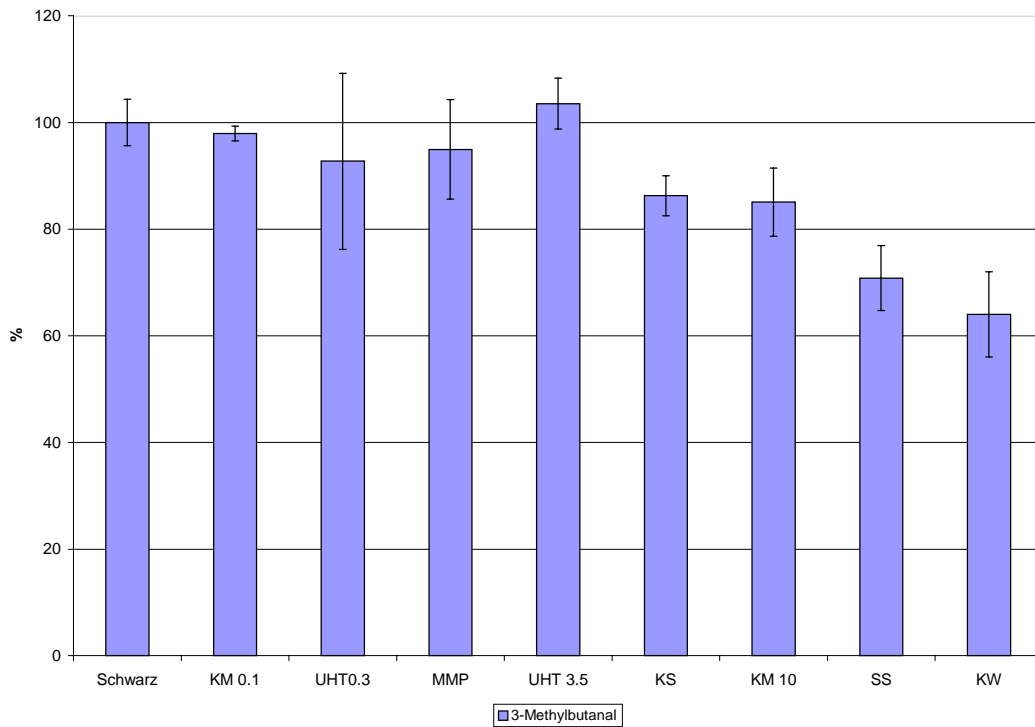


Abbildung 26: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung des leichtflüchtigen Aromastoffes 3MB. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.

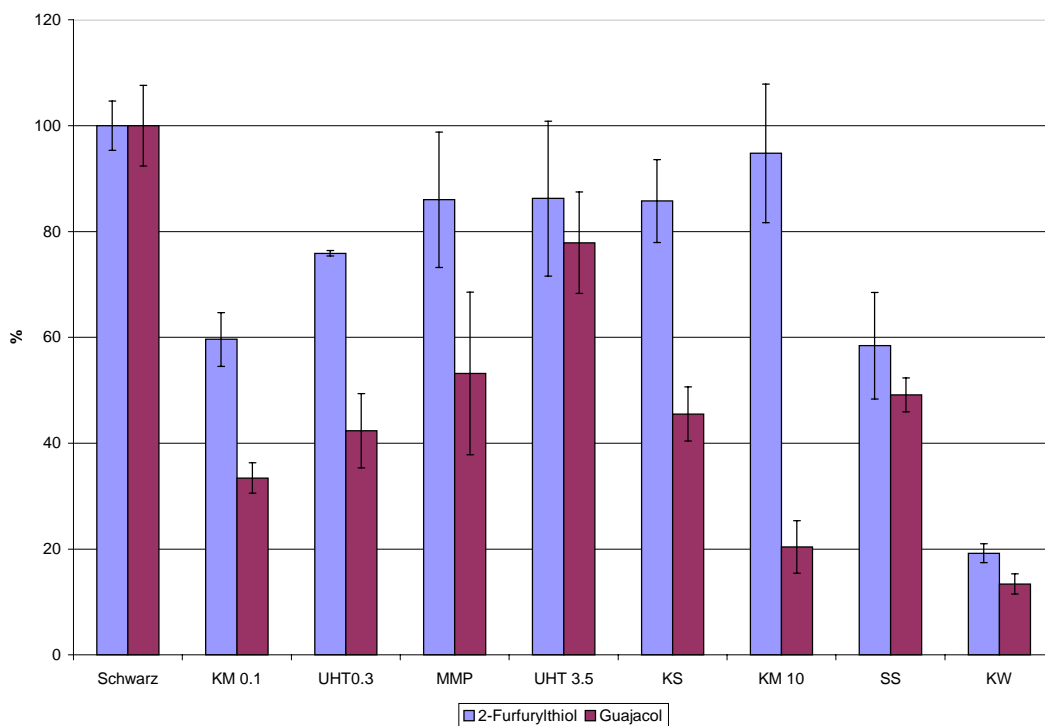


Abbildung 27: Einfluß der Zusätze auf die Freisetzung der mittelflüchtigen Aromastoffe FFT und Guajacol. Die Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.

4.4 Einfluß von Speichel auf die Aromafreisetzung bei Röstkaffeegetränken

4.4.1 Durchführung

Bei den eingesetzten Kaffeesorten handelte es sich um die Handelsmischung und um Arabica bzw. Robusta, jeweils mit mittlerem Röstgrad. Auf die Zugabe der bisher verwendeten Zusätze wurde verzichtet, um die Speichelinflüsse nicht zu überlagern.

Die Aromastoffe der Kaffeegetränke wurden, wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt, mittels DHS gesammelt, thermodesorbiert und über GC/O mit einer schwach polaren Kapillarsäule (DB-5, Geräteparameter s. Anhang 7.3) erfaßt. Weiterhin wurde der Einfluß der Zusätze mittels GC/MS untersucht. Die Trennung erfolgte hier mit einer stark polaren Kapillarsäule (FFAP, Geräteparameter s. Anhang 7.3).

Für den ersten Untersuchungsteil wurde künstlicher Speichel benutzt (Zusammensetzung s. Anhang 7.5.2); die Analysen wurden mittels GC/FID, GC/O und GC/MS durchgeführt. Im Anschluß wurde im zweiten Untersuchungsteil menschlicher Speichel verschiedener Probanden untersucht. Dieser wurde unter definierten Bedingungen von insgesamt zehn männlichen und weiblichen Probanden gesammelt (s. Anhang 7.5.1). Dabei wurden Parameter wie Pufferkapazität, Proteingehalt und Speichelflußrate bestimmt (s. Anhang 7.5.1).

4.4.2 Ergebnisse der Untersuchungen mittels GC/O und GC/FID

Künstlicher Speichel

Das Aromaprofil der untersuchten Kaffeegetränke wurde ebenfalls mittels der modifizierten CHARM-Analyse (s. 4.1.1) erstellt. Die Ergebnisse von jeweils vier Bestimmungen zeigten, daß der künstliche Speichel, bei einem 20 %igen Zusatz, einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Freisetzung der Aromastoffe aus dem Kaffeegetränk aufwies (s. Abbildung 28). Die Freisetzung wurde durch künstlichen Speichelzusatz in Richtung „erdiger“ und „röstiger“ Geruchseindrücke (Pyrazine, FFT) verschoben (Zunahme ca. 10 %). Die Geruchseindrücke des Deskriptors „gärig, aldehydisch, fruchtig“ wurden ebenfalls verstärkt freigesetzt (Zunahme ca. 20 %). Honigartige, wie auch süßlich, phenolische Geruchseindrücke wurden hingegen stärker zurückgehalten (Abnahme ca. 50 %).

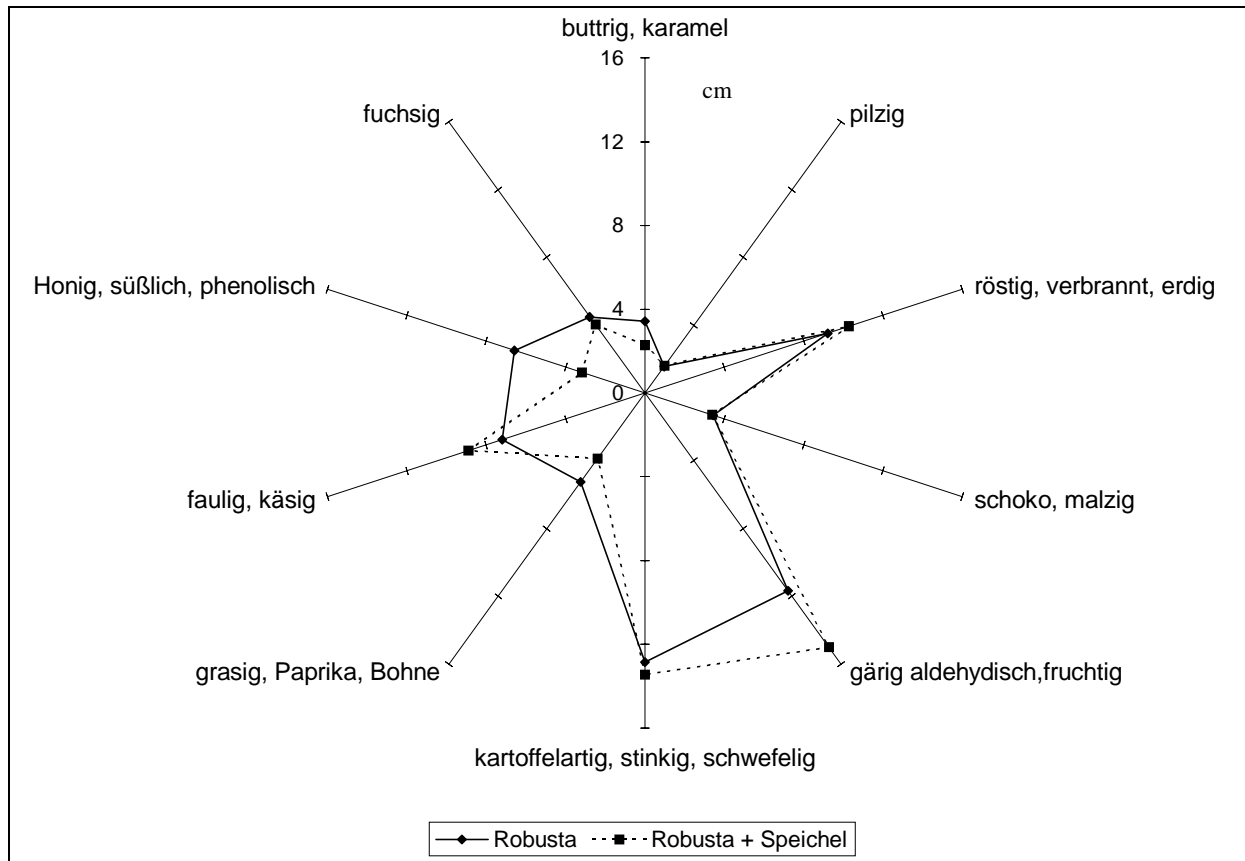


Abbildung 28: Aromaprofile (externe DHS) der Kaffeegetränke (schwarz) ohne und mit künstlichem Speichelzusatz.

Durch die Untersuchung der Einzelbestandteile des künstlichen Speichels war es möglich, die Einflüsse dieser auf die Freisetzung der Aromastoffe zu ermitteln (s. Tabelle 15):

Tabelle 15: Einfluß der Speichelbestandteile auf die Freisetzung der zu Deskriptoren zusammengefaßten Aromastoffe. Die Ergebnisse der modifizierten CHARM-Analyse für die Handelsmischung „Beste Bohne“ (BB) wurden gleich 100 % gesetzt.

Deskriptor	BB+Salze [%]	BB+Salze+Mucin [%]	BB+Speichel [%]
buttrig, karamel	118,12	100,65	136,89
pilzig	90,22	108,00	95,56
röstig, verbrannt, erdig	86,31	83,90	115,65
schoko, malzig	83,14	79,65	99,71
gärig, aldehydisch,fruchtig	75,15	82,07	104,39
kartoffelartig, stinkig, schwefelig	97,64	82,63	94,73
grasig, Paprika, Bohne	89,37	100,24	112,82
faulig, käsig	93,40	83,64	86,28
Honig, süßlich, phenolisch	81,01	70,29	96,01
fuchsig	125,63	83,03	119,13

Auch hier konnten, für die Einzelwerte der Deskriptoren, Kaffeesortenspezifische Unterschiede beobachtet werden. Infolge dieser sortenspezifischen Unterschiede können die Ergebnisse allgemeingültig nur in dieser Form zusammengefaßt werden:

Anorganische Speichelsalze: verminderten / verstärkten die Freisetzung
Mucin (Glycoprotein): verminderten überwiegend die Freisetzung
 α -Amylase: verstärkten überwiegend die Freisetzung

Menschlicher Speichel

Aus den Untersuchungen (Doppelbestimmungen) mit menschlichem Speichel ging hervor, daß große individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Speichelproben bestanden. Diese Unterschiede wurden auf die einzelnen Charakteristika jeder Speichelprobe, wie Pufferkapazität, Speichelfluß und Proteingehalt (s. Anhang 7.5.1) zurückgeführt.

Die Auswirkungen, die die verwendeten Speichelproben auf die Freisetzung der Aromastoffe hatten, waren aber dennoch vergleichbar mit denen, die der künstliche Speichel bei den GC/O-Untersuchungen aufwies. Analog dazu wurde auch hier die Freisetzung durch Speichelzusatz in Richtung erdiger und röstiger Geruchseindrücke verschoben. Beispielhaft ist dieses Ergebnis anhand von FFT in Abbildung 29 dargestellt.

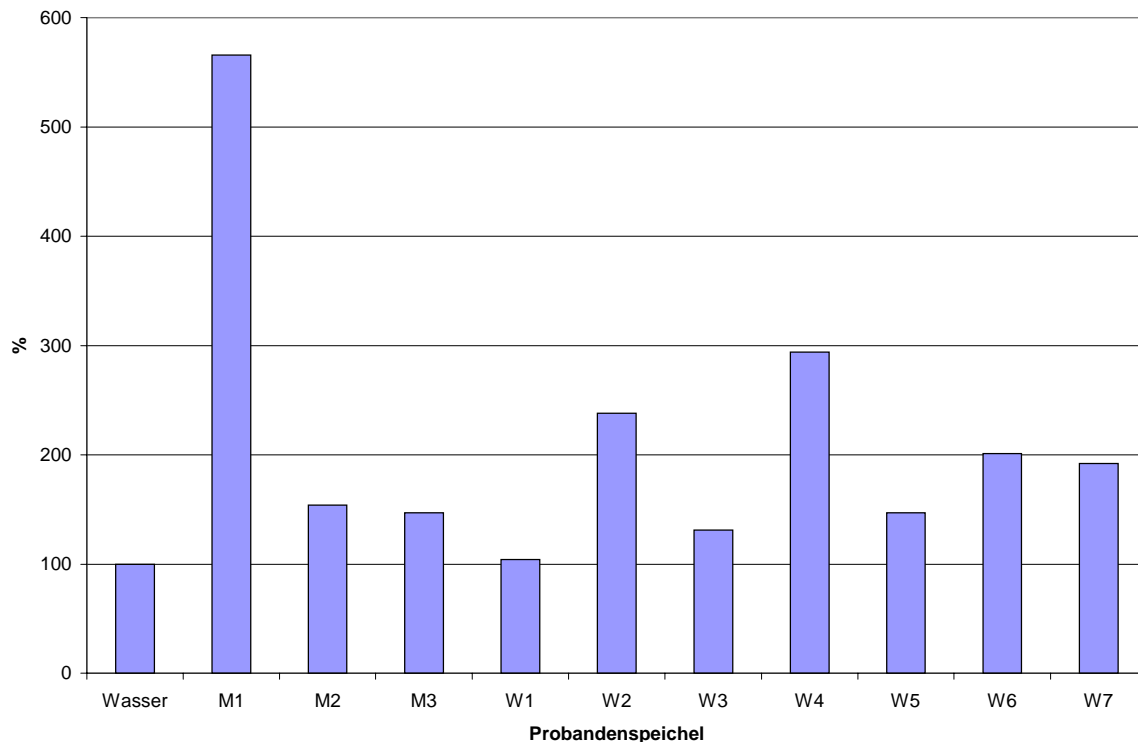


Abbildung 29: Einfluß des menschlichen Speichels (3 männliche / 7 weibliche Probanden) auf die Freisetzung von FFT aus dem Kaffeegetränk (Arabica). Die Peakfläche (GC/FID) wurde beim Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt.

Deutlich ist zu erkennen, daß jeder Proband eine spezifisch erhöhte Freisetzung dieses Aromastoffes aufwies. Die Konzentrationszunahme von FFT betrug zwischen 10 und 470 %. Aufgrund individuell abhängiger olfaktometrischer Schwellenwerte ist eine Beeinflussung der retronasalen Wahrnehmung nur zu vermuten und mit dieser Analytik nicht nachweisbar.

4.4.3 Ergebnisse der Untersuchungen mittels GC/MS

Künstlicher Speichel

Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels GC/MS und externer DHS konnten weitestgehend die Ergebnisse der GC/FID- und GC/O-Untersuchungen bestätigen. Teilweise war ein Aussalzeffekt auf die untersuchten Aromastoffe durch den Zusatz von Speichelsalzen zu erkennen. Der reduzierende Einfluß des Zusatzes von Mucin auf die Freisetzung der Aromastoffe war mittels GC/MS zu erkennen, aber geringer, als bei den Untersuchungen mit der CHARM-Analyse.

Die Untersuchungen mittels GC/MS konnten weiterhin zeigen, daß der Einfluß der α -Amylase substanzspezifisch ist. Bei den Aldehyden und den α -Diketonen kam es zu einer verminderten Freisetzung, während die Pyrazine, Aromastoffe mit erdigen und röstigen Geruchseindrücken, verstärkt freigesetzt wurden (s. Abbildung 30). Auch dieses Ergebnis stimmte mit dem aus der CHARM-Analyse überein.

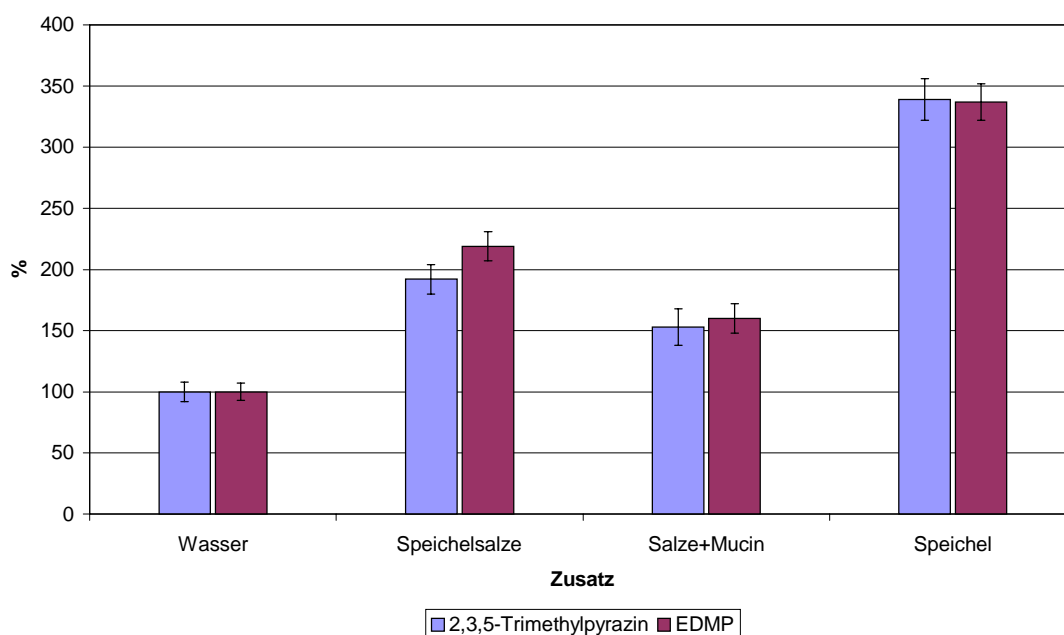


Abbildung 30: Freisetzung der Pyrazine: Vergleich der Speichelzusätze beim Kaffegetränk aus Robusta (Freisetzung wurde bei Zusatz „Wasser“ gleich 100 % gesetzt).

Menschlicher Speichel

Bei den Untersuchungen mit menschlichem Speichel (von vier Probanden, Doppelbestimmung) ergaben sich hingegen Unterschiede zu den Untersuchungen, die mittels GC/FID durchgeführt wurden. Beispielsweise blieb die zu erwartende verstärkte Freisetzung der Pyrazine bei einigen Probanden aus. Die hier auftretenden Unterschiede müssen auf die geringe Anzahl an Untersuchungen zurückgeführt werden.

Tabelle 16: Überblick über den Einfluß von Probandenspeichel (M1, M2, W5, W7) auf die Freisetzung ausgewählter Aromastoffe (+: verstärkte Freisetzung, -: verminderte Freisetzung).

Substanz	Arabica				Robusta			
	M1	M2	W5	W7	M1	M2	W5	W7
2-Methylpropanal	+	+	-	+	-	+	-	+
3MB	+	+	-	+	-	-	-	+
2MB	+	+	-	+	-	-	-	+
2,3-B	+	-	-	+	-	+	-	+
2,3-P	+	-	-	+	+	+	-	+
2,3,5-Trimethylpyrazin	+	+	+	+	+	+	-	+
EDMP	-	+	-	-	+	+	-	+
Phenylacetaldehyd	+	-	+	-	-	-	-	+
E-2-Nonenal	+	+	+	+	+	+	+	+

Die Untersuchungen mit menschlichem Speichel bestätigten bis zu einem gewissen Grad die Ergebnisse, die mittels künstlichem Speichel erzielt wurden. Einflüsse auf die Aromafreisetzung aus dem Kaffeegetränk, die durch den regelmäßigen Genuß des Kaffeegetränks oder durch Rauchen entstehen, konnten im Rahmen dieser Untersuchungen nicht festgestellt werden. Auch bestand kein Unterschied zwischen den Speichelproben der Geschlechter.

Um hier sichere Aussagen treffen zu können, müßte eine wesentlich größere Anzahl an Untersuchungen mit einem speziell für diese Thematik ausgesuchten Panel erfolgen. Für die Erfassung dieser Problematik könnte des weiteren auch der OBS (s. Kapitel 3.5 und 4.5) nach ROOZEN und LEGGER-HUYSMAN (1995) genutzt werden.

4.5 Ergebnisse der Untersuchungen über die Effekte von Milchzusätzen auf die Aromafreisetzung in der Mundhöhle

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß Wechselwirkungen der Aromastoffe des Kaffeegetränkes sowohl mit Speichel als den verschiedenen Milchzusätzen mittels GC meßbar sind. Durch die Messung des „oralen Gases“ der Probanden sollten Daten über die Freisetzung dieser Aromastoffe in der Mundhöhle erhalten werden. Hierfür wurde der in Kapitel 3.5 beschriebene OBS eingesetzt.

Ähnliche Untersuchungen mit dem OBS wurden bereits mit getrocknetem Gemüse (VAN RUTH, 1995) und Schokolade durchgeführt (ROOZEN und LEGGER-HUYSMAN, 1995).

Die Untersuchungen wurden mit fünf geschulten Probanden durchgeführt. Für jeden Zusatz und jeden Probanden wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Durch das fünfmalige Vermessen derselben Probe (schwarzer Kaffee) eines Probanden mit anschließendem Vergleich der Chromatogramme wurde die Reproduzierbarkeit der Methode nachgewiesen. Es wurden für die Datenanalyse vier wichtige Aromastoffe des Kaffeegetränkes ausgewählt: 2MB und 3MB, sowie 2,3-B und 2,3-P. Diese Aromastoffe sind aufgrund ihrer leichten Flüchtigkeit am ersten Aromaeindruck beteiligt. Ihre hohe Konzentration in der Mundhöhle der Probanden ermöglichte die Detektion und Identifizierung mittels GC/FID. Weitere Aromastoffe konnten mittels GC/FID nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Untersuchung der Aromastoffe mittels GC/O und/oder GC/MS war nicht möglich, da diese Geräte zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen nicht zur Verfügung standen.

Die FID-Chromatogramme (s. Abbildung 31a und 31b) zeigten eine Abnahme dieser vier Verbindungen bei Kaffeegetränken mit Zusatz.

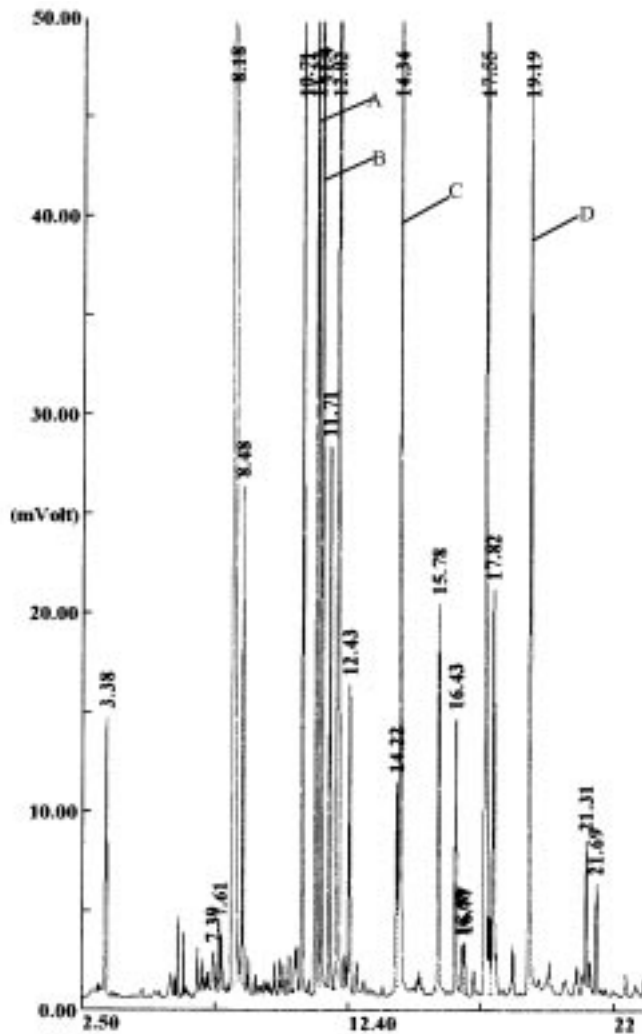


Abbildung 31a.
 Chromatogramm schwarzer Kaffee (Arabica),
 Zeitfenster 2.5 - 22 min
 (A: 2-MB, B: 3-MB, C: 2,3-B, D: 2,3-P)

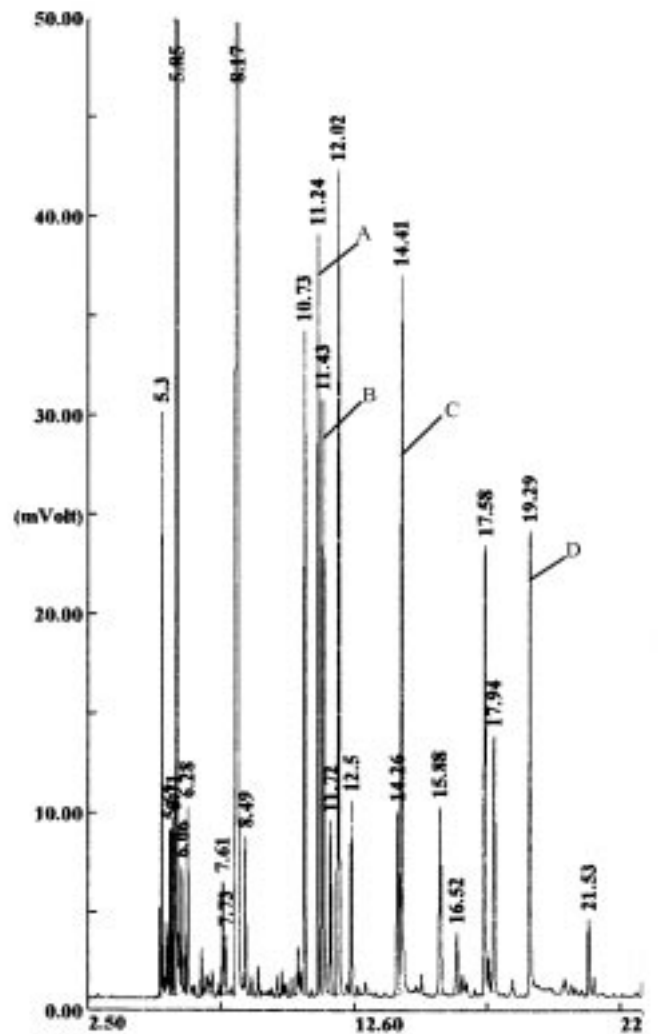


Abbildung 31b.
 Chromatogramm Kaffee (Arabica)
 mit Kaffeesahne (10 % Fett),
 Zeitfenster 2.5 - 22 min

In den Abbildungen 32 und 33 sind die Meßwerte der fünf Probanden insgesamt, prozentual dargestellt. Diese Ergebnisse zeigten, daß der Fettgehalt der Zusätze ein wichtiger Faktor für die Zurückhaltung der Aromastoffe ist. Tendenziell ließ sich eine Konzentrationsabnahme der Aromastoffe bei steigendem Fettgehalt des Zusatzes beobachten. Dabei zeigten die Meßwerte in Übereinstimmung mit der Literatur (SEMMELOCH und GROSCH, 1995), daß jeweils die Konzentration der Aldehyde im Arabica-Kaffeegetränk bzw. die Konzentration der Diketone im Robusta-Kaffeegetränk höher waren.

Mit dieser Methode konnten somit die retardierenden Effekte der Milchzusätze deutlich aufgezeigt werden.

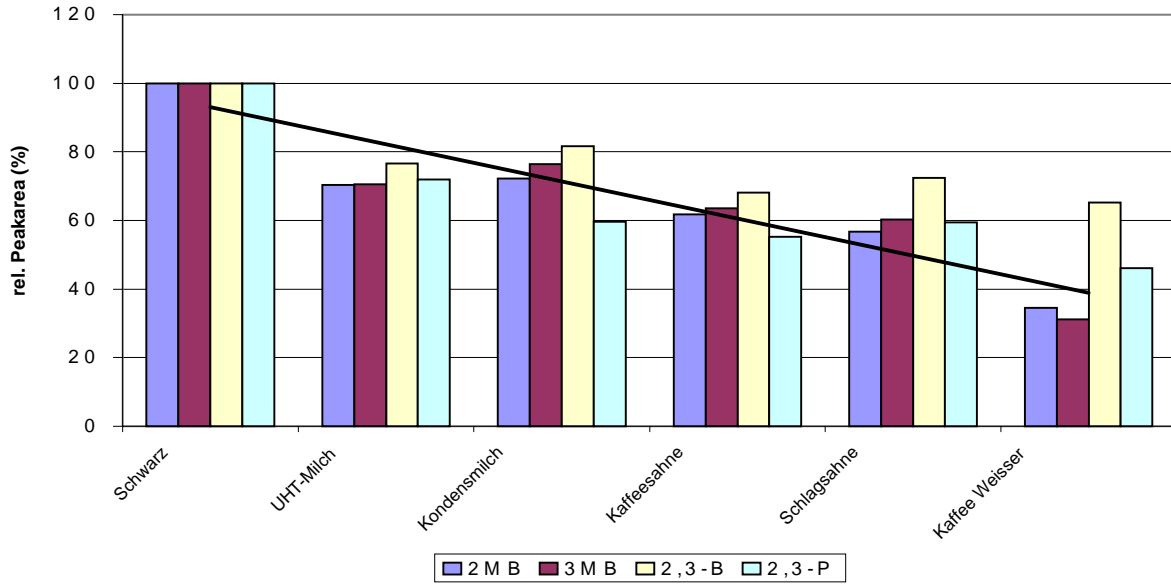


Abbildung 32: Vergleich (in %) der vier Aromastoffe bei Kaffeegetränken (Arabica) mit verschiedenen Zusätzen. Die addierten Peakflächen der Probanden wurden für jeden Aromastoff beim schwarzen Getränk gleich 100 % gesetzt. Die Trendlinie zeigt die Abnahme der Konzentration an.

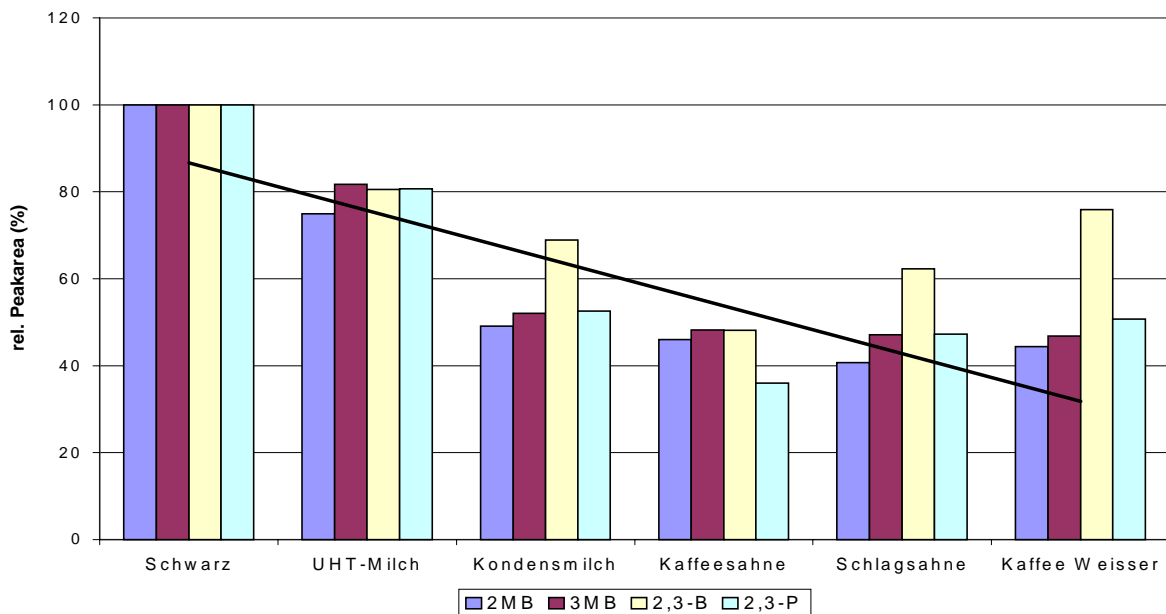


Abbildung 33: Vergleich (in %) der vier Aromastoffe bei Kaffeegetränken (Robusta) mit verschiedenen Zusätzen. Die addierten Peakflächen der Probanden wurden für jeden Aromastoff beim schwarzen Getränk gleich 100 % gesetzt. Die Trendlinie zeigt die Abnahme der Konzentration an.

4.6 Sensorische Untersuchungen

4.6.1 Ergebnisse der Dreiecksprüfungen

Die Ergebnisse der Dreiecksprüfungen (s. Tabelle 17) zeigten, daß jeder Teilnehmer des Sensorikpanels in jeder Prüfung die Einzelprobe geruchlich richtig erkannte.

Die Ergebnisse der geschmacklichen Bevorzugung waren dagegen nicht eindeutig. Nur bei vier Probendreiecken gab es eine signifikante Bevorzugung. Dies betraf insbesondere das MMP, welches von den Prüfern als süßlich, muffig, und malzig beschrieben wurde.

Tabelle 17: Statistische Auswertung: Einseitiger Test – richtig erkannt / falsch erkannt
Zweiseitiger Test - Bevorzugung

Einzelprobe	Doppelprobe	Einzelprobe erkannt		Bevorzugung			
		Anzahl	Signi.	Einzelprobe		Doppelprobe	
				Anzahl	Signi.	Anzahl	Signi.
UHT 3,5 %	KM 0,1 %	20	***	14	---	6	---
UHT 0,3 %	UHT 3,5 %	20	***	5	---	15	*
SS 30 %	KS 10 %	20	***	15	*	5	---
KS 10 %	KM 10 %	20	***	8	---	12	---
KW 34 %	SS 30 %	20	***	4	---	16	*
MMP 1 %	KW 34 %	20	***	1	---	19	***
KM 10 %	MMP 1 %	20	***	19	***	1	---
KM 0,1 %	UHT 0,3 %	20	***	12	---	8	---

- *) signifikant $\alpha = 0,05$ entspr. 95 % statistische Sicherheit
- **) hoch signifikant $\alpha = 0,01$ entspr. 99 % statistische Sicherheit
- ***) sehr hoch signifikant $\alpha = 0,001$ entspr. 99,9 % statistische Sicherheit
-) nicht signifikant

4.6.2 Ergebnisse der Intensitätsprüfungen Geruch

Die Ergebnisse der Intensitätsprüfung (Einzelwerte und Standardabweichungen s. Anhang 7.3.3.4) zeigten für jeden Zusatz ein charakteristisches Geruchs- bzw. Geschmacksprofil. Abbildung 34 stellt exemplarisch das Geruchsprofil von schwarzem Kaffee und Kaffee mit Kaffeesahne dar. Die geruchlichen Beschreibungen ähneln den vorangegangenen Aromaprofilen, wobei teilweise sehr spezifische Geruchsbeschreibungen durch allgemeinere ersetzt werden mußten. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Aromaprofils nach

dem Zusatz von KS: Kaffeespezifische Beschreibungen wurden sehr stark reduziert: z.B. „röstig“ von der Intensitätsstufe 4,5 auf unter 3,0. Im Gegenzug nahmen milchtypische Beschreibungen zu: z.B. „sahnig“, „milchig“ und „Butter“ zu. Diesen Attributen wurde vom Panel die Intensität „sehr gut erkennbar“ zugeordnet.

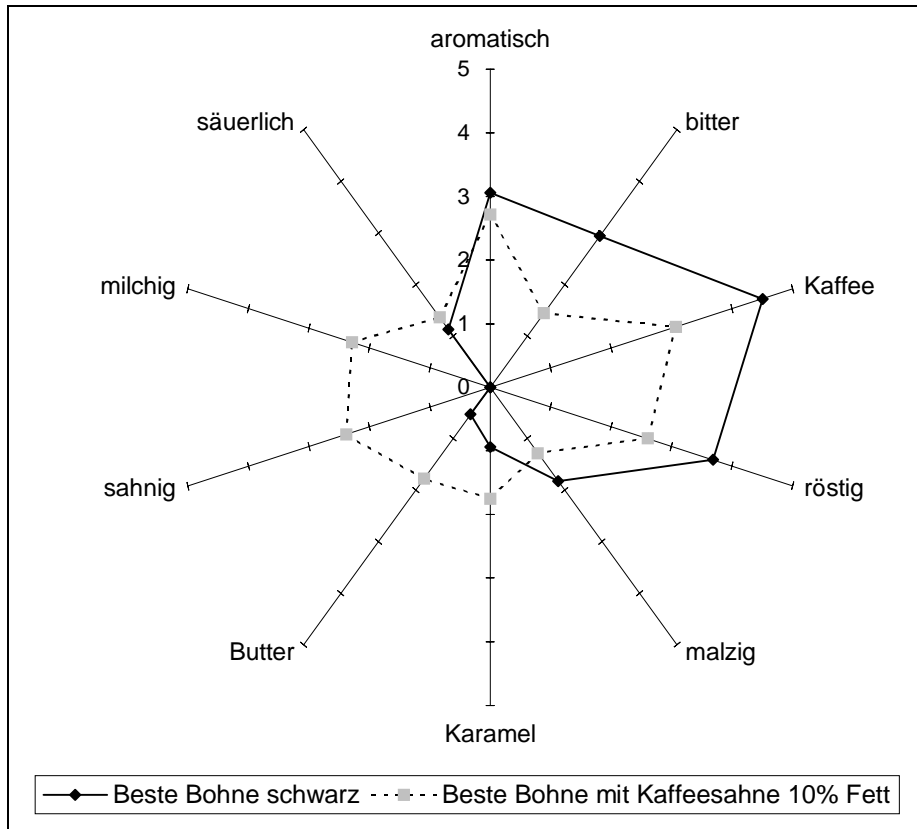


Abbildung 34: Intensitätsprüfung Geruch: Aromaprofil eines schwarzen Getränkes und einem Getränk mit Kaffeesahne (Intensitäten von 0: nicht erkennbar bis 5: dominierend).

Wie auch schon bei den Untersuchungen mittels GC/O unterschieden sich die Aromaprofile von fettarmen und fettreichen Zusätzen stark (s. Abbildung 35): Kaffeespezifische Merkmale wurden von SS (30 % Fett) stärker in ihrer Intensität reduziert als durch UHT-Milch (0,3 % Fett). Dafür erhöhten sich die Intensitäten von zusatzspezifischen Merkmalen stärker durch den Zusatz von SS.

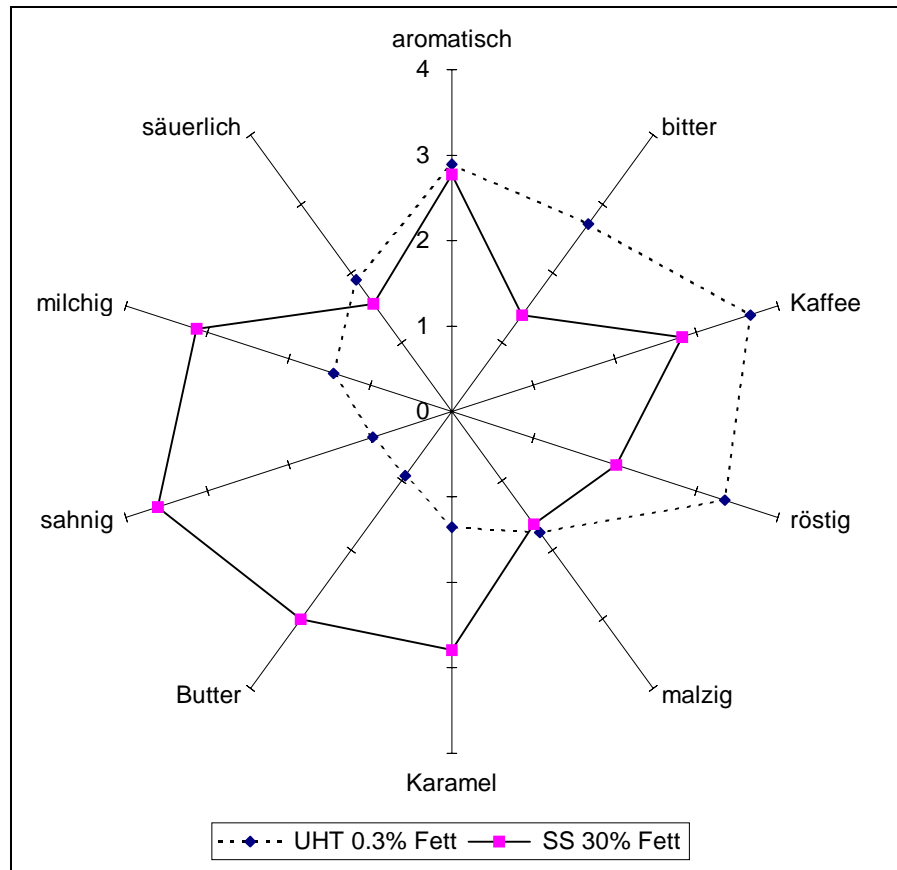


Abbildung 35: Intensitätsprüfung Geruch: Aromaprofil von einem Getränk mit UHT-Milch (0,3 % Fett) und einem Getränk mit Schlagsahne (Intensitäten von 0: nicht erkennbar bis 5: dominierend).

Abschließend stellt ein Balkendiagramm (Abbildung 36) die Zusammenfassung der Intensitätsprüfungen Geruch für die verschiedenen Kaffeegetränke dar. Dabei wurden hier nur die kaffeespezifischen Beschreibungen, also „aromatisch“, „bitter“, „kaffee“, „röstig“ und „malzig“ berücksichtigt.

Wie bei den gaschromatographischen Untersuchungen zeigten auch hier die Produkte mit einem höheren Fettgehalt und/oder Proteingehalt eine stärkere Reduzierung der Intensität. Besonders deutlich ist dies bei den Zusätzen MMP (1 % Fett, 24 % Protein), SS (30 % Fett) und KW (34 % Fett) zu erkennen. Produkte mit einem niedrigen Fettgehalt (KM 0.1 % Fett bzw. UHT-Milch 0.3 % Fett) zeigten hingegen für die ausgewählten Attribute nur eine geringe Reduzierung der Intensität.

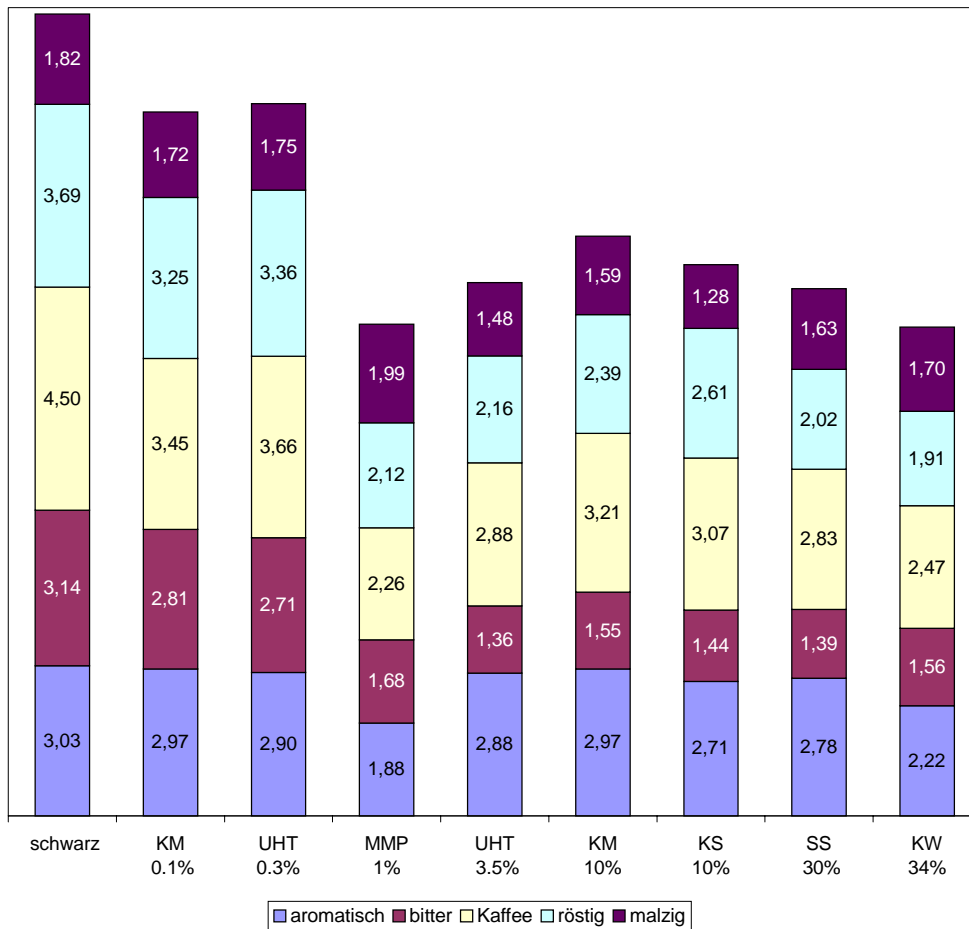


Abbildung 36: Balkendiagramm für die kaffeespezifischen Attribute der Intensitätsprüfung Geruch (Intensitäten von 0: nicht erkennbar bis 5: dominierend).

4.6.3 Ergebnisse der Intensitätsprüfungen Geschmack

Der Geschmackssinn stellt eine Kombination aus der gustatorischen Wahrnehmung der vier Grundgeschmacksarten, salzig, sauer, süß, bitter, und der retronasalen geruchlichen Wahrnehmung dar (s. auch Abb. 1, Kap. 1.2). Somit ist es möglich mit der Intensitätsprüfung Geschmack die Auswirkungen von Zusätzen auf die retronasale Wahrnehmung der Aromastoffe zu untersuchen. Wie zu erwarten war, wurden kaffeespezifische Merkmale durch die Zusätze in ihrer Intensität reduziert. Dabei wies jedes Getränk mit Zusatz ein charakteristisches Geschmacksprofil auf. Wie in Abbildung 37 zu erkennen ist wurden kaffeespezifische Merkmale durch den Zusatz von KS um maximal eine Intensitätsstufe reduziert. Die Intensität der milchspezifischen Attribute (s. Abbildung 38) korrelierte, bis auf die Zusätze KM (0,1 % Fett) und UHT-Milch (3,5 % Fett), mit den Fettgehalt. Produkte mit hohem Fettgehalt wiesen auch die höchsten Intensitäten für die milchspezifischen Merkmale auf.

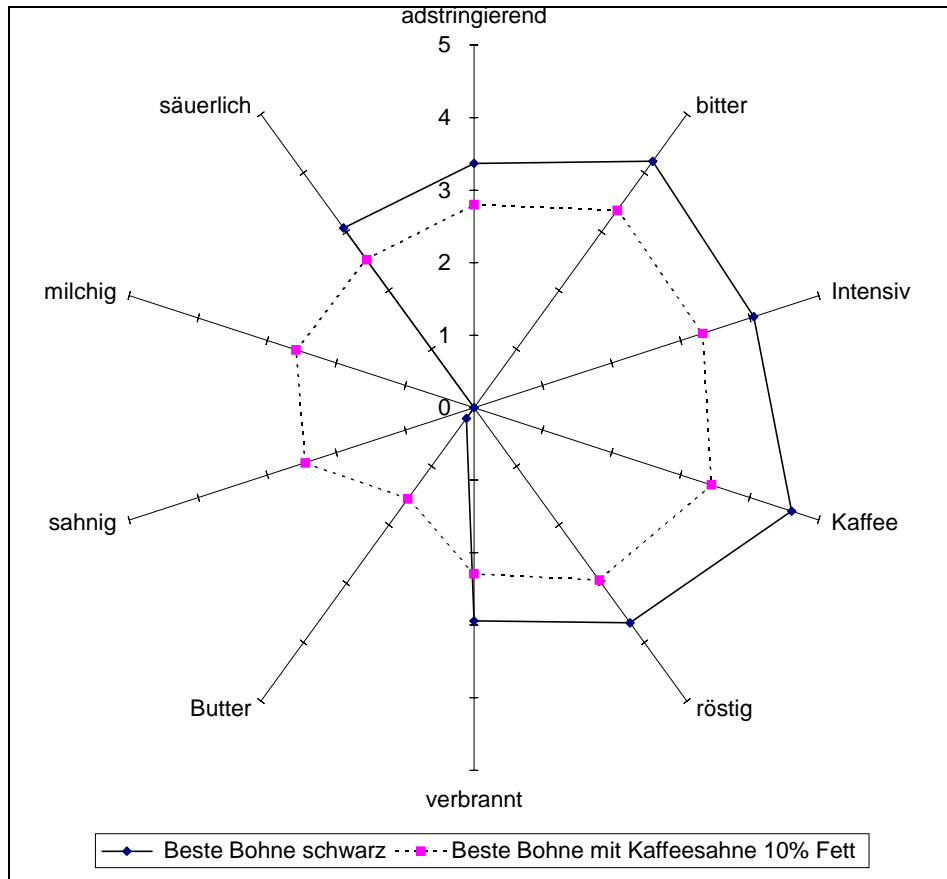


Abbildung 37: Intensitätsprüfung Geschmack: Aromaprofil eines schwarzen Getränkes und eines Getränkes mit Kaffeesahne Geschmack (Intensitäten von 0: nicht erkennbar bis 5: dominierend).

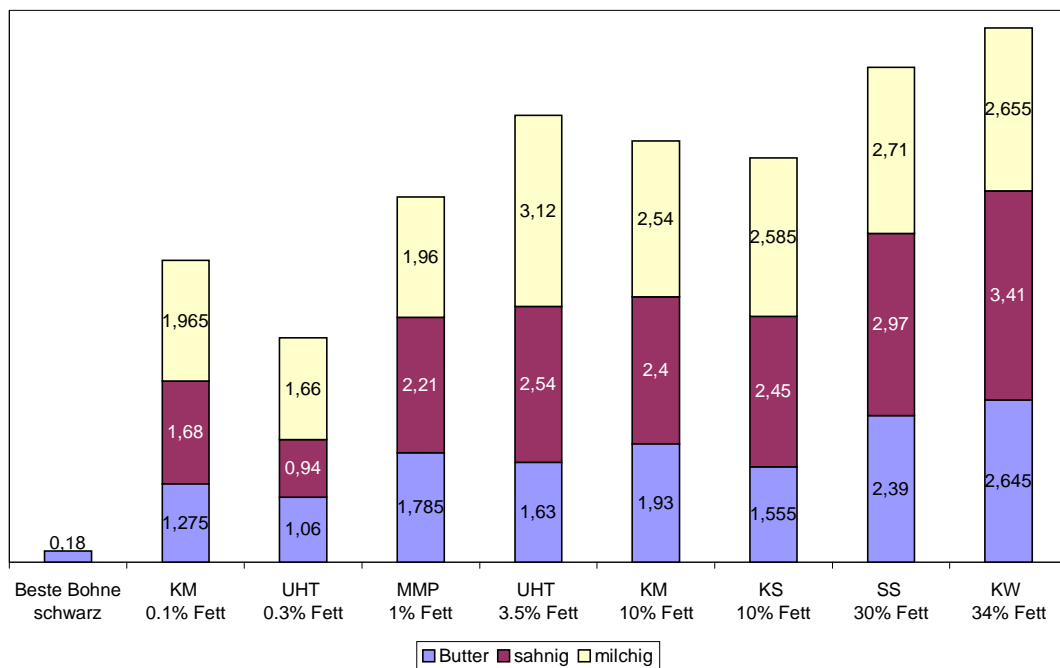


Abbildung 38: Balkendiagramm für die milchspezifischen Attribute der Intensitätsprüfung Geschmack (Intensitäten von 0: nicht erkennbar bis 5: dominierend).

4.6.4 Ergebnisse Zuckerzusatz

Im ersten Teil der Untersuchungen wurde eine Dreiecksprüfung (DIN ISO 4120, 1995) durchgeführt. Für das schwarze Kaffeegetränk mit bzw. ohne Zuckerzusatz konnte geruchlich kein signifikanter Unterschied erkannt werden. Dagegen wurde ein sehr hoher signifikanter Unterschied zwischen den Prüfmustern mit Zusatz von KS festgestellt (s. Tabelle 18).

*Tabelle 18: Statistische Auswertung Dreiecksprüfung:
Einseitiger Test – richtig erkannt / falsch erkannt*

Probe ^{a)}	Probe ^{a)}	Zuckerprobe erkannt		Zuckerprobe nicht erkannt	
		Anzahl	Signi.	Anzahl	Signi.
mit Zucker	Ohne Zucker	6	---	14	---
mit KS 10%	mit KS 10% + Zucker	22	***	4	---

a) Proben mit Zuckerzusatz wurden in mehreren Versuchsreihen sowohl als Einzel- auch als Doppelprobe untersucht

***) sehr hoch signifikant $\alpha = 0,001$ entspr. 99,9 % statistischer Sicherheit

---) nicht signifikant

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde eine Intensitätsprüfung Geruch (DIN 10966, 1997) durchgeführt. Abbildung 39 stellt das Geruchsprofil von Kaffee mit KS und gesüßtem Kaffee mit KS dar. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Aromaprofils durch den Zusatz von Zucker: Bis auf die Geruchsbeschreibung „Karamel“ (Zunahme der Intensität ca. 20 %) wurden die Intensitäten der anderen Attribute durch den Zuckerzusatz reduziert. Dabei war die Abnahme der Intensität bei den Attributen „bitter“ bzw. „säuerlich“ am stärksten (ca. 30 % bzw. ca. 55 %). Insbesondere diese Abnahmen ermöglichten es dem Panel die Getränke geruchlich zu unterscheiden.

Gaschromatographische Untersuchungen mittels GC/O und GC/MS konnten diese sensorischen Untersuchungen nicht bestätigen. Dies ist auf die lange Equilibrierungszeit und/oder Purgedauer des Getränkes während der Aufarbeitung zurückzuführen. Innerhalb dieses langen Zeitraums wurde der Einfluß der Saccharose offensichtlich nivelliert.

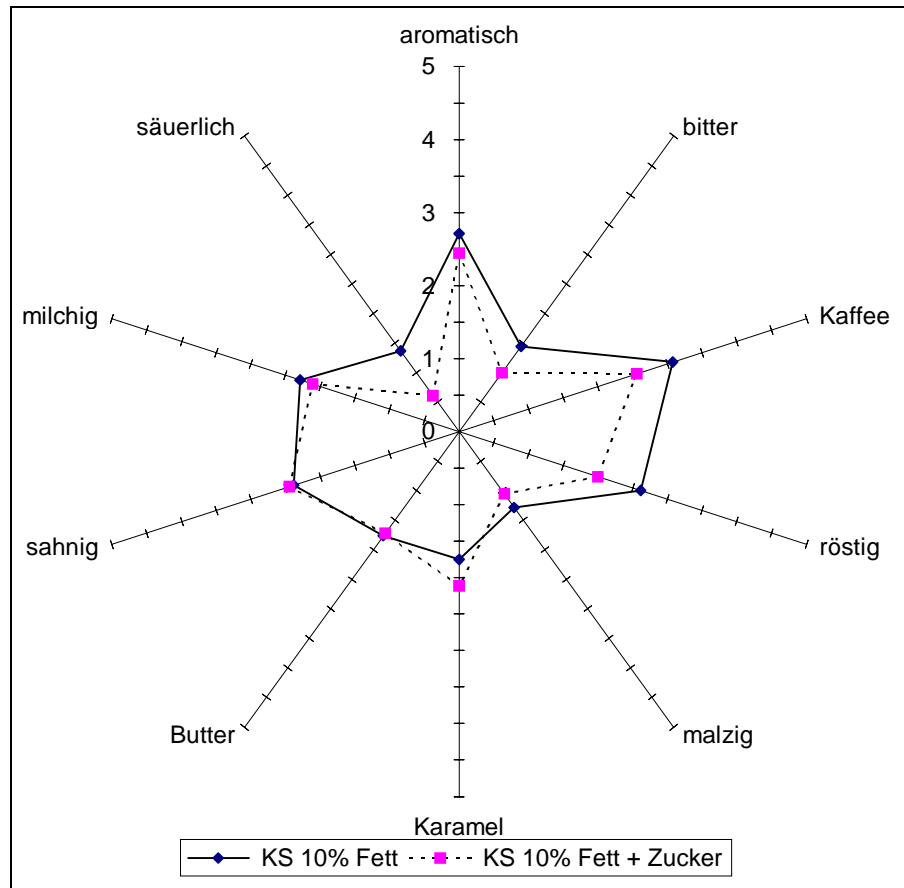


Abbildung 39: Intensitätsprüfung Geruch: Aromaprofil von einem Getränk mit KS und einem Getränk mit KS und Saccharose (Intensitäten von 0: nicht erkennbar bis 5: dominierend).

5. Diskussion

5.1 Methodenentwicklung

Aufgrund der geringen Aromastoffkonzentrationen, die mit Hilfe bisheriger Headspace-Techniken erhalten werden konnten, erfolgte die Extraktion der Aromastoffe in der Vergangenheit weitgehend über Vakuumdestillation oder simultane Destillation und Extraktion. Diese Verfahren erlauben, durch die vollständige Extraktion der flüchtigen Verbindungen, keine Aussagen über die gegenseitige Beeinflussung oder die Wechselwirkung dieser mit der Lebensmittelmatrix. Weiterhin werden durch den Einsatz von Lösungsmitteln sehr leichtflüchtige Verbindungen nicht erfaßt bzw. maskiert (GROSCH, 1996).

Eine sensorische Beurteilung (CHARM, AEVA) dieser Extrakte nach vorangegangener gaschromatographischer Trennung kann daher nur als Screening-Verfahren für die „character impact compounds“ dienen. Eine Aussage über retardierende Effekte von Zusätzen des Kaffeegetränkes ist somit nicht möglich. Auch eine daran anschließende Bestimmung der Aromawerte leistet keine realistische Darstellung des tatsächlich wahrgenommenen Aromas, da diese Werte nicht im komplexen Lebensmittel, sondern in der für das Lebensmittel typischen Matrix (Wasser, Öl etc.) bestimmt werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen mußte somit eine Methode entwickelt werden, die

- den Zustand des Kaffeegetränkes, wie ihn der Konsument geruchlich wahrnimmt, möglichst realistisch darstellt.
- eine genügend hohe Ausbeute an Aromastoffen liefert, so daß auftretende retardierende Effekte der Zusätze auf die Aromastoffe des Kaffeegetränkes aufgezeigt werden können.

Die Nutzung von Headspace-Techniken erlaubt die größtmögliche Annäherung an das wirkliche Aromaprofil eines Lebensmittels (SHIMODA und SHIBAMOTO, 1990; TAYLOR, 1996). Daher wurden für diese Untersuchungen verschiedene Headspace-Techniken entwickelt bzw. genutzt.

Headspaceuntersuchungen, die die Quantifizierung von Aromastoffen ermöglichen sind auf Modellösungen bzw. auf einfache Lebensmittelmatrices mit wenigen Aromastoffen beschränkt (BUTTERY et al., 1988; OTT et al. 1999).

Ferner sind Aromastoffkonzentrationen für einen bestimmten Dampfraum im Rahmen dieser Arbeit wenig aussagekräftig.

Im Rahmen der Methodenentwicklung mußte außerdem berücksichtigt werden, daß die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen sich meist auf Kaffeepulver, welches vom Verbraucher nicht direkt konsumiert werden kann, bezogen. Durch die Herstellung des Kaffeegetränkes wird die Konzentration der einzelnen Aromastoffe unterschiedlich stark herabgesetzt. Insgesamt weist das Kaffeegetränk damit eine deutlich geringere Aromastoffkonzentration auf.

5.1.1 Externe DHS

Zur Bestimmung von Aromastoffen wurde häufig die Methode der DHS verwendet (z.B. VALLEJO-CORDOBA UND NAKAI, 1993; SUCAN UND RUSSELL, 1997). Thermodynamisch betrachtet kommt es bei dieser Methode aufgrund des kontinuierlichen Spülgasstroms niemals zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase. Damit werden die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Aromastoffe durch einen dynamischen Prozeß bestimmt (CHARENTREAU et al, 1995). Auch in der menschlichen Mundhöhle kommt es beim Verzehr von Lebensmitteln nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung (BAKKER et al., 1994; LELAND, 1997). Bezüglich des Dampfraumgleichgewichtes kann, da auch eine Kaffeetasse kein geschlossenes System darstellt, diese Methode als Annäherung an die Situation vor, während und nach dem Kaffeegenuß dienen. Begünstigt wurde diese Annäherung durch das verfügbare Volumen des Purgegefäßes, das in seiner Dimensionierung einer menschlichen Mundhöhle entsprach. Da die Aromastofffreisetzung in der Mundhöhle temperaturabhängig ist, wurde hier, wie auch bei den weiteren Methoden, der Temperaturverlauf während der Aufarbeitungen verfolgt (s. Anhang 7.7.1). Die durchschnittliche Temperatur entsprach der in der Mundhöhle während des Kaffeegenusses.

Abhängig vom Gasfluß des Spülgases werden Verbindungen mit einem sehr hohen Dampfdruck, gegenüber Verbindungen mit einem niedrigeren Dampfdruck, verstärkt angereichert. Damit haben Purge-Parameter Einfluß auf das Untersuchungsergebnis:

Ein erhöhter Purgeflow bzw. eine erhöhte Purgedauer haben zur Folge, daß ein stärkeres Nachdiffundieren von flüchtigen Verbindungen die retardierenden Effekte der Zusätze nivelliert. Somit stellen die gewählten Purge-Parameter einen Kompromiß aus Aromastoffausbeute, Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der Darlegung retardierender Effekte dar.

Häufig wird in der Literatur beschrieben (z.B. SUCAN und RUSSELL, 1997; HOLSCHER, 1991), daß ein zu hoher Purgeflow (>20 mL/min) leicht- und mittelflüchtige Verbindungen vom Tenax TA[®] desorbiert. Um dies zu überprüfen wurden zwei Tenax-Röhrchen hintereinander geschaltet. Durch das zweite Tenax-Röhrchen könnten die Verbindungen adsorbiert werden, die beim ersten eventuell durchgebrochen wären. Die Meßergebnisse zeigten, daß keine Aromastoffe während des Purgevorganges desorbiert wurden. Allerdings beeinflussen die Tenax-Röhrchen durch ihre Packungsdichte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachhaltig. Um diesen Fehler so klein wie möglich zu halten, wurden nur Tenax-Röhrchen mit vergleichbaren Durchflußraten ($\pm 5\%$) eingesetzt.

5.1.2 Externe SHS

Charakteristisch für die SHS ist das durch eine Equilibrierungszeit erreichte Dampf-raumgleichgewicht. Dies bedeutet, daß ein Nachdiffundieren von Aromastoffen in die Gasphase nicht möglich ist. Bisher konnten mit der SHS erforderliche Nachweisgrenzen für zahlreiche Aromastoffe im Kaffee nicht erreicht werden. Für die SHS mußte daher ein ausreichend großes Dampfraumvolumen geschaffen werden. In dieser Arbeit wurden dazu zwei unterschiedliche, vom Injektionssystem unabhängige Ansätze angewendet:

- Einmaliges Austreiben des Dampfraumes durch eine gesättigte Salzlösung (externe SHS).
- Kontinuierliches Spülen des Dampfraums mit Stickstoff (externe SHS II).

Die Verwendung einer Salzlösung, die als Stempel zum Anheben des Kaffeegetränkes dient, weist neben der „Tenaxproblematik“ (s.o.) zwei weitere Fehlermöglichkeiten auf:

An der Grenzfläche zwischen Kaffeegetränk und Salzlösung treten Wechselwirkungen auf. Diese könnten einen Aussalzeffekt (HACHENBERG und BERINGER, 1996) und damit eine erhöhte Freisetzung der flüchtigen Verbindungen bewirken. Außerdem hat die Volumenkontraktion (Veränderung der Partialdrücke der einzelnen Aromastoffe) eine hemmende Wirkung auf die Aromafreisetzung.

Da ein Vergleich der Aromaprofile externe DHS – externe SHS keine starken Abweichungen aufzeigte, ist eine Einstufung dieser Fehlerquellen nicht möglich und für die Praxis nicht relevant.

Entscheidend für die Weiterentwicklung der SHS war hingegen der hohe Chemikalienverbrauch und die aufwendige Durchführung dieser Methode. Mittels eines großen, zweiteiligen Glasgefäßes war es möglich einen für die Untersuchungen ausreichenden Gasraum zu erhalten. Diese Aufarbeitungsmethode lieferte reproduzierbare Ergebnisse bei einem relativ kurzen, unkomplizierten Arbeitsaufwand.

Der Dampfraum wies nach dem Spülvorgang mit Stickstoff nur noch geringe Konzentrationen an Aromastoffen auf, die das Ergebnis der Untersuchungen aber nicht beeinflussten. Dabei könnte es sich um stark polare Verbindungen (u.a. Schwefelverbindungen, flüchtige Säuren und Phenole) handeln, die durch Adsorption an den Glaswänden während der Aufarbeitung verblieben sind (BUTTERY et al., 1988).

Eine Silylierung zur Verhinderung dieses Effektes (SEMMEYROCH UND GROSCH, 1995) war aufgrund der hohen Wasserdampfkonzentration nicht möglich. Der Effekt war aber vernachlässigbar, da die identifizierten Aromastoffe nach der Aufarbeitung durch externe DHS bzw. externe SHS II, trotz unterschiedlicher Dimensionierung der Glasflächen, identisch waren. Zahlreiche Schwefelverbindungen wiesen bereits unterhalb jeglicher instrumenteller Nachweisgrenzen dieser Aufarbeitungen, durch ihre geruchliche Wahrnehmung, eine hohe Aromapotenz auf. Dieses Ergebnis wurde durch Untersuchungen von MAYER und GROSCH (1999) bestätigt, die bei Gasraumuntersuchungen von Kaffeepulver weder 3-Mercapto-3-methyl-butylformiat noch 3-Methyl-2-buten-1-thiol oder 2-Methyl-3-furanthiol nachweisen konnten.

5.1.3 Identifizierung der Aromastoffe

Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte nach gaschromatographischer Trennung an unterschiedlich polaren Kapillarsäulen mittels Referenzsubstanzen. Hierfür wurden die Aromaqualitäten, Retentionszeiten, RI-Werte und Massenspektren berücksichtigt. Aufgrund der höheren Ausbeuten an Aromastoffen konnten im Unterschied zu den in der Literatur beschriebenen Headspaceuntersuchungen (SHIMODA und SHIBAMOTO, 1990; HOLSCHEER und STEINHART, 1991; SEMMELROCH und GROSCH, 1995; KIM et al., 1995; POLLIEN et al., 1997) eine wesentlich größere Anzahl aromarelevanter Verbindungen im Dampfraum des Kaffeegetränkes identifiziert werden. Die Anzahl identifizierter Verbindungen ist daher mit einer konventionellen Vakuumdestillation oder einer simultanen Destillation / Extraktion vergleichbar. Damit konnten bis auf die im Folgenden aufgeführten Ausnahmen alle wichtigen „character impact compounds“ des Kaffeegetränkes identifiziert werden.

Die Furanone, z.B. Sotolon, Abhexon und Furaneol, besitzen hohe FD-Faktoren im Kaffeegetränk (s. Tabelle 2, Kapitel 1.3). Bei den oben zitierten Untersuchungen konnte kein einziges Furanon nachgewiesen werden und auch in dieser Arbeit konnten außer Abhexon keine weiteren Furanone erfaßt werden. Dies ist zum einen auf den schwerflüchtigen Charakter dieser Gruppe und die damit geringe Konzentration der Furanone in der Dampfphase zurückzuführen. Zum anderen besteht die Möglichkeit der Zersetzung während der Thermodesorption (SEMMELROCH 1995). Furaneol ist schon bei Raumtemperatur empfindlich gegen Sauerstoff (SHU et al., 1985). Beim Erhitzen von Furaneollösungen (160°C, 30 min) entstehen eine Reihe primärer und sekundärer Zerfallsprodukte und bei Anwesenheit von Cystein verschiedene Thiophene (SHU et al., 1986). Ein ähnlich reaktives Verhalten der anderen Furanone wäre denkbar und würde teilweise ihre Nichtnachweisbarkeit bei diesen Untersuchungen erklären.

Die Identifizierung von Schwefelverbindungen ist aufgrund ihrer geringen Konzentration generell erschwert (HOLSCHEER und STEINHART, 1991). Zusätzlich besteht auch bei dieser Verbindungsklasse die Möglichkeit der thermischen Zersetzung und die bereits beschriebene Fähigkeit der Adsorption an Glaswände. Trotz dieser analytischen Schwierigkeiten konnten die meisten der in der Literatur beschriebenen Schwefelverbindungen (s. Tabelle 2, Kapitel 1.3) identifiziert werden.

5.1.4 Modifizierte CHARM-Analyse

Für die sensorische Bewertung der Aromazusammensetzung wurde die CHARM-Analyse (ACREE et al. 1984) genutzt. Da mittels externer DHS bzw. externer SHS der Dampfraum oberhalb des Getränkes gesammelt wurde, war die Verwendung mehrerer Verdünnungsstufen eines Aromaextraktes nicht möglich

Die CHARM-Analyse ist durch die Kombination der instrumentellen Analytik mit sensorischen Methoden stärker mit zufälligen Fehlern behaftet:

- Nur wenige Menschen verfügen über einen perfekten Geruchssinn (AMOOORE, 1986); dies bedeutet unterschiedliche Geruchswahrnehmungen und individuelle Schwellenwerte.
- Die Empfindlichkeit des Prüfers ist abhängig von der Tageszeit und der körperlichen Kondition (ABBOTT et al., 1993b).
- Diskontinuierliches Atmen, das olfaktometrische Grundrauschen oder eine kurze Unaufmerksamkeit bzw. die abnehmende Konzentrationfähigkeit, durch häufiges oder längeres Abriechen am SP, beeinflusst die Wahrnehmung der Prüfer (POLLIEN et al., 1997b).
- Durch die Modifizierung der CHARM-Analyse (Verzicht auf Verdünnungsstufen) ist eine Über- bzw. Unterbewertung der einzelnen Geruchseindrücke möglich, einzelne Geruchsintensitäten bleiben unberücksichtigt.

Eine weitere Fehlerquelle ist durch die GC bedingt: Die Peaksymmetrie verändert sich mit zunehmender Lauflänge. D.h. das symmetrische Elutionsprofil einer schwererflüchtigen Verbindung wird in die Länge gezogen. Damit wird die Wahrnehmung des Geruchseindruckes, abhängig vom individuellen Schwellenwert jedes Prüfers, in die Länge gezogen. Dies kann zu einer höheren Abweichung der Einzelwerte und einer Überbewertung einzelner, schwererflüchtiger Aromastoffe im Aromaprofil führen. Eine Reduzierung dieser Fehlerquellen wurde durch eine große Anzahl an Prüfern, deren Schulung, und Verständigung auf ein gemeinsames Vokabular erreicht.

Bei der Auswahl der Deskriptoren wurde sowohl auf Übersichtlichkeit, als auch die korrekte Zuordnung der Geruchseindrücke geachtet. Daher stellen die Deskriptoren keine Verbindungsklassen, sondern sensorische Beschreibungen des Aromas dar. Diese Vorgehensweise erlaubt es, alle Geruchseindrücke, auch die nicht identifizierten, in die Untersuchungen einzubeziehen. Zusätzlich ist durch diese Auswahl der Deskriptoren ein Vergleich mit den sensorischen Ergebnissen dieser Arbeit möglich.

Die modifizierte CHARM-Analyse weist Defizite hinsichtlich der Bewertung der sensorischen Relevanz der Aromastoffe auf. Da nur die Geruchsdauer, nicht aber die Intensität der Gerüche bewertet werden kann, besteht die Möglichkeit, daß der Einfluß einzelner Aromastoffe unter- oder überbewertet wird. Diese Überlegung hat im Rahmen dieser Arbeit für die meisten Aromastoffe keine praktische Bedeutung.

Beim OSME-Verfahren (MIRANDA-LOPEZ, 1992; DA SILVA et al.; 1994, OSME: griech. für Geruch) oder der Finger-Span-Methode (ETIÉVANT et al., 1999) werden dagegen gleichzeitig neben Geruch und Dauer auch die Intensität der Geruchswahrnehmung festgehalten. Dies setzt voraus, daß die Prüfer in der Lage sind, neben Beginn und Ende der Geruchswahrnehmung und der Geruchsbeschreibung, auch die Intensität der einzelnen Gerüche abschätzen und festhalten zu können. Das OSME-Verfahren führte bei Modelluntersuchungen zu guten Ergebnissen, zeigte aber bei realen Lebensmitteln große individuelle Unterschiede auf (POLLIEN et al., 1997b).

Außerdem ist zu beachten, daß zwischen der Konzentration eines Aromastoffes und seiner sensorischen Wahrnehmung keine lineare Korrelation (ABBOTT et al, 1993b) besteht. Aufgrund der zahlreichen und teilweise schnell aufeinanderfolgenden Geruchseindrücke beim Kaffeearoma ist es fraglich, ob die Prüfer in der Kürze der Zeit eine exakte Beurteilung der sensorischen Relevanz der Aromastoffe abgeben könnten.

Für die Untersuchung der retardierenden Einflüsse lieferte die modifizierte CHARM-Analyse, mit drei geschulten Prüfern, trotz der aufgeführten Fehlermöglichkeiten gute Ergebnisse.

5.1.5 Reproduzierbarkeit der Methoden

Die Verwendung eines internen Standards in der GC dient zur Quantifizierung und/oder Bestimmung der Wiederfindungsraten bzw. um Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Methode treffen zu können. Diese Verbindung sollte dem Probenmaterial vor der Aufarbeitung zugesetzt werden, und in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften den zu quantifizierenden Substanzen ähnlich sein. HOLSCHER und STEINHART (1991) und KIM et al. (1995) setzten Tetrahydrofuran für ihre Headspaceanalytik ein, während SHIMODA und SHIBAMOTO (1990) Heptan-3-ol verwendeten. Für die Quantifizierung der Aromastoffe im Röstkaffee wurden mit stabilen Isotopen markierte analoge Verbindungen eingesetzt (SEMMELOCH und GROSCH, 1996; CZERNY et al., 1999).

Dies würde für die durchgeführten Untersuchungen bedeuten, daß aufgrund der zahlreichen identifizierten Aromastoffe weit über 30 verschiedene Standardsubstanzen für jede Einzeluntersuchung eingesetzt werden müßten. Diese Standardsubstanzen würden sowohl durch ihre synergistischen und antagonistischen Effekte auf die Aromastoffe, als auch durch ihre Wechselwirkungen mit den anderen Inhaltsstoffen Aussagen über die Aromafreisetzung stark verfälschen. Daher wurde der interne Standard nur zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Headspace-Methoden eingesetzt. 1-Hexanol, eine mittelflüchtige Verbindung, wurde gewählt, um eine Beeinflussung der leichtflüchtigen Fraktion bzw. eine höhere Konzentrationen beim Einsatz schwerflüchtiger Standardsubstanzen zu vermeiden

Die SW der Geruchsdauer bei der modifizierten CHARM-Analyse lagen zwischen 5 % und 15 % für die meisten Aromastoffe. Da Ergebnissen aus Headspaceuntersuchungen generell SW bis zu 20 % zugrunde liegen können (HACHENBERG und BERINGER, 1996) sind diese Ergebnisse als sehr gut einzustufen. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist bei dieser Untersuchungsmethode auch vom reibungslosen Ablauf der Aufarbeitung (Mahlen und Brühen) abhängig:

Aus frisch vermahlenem Kaffeepulver dampfen innerhalb kürzester Zeit bestimmte Mengen der für das Kaffeegetränk extrahierbaren Aromastoffe ab. Diese prozentuale Differenz zwischen frisch gemahlenem und 15 Minuten altem Kaffeepulver kann, je nach Flüchtigkeit des Aromastoffes, zwischen 1 % und 22 % Prozent betragen (MAYER und GROSCH, 1999).

5.2 Einflüsse auf die Aromafreisetzung beim Röstkaffee

Die Untersuchungen zeigten die Einflüsse der Zusätze, sowohl auf das Aromaprofil, als auch auf die Konzentration einzelner Aromastoffe des Kaffeegetränkes. Diese Einflüsse wurden durch die Wechselwirkungen der Inhaltsstoffe der Zusätze mit den Aromastoffen des Kaffees hervorgerufen. Eine Beeinflussung durch die unterschiedliche Viskosität der Kaffeegetränke (ROBERTS et al., 1996) konnte durch die Messung der Oberflächenspannung (s. Anhang 7.7.1) ausgeschlossen werden.

Die Zusätze selber unterscheiden sich in ihrer Herstellung, z.B. in der thermischen Behandlung, die Veränderungen bei einer Reihe von Inhaltsstoffen zur Folge hat (Denaturierung von Proteinen, Maillard-Reaktion – Bildung neuer Aromastoffe) (IMHOF und BOSSET, 1994; CONTARINI et al., 1997).

Die Zuordnung der Konzentrationsänderungen im Dampfraum des Kaffeegetränkes können nur selten einem einzelnen Effekt zugeordnet werden (s. auch Kapitel 1.6). Im Folgenden werden exemplarisch Erklärungsansätze für einige Ergebnisse diskutiert.

Lipide

Lipide wirken als Lösungsmittel für lipophile Aromastoffe (LELAND, 1997). Die meisten „character impact compounds“ des Kaffeearomas sind hydrophob und lösen sich infolgedessen in dem Kaffeegetränk, das aus einer Wassermatrix besteht, schlecht. Dementsprechend ist ihr Dampfdruck relativ hoch und die Verteilung zwischen Wasser und Luft zugunsten der Luft verschoben. Die Retardierung der Aromastoffe erfolgte gemäß dieser Vorhersage in der Reihenfolge geringer Fettgehalt < mittlerer Fettgehalt < hoher Fettgehalt. Bei den Messungen mittels GC/MS reduzierte bereits der Zusatz von Produkten mit einem Fettgehalt $\leq 1\%$ die Headspacekonzentration von Aromastoffen. Diese Aussage konnte durch die erstellten Aromaprofile der Kaffeegetränke mit fettarmen Zusätzen nicht bestätigt werden. Diese Diskrepanz ist auf die nicht lineare Korrelation von Konzentration und sensorischer Wahrnehmung (DA SILVA, 1994) zurückzuführen. Erst die Aromaprofile von Kaffeegetränken mit Zusätzen mittleren bzw. hohen Fettgehalts stellten eine Korrelation zwischen Konzentration und sensorischer Wahrnehmung dar.

Da die Fettgehalte der einzelnen Zusätze deutliche Unterschiede aufwiesen, sind Effekte aufgrund der Emulsionsstruktur, welche ebenfalls, z.B. durch die Tröpfchengröße, die Aromafreisetzung beeinflussten (BAKKER et al., 1996b), zu vernachlässigen.

Bei der Betrachtung der Einzelsubstanzen lassen sich die leichtflüchtigen Aldehyde und Diketone nicht in dieses Schema einpassen. Diese hydrophilen Aromastoffe würden theoretisch durch eine Erhöhung des Fettgehaltes eine erhöhte Dampfraumkonzentration aufweisen. Die nachgewiesene Retardierung dieser Verbindungen ist also nicht auf den Fettgehalt der Zusätze zurückzuführen.

Proteine

Durch die Möglichkeit zu kovalenten und reversiblen Wasserstoffbrückenbindungen kommt es bei Anwesenheit von Proteinen zu einer Reduktion der Freisetzung von Aromastoffen (WIDDER und FISCHER, 1996; LELAND, 1997).

Die von VAN OSNABRUGGE (1989) beschriebene Bindung von Aldehyden an Proteine würde beispielsweise einen Erklärungsansatz für die Abnahme der Freisetzung von 2- und 3-MB bzw. Phenylacetaldehyd liefern. Dabei ist die Aromastoffbindung abhängig von

der Flüchtigkeit der Aromastoffe: Je flüchtiger eine Verbindung ist, desto größer ist die Bindungsrate dieser Verbindung (LE THANH et al., 1992). Da die Aldehyde nicht nur durch Proteine, sondern auch mit Lipiden in Wechselwirkung treten, ist eine eindeutige Zuordnung oder Gewichtung dieser Effekte nicht möglich. Auch die Auswirkung der von DUMONT und LAND (1986) beschriebenen Reaktion von 2,3-B mit Argininresten des Proteins können nicht beurteilt werden.

Im Fall des direkten Vergleichs zwischen KS (10% Fett) und KM (10% Fett) konnte aufgrund eines identischen Fettgehaltes zumindest die Beeinflussung der Aromafreisetzung auf die Herstellungsmethode oder den Protein- und Kohlenhydratgehalt zurückgeführt werden, da der Zusatz von KM (10%) eine starke Abnahme für die meisten Aromastoffe bewirkte.

Inwieweit die Art der Proteindenaturierung durch die verschiedenen Behandlungsmethoden die Bindungsrate beeinflusste (VAN OSNABRUGGE, 1989; O'NEILL, 1996), kann durch diese Ergebnisse nicht geklärt werden. Effekte dieser Art können aber nicht ausgeschlossen werden, da eine Wärmebehandlung von Proteinen zu einem Auffalten der Proteinstruktur und damit zu neuen Bindungsstellen führt (LUBBERS et al., 1998).

Die Proteine der verwendeten Zusätze könnten darüber hinaus eine Konformationsänderung durch den niedrigeren pH-Wert im Kaffeegetränk erfahren (pH-Werte s. Anhang 7.7.1). Eine solche Änderung der Proteinstruktur beeinflusst die Wechselwirkung zwischen Protein und Aromastoff (JOUENNE und CROUZET, 1996)

Für die KM (0,1 %) konnte eine Aromaretardierung durch die Art der Herstellungsmethode beobachtet werden: Die zuerst durchgeführten Untersuchungen zur Erstellung des Aromaprofils zeigten die zu erwartenden geringen Einflüsse der KM (0,1 %). Spätere Untersuchungen mittels GC/MS zeigten für einige Aromastoffe eine starke Retardierung. Dabei konnten bei gleichen Aromastoffen für verschiedene Kaffeesorten unterschiedliche Abnahmen beobachtet werden. Dies ist auf Effekte während der Lagerung der KM zurückzuführen: HOFFMANN et al. (1995) beschreiben dies als Änderung der Mikrostruktur durch die Bildung von Protein-Lipid Aggregaten während der Lagerung, welche durch einen zu hohen Druck während der Homogenisierung hervorgerufen werden. Bei Zusatzmengen von 10 g – 40 g dieses Produktes bewirkt die Sedimentation der Aggregate die unterschiedlichsten Konzentrationen an Lipiden und Proteinen für aufeinanderfolgende Untersuchungen.

Kohlenhydrate

Das Disaccharid Lactose (Milchzucker) besitzt adsorptive Eigenschaften (KINSELLA, 1990). Besonders deutlich ist diese retardierende Wirkung der Lactose bei Getränken mit MMP nachweisbar. MMP besitzt neben einem hohen Proteingehalt (24 %), einen niedrigen Fettgehalt (1 %), den höchsten Gehalt an Lactose (65,5 %). Der zu erwartende geringe Einfluß auf die Aromafreisetzung dieses fettarmen Produktes konnte daher nicht beobachtet werden. Weitere retardierende Einflüsse, die eindeutig mit dem Gehalt an Kohlenhydraten korrelierten, konnten nicht festgestellt werden.

5.3 Einflüsse auf die Aromafreisetzung beim löslichen Kaffee

In dieser Arbeit konnten mittels GC/O über 30 Geruchseindrücke wahrgenommen und mittels GC/MS, im Vergleich zu den Untersuchungen von SEMMELROCH und GROSCH (1995), weitere Aromastoffe des löslichen Kaffees identifiziert werden.

Im Gegensatz zum Röstkaffee enthält getrockneter löslicher Kaffee außerdem freie Kohlenhydrate. Diese werden vor allem in der zweiten Phase der Extraktion durch Hydrolyse von Matrixbestandteilen gebildet. Es sind im wesentlichen Mannane und Galaktane, deren Hydrolyse- bzw. Desorptionsphänomene für die Erhöhung des Extraktionsgrades bei der Produktion von löslichem Kaffee bestimmend sind (STEINHÄUSER, 1997). Auch diese Kohlenhydrate könnten Wechselwirkungen mit den Aromastoffen eingehen (GOUBET et al., 1998).

Die bisher einzige Untersuchung des Einflusses von Milchprodukten auf die Aromafreisetzung bei löslichem Kaffee (KIM et al., 1995) wurde mit einer SHS durchgeführt. Dabei wurde die Kaffee-Milchlösung für eine maximale Aromastoffausbeute 30 min unter Rühren bei 80°C in einem geschlossenen Gefäß equilibriert. Das so produzierte Dampfraumgleichgewicht spiegelte aber in keiner Weise die tatsächliche Situation wider. Anschließend wurden 5 mL Dampfraum mittels GC/FID untersucht. Damit beschränkte sich die Untersuchung auf die Aromastoffe deren Konzentration für die Detektionsgrenze des verwendeten FID ausreichend war. Weiterhin wurden wichtige detektierbare Aromastoffe (z.B. Pyrazine, d.h. röstige Geruchsnoten) nicht analysiert. Eine sensorische Untersuchung zur Überprüfung der Ergebnisse wurde ebenfalls nicht durchgeführt.

Obwohl diese Untersuchung die retardierenden Effekte von Milchzusätzen für einige leichtflüchtige Aromastoffe des Kaffeegetränkes aufzeigte, kann sie damit nicht zur Diskussion der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse dienen.

Es konnten genauso wie beim Röstkaffee Veränderungen der Aromastoffkonzentration in der Dampfphase des löslichen Kaffeegetränkes nachgewiesen werden. Wiederum konnten diese Konzentrationsänderungen nur selten einem einzelnen Effekt zugeordnet werden (s. auch Kapitel 1.6). Ein direkter Vergleich mit Röstkaffee ist aufgrund der unterschiedlichen Matrices und der höheren Temperatur des löslichen Kaffeegetränkes nach erfolgter Zubereitung nur bedingt möglich. Insgesamt betrachtet sind die Einflüsse der zugesetzten Produkte geringer als beim Röstkaffeegetränk einzustufen. Möglich wäre, daß die höhere Melanoidinkonzentration des löslichen Kaffees und/oder eine hohe Lipidkonzentration (Aromarückführung durch Zusatz von Kaffeeöl) für eine Aromaretardierung verantwortlich sind. Die so reversibel oder irreversibel gebundenen Aromastoffe würden für die Wechselwirkungen mit einem Zusatz nicht verfügbar sein. Da diese Effekte bereits im schwarzen Getränk auftreten würden, konnten sie in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Im folgenden werden exemplarisch Erklärungsansätze für einige Ergebnisse diskutiert.

Lipide

Eine allgemein gültige Aussage über die Korrelation zwischen Aromaretardierung und Fettgehalt der Zusätze ist für den löslichen Kaffee und die verwendeten Zusätze nicht möglich. Allerdings kann durch Betrachtung einzelner Substanzklassen oder Deskriptoren diese Korrelation hergestellt werden:

Die Retardierung der Aldehyde erfolgte gemäß Vorhersage in der Reihenfolge geringer Fettgehalt < mittlerer Fettgehalt < hoher Fettgehalt. Weiterhin zeigte der Deskriptor „röstig, verbrannt, erdig“ für die Geruchsdauer seiner Aromastoffe denselben Zusammenhang.

Kaffeeweisser unterschied sich von den anderen Zusätzen durch die Art des Fettes (gehärtetes Kokosfett) und den hohen Fettgehalt (34 %). Aufgrund dieses hohen Fettgehaltes (und des hohen Gehaltes an Lactose) konnten die stärksten retardierenden Effekte beim Zusatz dieses Produktes beobachtet werden. Ausnahmen von dieser starken Retardierung waren die Diketone. Während diese beim Röstkaffee durch den Zusatz von KW teilweise keine Konzentrationserniedrigung erfuhren, wurde beim löslichen Kaffee durch den Zusatz von KW

eine erhöhte Freisetzung bewirkt. Damit kann dieses Phänomen nicht nur im allgemeinen über die hydrophilen Eigenschaften der Diketone, d.h. erhöhte Freisetzung durch Erhöhung des lipophilen Anteils des Getränkes, begründet werden. Das gehärtete Kokosfett im speziellen scheint für die erhöhte Freisetzung verantwortlich zu sein. Dieses Fett liegt nicht wie das Milchfett vor (grob dispers, die Fettkügelchen sind von einer Membran umgeben, die aus Proteinen und Phospholipiden besteht). Somit ist der lipophile Charakter des Kokosfettes stärker ausgeprägt und bewirkt für hydrophile Diketone theoretisch eine erhöhte Dampfdruckkonzentration. Inwieweit diese praktisch nachweisbar ist, hängt sowohl von der Kaffeematrix als auch von weiteren Wechselwirkungen ab.

Proteine

Im Unterschied zum Röstkaffeegetränk zeigte der direkte Vergleich zwischen KS (10 % Fett) und KM (10 % Fett) nur geringe Unterschiede in der Retardierung der Aromastoffe. Damit besitzt der Proteingehalt des Zusatzes für die Freisetzung, im Unterschied zum Röstkaffeegetränk, nur eine untergeordnete Bedeutung. Für die KM (0,1 %) konnte wiederum die herstellungsbedingte Aromaretardierung beobachtet werden, da die Sedimentation der Aggregate zu den unterschiedlichsten Konzentrationen an Lipiden und Proteinen für aufeinanderfolgende Untersuchungen führte.

Kohlenhydrate

Die aromaretardierende Wirkung der Lactose (MMP) konnte teilweise auch beim löslichen Kaffee beobachtet werden. Der zu erwartende geringe Einfluß auf die Aromafreisetzung dieses fettarmen Produktes konnte daher nur für einige Aromastoffe bzw. Deskriptoren beobachtet werden. Weitere retardierende Einflüsse, die eindeutig mit dem Gehalt an Kohlenhydraten korrelierten, konnten nicht festgestellt werden.

5.4 Einfluß des Speichels

5.4.1 Einfluß des künstlichen Speichels und der Speichelbestandteile auf die Aromafreisetzung aus dem Kaffeegetränk

Der Speichel besitzt bei der Wahrnehmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften oraler Reize neben anderen Faktoren, wie Körpertemperatur und Kau- bzw. Schluckbewegungen, eine wichtige Funktion (VAN RUTH, 1995; TAYLOR 1996). Außer der Hydratation von Lebensmitteln besitzt der Speichel durch seine Inhaltsstoffe einen direkten Einfluß auf die Aromafreisetzung.

Im ersten Teil der Untersuchungen wurden sowohl die Einflüsse des künstlichen Speichel als auch dessen Einzelbestandteile auf die Aromafreisetzung untersucht. Für diese Bestandteile wurden Lösungen verwendet, die nur in einem Speichelbestandteil voneinander abwichen (s. Anhang 7.5.2):

Die Mucin-Lösung enthielt auch Speichelsalze und die α -Amylase-Lösung enthielt sowohl Speichelsalze als auch Mucin. Dadurch konnten Einflüsse des Speichels auf einzelne Komponenten zurückgeführt werden, da Wechselwirkungen mit den anderen Komponenten berücksichtigt wurden. Beispielsweise wird die Bindung der Aromastoffe an Proteine u.a. durch den pH-Wert beeinflusst (FISCHER und WIDDER, 1997). Dieser wird wiederum durch die Konzentration der Speichelsalze bestimmt.

Im Folgenden werden Erklärungsansätze für die Einflüsse der Speichelbestandteile diskutiert.

Einfluß der Speichelsalze

Die anorganischen Speichelsalze bewirkten für die meisten Aromastoffe den „Aussalzeffekt“ d.h. die Löslichkeit der nicht-ionischen Substanzen (Aromastoffe) wurde herabgesetzt – die Freisetzung wurde verstärkt. Dieses Ergebnis stand in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von OVERBOSCH et al. (1991).

Dieser Effekt tritt dann auf, wenn die Beeinflussung von Aktivitäten und der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten durch Ionen im wäßrigen Medium besonders stark ausfällt und ist durch besonders starke intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungskräfte interpretierbar (HACHENBERG und BERINGER, 1996).

Einfluß des Mucins

Wie TAYLOR bereits 1996 vermutete bewirkte das Glycoprotein Mucin die Verminderung der Freisetzung der Aromastoffe aus dem Kaffeegetränk. Die möglichen Wechselwirkungen von Proteinen wurden bereits in Kapitel 1.6 und 5.2 beschrieben.

Wechselwirkungen, die auf Beeinflussung der Viskosität durch die Proteine zurückzuführen wären (FISCHER und WIDDER, 1997), sind bei den hier vorliegenden Proteinkonzentrationen und aufgrund fast identischer Oberflächenspannungen nicht zu erwarten.

Einfluß der α -Amylase

Die Untersuchungen mittels GC/MS und GC/O zeigten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von VAN RUTH (1995), daß α -Amylase für die meisten Aromastoffe eine erhöhte Freisetzung bewirkt. Ein Erklärungsansatz warum dieses Protein im Gegensatz zu den bisherigen Aussagen über die Eigenschaften von Proteinen die Freisetzung von Aromastoffen erhöht, wird in der Literatur nicht gegeben. Allerdings erwähnte TAYLOR (1996) die Möglichkeit der Beeinflussung bei der Freisetzung von Aromastoffen durch α -Amylase aus stärkehaltigen Lebensmitteln. Weiterhin beschreibt er die mögliche Bildung von Aromastoffen durch pflanzliche Enzyme, die während des Kauprozesses freigesetzt werden. Da Röstkaffee keine Polysaccharide enthält, die durch α -Amylase gespalten werden könnten, ist dieser Bildungsweg nicht möglich. Die verstärkte Freisetzung von Aromastoffen durch die α -Amylase erfolgt damit aufgrund bisher noch nicht geklärter Mechanismen.

Einfluß des künstlichen Speichels

Aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten der Einzelbestandteile des Speichels in Wechselwirkung mit den Aromastoffen zu treten, entstand ein charakteristisches Aromaprofil nach Speichelzusatz. Übereinstimmend zeigten alle drei Kaffeesorten (Arabica, Robusta und die Handelsmischung) ein Profil, welches in die Richtung röstiger, erdiger und verbrannter Geruchseindrücke verschoben war. Die mittels GC/MS festgestellten Konzentrationserhöhungen von EDMP und 2,3,5-Trimethylpyrazin bestätigen dieses Ergebnis. Die höhere Konzentration dieser Aromastoffe in der Mundhöhle führt zu Unterschieden in der retronasalen gegenüber der nasalen Wahrnehmung. Diese Feststellung wurde durch organoleptische Untersuchungen belegt bei denen zahlreiche Verbraucher den Geruch des Kaffeegetränks als angenehm, den Geschmack aufgrund von röstigen Noten aber häufig als unangenehm empfanden.

5.4.2 *Einfluß des menschlichen Speichels auf die Aromafreisetzung aus dem Kaffeegetränk*

Detaillierte Untersuchungen, die denen mit künstlichen Speichel oder Milchzusätzen entsprachen, sind mit menschlichem Speichel nicht möglich gewesen. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Analytik wären ca. 40 Sitzungen je Proband nötig gewesen, um eine ausreichende Menge an Speichel zu erhalten. Dies kann auch der Grund dafür sein, daß solche Untersuchungen bisher in der Literatur nicht beschrieben wurden.

Exemplarisch sollen im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen mit menschlichem Speichel diskutiert werden. Hierbei können die durch den menschlichen Speichel hervorgerufenen Effekte mit Hilfe der Resultate des künstlichen Speichels interpretiert werden:

Beispielsweise besitzt der Speichel von Proband M2 (männlich, regelmäßiger Kaffeetrinker, Nichtraucher) eine mittlere Speichelflußrate, eine mittlere Proteinkonzentration und eine hohe Pufferkapazität (d.h. hoher Salzgehalt). Für die meisten Aromastoffe konnte eine erhöhte Freisetzung beobachtet werden. Dabei könnte dem „Aussalzeffekt“ durch den hohen Salzgehalt eine herausragende Bedeutung zukommen, während die Einflüsse von Mucin und α -Amylase von geringerer Bedeutung waren.

Unabhängig von Salz- und Proteingehalten konnte für FFT eine Abhängigkeit von der Speichelflußrate beobachtet werden: Je geringer diese Flußrate war, desto höhere Konzentrationen wies FFT im Dampfraum auf. Auch HARRISSON (1998) konnte bei seinen Untersuchungen über den Einfluß des Speichels diese Abhängigkeit für 2,3-B feststellen. Danach beeinflußt die Speichelflußrate nicht nur die Konzentration des Aromastoffes im Mundraum, sondern auch den Zeitpunkt, bei dem die maximale Konzentration des Aromastoffes im Mundraum erreicht ist.

Insgesamt können Untersuchungen mit künstlichem Speichel bzw. die verwendeten Methoden dazu dienen, die Aromafreisetzung in der Mundhöhle nachvollziehbar darzustellen. Untersuchungen mit menschlichem Speichel hingegen könnten dazu dienen, Schwankungsbreiten dieser Aromawahrnehmung aufzuzeigen.

5.5 Oral Breath Sampler

Untersuchungen mit Speichel berücksichtigten bereits einen wichtigen Parameter bei der Aromafreisetzung in der Mundhöhle. Des Weiteren existieren Mundmodelle bzw. Methoden mit dem die Aromastoffe des Gasraums der Mundhöhle untersucht werden können und damit weitere Parameter bei der Aromafreisetzung einbeziehen.

LEE, 1986; NAßL et al., 1995; ROBERTS und ACREE, 1995 und VAN RUTH et al, 1996, entwickelten mehrere Mundmodelle. MARIE et al, 1987; LINFORTH und TAYLOR, 1993 und DELAHUNTY et al., 1994 untersuchten den Gasraum der die Nase verließ (Nosespace). Dieser Gasraum weist eine geringe Konzentration an Aromastoffen auf als der Gasraum der Mundhöhle.

Daher wurde für diese Arbeit der OBS, den LEGGER und ROOZEN 1994 für die Untersuchung der Freisetzung des Schokoladenaromas entwickelten, eingesetzt. Im Unterschied zu den Mundmodellen bietet der OBS die Möglichkeit, die Aromafreisetzung innerhalb der menschlichen Mundhöhle für unterschiedlich lange Zeiträume zu untersuchen. Da auch hier die Aromafreisetzung von der Zeit abhängig ist, besteht die Möglichkeit, nach unterschiedlichen Sammlungszeiten verschiedene Meßergebnisse zu erhalten. Aber nicht nur der Zeitfaktor ist von Bedeutung, sondern auch das unterschiedliche Verhalten der Aromastoffe in der Mundhöhle. Sowohl Wechselwirkungen mit Bestandteilen der Mundschleimhaut (insbes. Proteine), als auch chemische Reaktionen (z.B. Hydrolyse von Estern) sind möglich (HUSSEIN et al., 1983).

Aufgrund der zeitlich limitierten Nutzungsmöglichkeit des OBS konnten Untersuchungen nur mittels GC/FID durchgeführt werden. Bedingt durch diese Detektionsmethode beschränkte sich die Auswertung auf die leichtflüchtigen Aldehyde und Diketone. Weitere Verbindungen konnten trotz der Verwendung von Referenzsubstanzen nicht eindeutig zugeordnet werden. Tendenziell ließ sich eine Konzentrationsabnahme dieser leichtflüchtigen Aromastoffe bei steigendem Fettgehalt des Zusatzes beobachten.

Für genauere Aussagen müßte ein größeres Panel zur statistischen Absicherung der Ergebnisse zur Verfügung stehen. Für die Identifizierung weiterer „character impact compounds“ und damit für die Erstellung von Aromaprofilen bzw. weiterreichender Aussagen über Wechselwirkungen wären weitere Detektionsmöglichkeiten (SP, massenselektiver Detektor) notwendig.

Außerdem sollten Time-intensity Messungen durchgeführt werden, um die zeitabhängige Freisetzung zahlreicher Aromastoffe zu berücksichtigen.

5.5 Sensorik

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Überprüfung der instrumentellen Analytik bezüglich der sensorischen Relevanz bzw. der Bedeutung der Ergebnisse für den Verbraucher. Somit stellt die Sensorik die Möglichkeit dar, abstrakte analytische Ergebnisse auf ein verständliches produktbezogenes Niveau zu transferieren.

Sensorische Untersuchungen werden beim Kaffee nicht nur von der Industrie im Rahmen der Qualitätskontrolle durchgeführt (FERIA-MORALES, 1989), sondern auch in der Forschung.

Es wurden sensorische Untersuchungen zur Kaffeealterung (z.B. LEINO et al., 1991, HOLSCHER, 1991), zur Charakterisierung der Kaffeesorte (z.B. WADA et al., 1987a und b) oder zur Bestimmung der „character impact compounds“ (z.B. SEMMELROCH und GROSCH, 1995; CZERNY et al., 1999) durchgeführt.

Um die mittels GC erzielten Ergebnisse sensorisch zu überprüfen, wurden zwei Methoden, die in der Praxis nacheinander vom Panel durchgeführt wurden, verwendet: Die Dreiecksprüfung und die Intensitätsprüfung. Durch die allgemeine und spezielle Schulung erlangten die einzelnen Prüfpersonen die Fähigkeit die Prüfproben sensorisch reproduzierbar zu unterscheiden. Durch die Prüferanzahl $n=20$ war eine statistische Auswertung mit Angabe von Signifikanzniveaus möglich.

5.5.1 Dreiecksprüfung

Die richtige Antwort auf die Frage „welche ist die geruchlich abweichende Probe?“ war die notwendige Voraussetzung für die Durchführung der Intensitätsprüfung. Aufgrund der unterschiedlichen Weißkraft der Zusätze wäre meistens eine korrekte Antwort ohne geruchliche Prüfung möglich gewesen. Daher wurde das Panel angewiesen, sowohl der Färbung, als auch der Oberfläche (Fettkügelchen) des Getränkes keine Bedeutung zukommen zu lassen.

Außerdem waren die geruchlichen Unterschiede so massiv, daß das Panel auf eine bewußte oder unbewußte Hilfestellung weiterer Merkmale verzichtete. Die Untersuchungen mit Zuckerzusatz und Kaffeesahne belegen diese Aussage.

Die Bevorzugung eines bestimmten Kaffeegetränkes (erweiterte Dreiecksprüfung) diente in dieser Arbeit nicht der Zuordnung einzelner Prüfer zu bestimmten Gruppen (HEIDEMA und DE JONG, 1998), sondern sollte die Aussagen der Intensitätsprüfung bezüglich des Aromaprofils ergänzen.

5.5.2 Intensitätsprüfungen

Bei der Entwicklung der Begriffe zur Beschreibung der Geruchs- und Geschmacksmerkmale wurden sowohl die Begriffsvorgaben der International Coffee Organisation (ICO), als auch die Fähigkeit des Panels und die Deskriptoren der GC/O berücksichtigt. Aufgrund der vorangegangenen Schulung konnte dabei eine größtmögliche Konformität erzielt werden. Obwohl die persönlichen Schwellenwerte für einzelne Attribute variierten, konnten durch eine Skala mit sechs Skalenwerten weitgehend übereinstimmende Ergebnisse bei jeder Prüfung erzielt werden.

Die zunehmende Zahl der Sensorik-Sitzungen hätte zu einer Empfindlichkeitssteigerung der Prüfpersonen während der sensorischen Untersuchungen führen können. Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurde daher ein Getränk (Kaffee + Kaffeesahne, 10 % Fett) während des dreimonatigen Untersuchungszeitraumes im 14tägigen Abstand vom Panel sensorisch untersucht. Die Ergebnisse, mit denen auch die Standardabweichungen berechnet wurden (s. Anhang 7.3.3.4), zeigten, daß eine gleichbleibende Intensitätsbeurteilung durch die vorangegangene Schulung erreicht worden war.

5.5.3 Zuckerzusatz

Die Verschiebung des Aromaprofils „Geruch“ durch den Zusatz von Zucker zu Kaffee mit Kaffeesahne konnte über die Intensitätsprüfung nachgewiesen werden.

Durch die gaschromatographische Untersuchung (GC/MS, GC/FID und GC/O) der Getränke mit Zuckerzusatz war keine Aussage über die Effekte der Saccharose möglich. Die Intensitätsprüfung des schwarzen Kaffeegetränkes mit Zuckerzusatz belegt dieses Ergebnis. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit NAWAR (1971), GODSHALL (1997) und NAHON et al. (1998), die für derartig niedrige Saccharose-Konzentrationen keine Wechselwirkungen beobachteten. Dies bedeutet, das Saccharose in Kombination mit Kaffeesahne für Wechselwirkungen im Kaffeegetränk verantwortlich ist, die in dieser Form bei einem gesüßten Kaffeegetränk ohne Zusatz nicht auftreten.

Da die 30 Minuten Aufarbeitungszeit der SHS ausreichte um diesen Effekt zu nivellieren, muß davon ausgegangen werden, daß dieser Effekt, obwohl geruchlich wahrnehmbar, reversibel ist. Da dieses Phänomen nicht in der Literatur beschrieben ist und offensichtlich einen komplexen Wechselwirkungsmechanismus zwischen Kaffee, Zusatz und Saccharose darstellt, sind intensivere Untersuchungen zur Klärung dieses Phänomens notwendig.

5.5.4 Vergleich Sensorik – instrumentelle Analytik (GC/O, GC/FID und GC/MS)

Zahlreiche Untersuchungen des Kaffeearomas arbeiteten sowohl mit sensorischen Untersuchungen als auch mit instrumenteller Analytik (z.B. HOLSCHER, 1991; SEMMELROCH und GROSCH, 1995; TOENNIES, 1997; STEINHÄUSER, 1997). Durch die AEVA (ULLRICH und GROSCH, 1987) und die CHARM-Analytik (ACREE et al., 1984) wurden instrumentelle und sensorische Methoden kombiniert.

In dieser Arbeit wurden gaschromatographisch getrennte und nasal wahrgenommene Geruchseindrücke zu Deskriptoren zusammengefaßt. Im Unterschied dazu wurden bei den sensorischen Untersuchungen Intensitäten von Geruchsattributen bestimmt. Diese stellen ein Gemisch mehrerer Aromastoffe dar, die sich ggf. auch synergistisch oder antagonistisch beeinflussen. Die Wahrnehmung eines einzelnen Geruchseindrucks ist bei diesen Untersuchungen nicht möglich. Für einen Vergleich der Ergebnisse muß daher davon ausgegangen werden, daß GC/O-Deskriptoren und Sensorik-Attribute, die dasselbe Geruchsattribut beschreiben, zumindestens eine ähnliche Aromastoffzusammensetzung

aufweisen. Dies ist möglich, da die Grundlage beider Untersuchungen die geruchliche Wahrnehmung geschulter Prüfer war.

Die sensorisch erstellten Aromaprofile zeigten noch deutlicher als die GC/O-Aromaprofile den Einfluß der Zusätze. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sensorisch die Intensitätsveränderung bewertet aber am Sniffing-Port die Geruchsdauer gemessen wurde: Zwischen der Konzentration eines Aromastoffes und seiner sensorischen Wahrnehmung besteht keine lineare Korrelation (ABBOTT et al, 1993b). D.h. bei einer signifikanten Intensitätsveränderung besteht die Möglichkeit einer nur geringfügigen Änderung der Geruchsdauer, die sogar innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegen könnte.

Übereinstimmend belegten beide Methoden den großen Einfluß der Fettkonzentration auf die Aromafreisetzung. Die Einflüsse von Proteinen oder Kohlenhydraten auf die Aromafreisetzung konnten im Unterschied zur instrumentellen Analytik nicht festgestellt werden. Durch die Verkostungen konnten sensorisch die Einflüsse auf die retronasale Wahrnehmung beurteilt werden. Auch hier konnten dieselben Aussagen wie für die Intensitätsprüfung Geruch getroffen werden. Vergleichbare instrumentelle Techniken würden den Gasraum untersuchen der die Nase verläßt (MARIE et al, 1987; LINFORTH und TAYLOR, 1993 und DELAHUNTY et al., 1994) und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

5.6 Ausblick

Bisher konnten mit Headspace-Techniken erforderliche Nachweisgrenzen für zahlreiche Aromastoffe im Kaffee nicht erreicht werden. Daher wurden für diese Untersuchungen spezielle Headspace-Techniken entwickelt und genutzt, durch die ein großes Dampfraumvolumen ausreichende Ausbeuten ermöglichte. Die Methoden unterschieden sich bezüglich ihres Dampfraumgleichgewichtes, stellten aber in guter Näherung die Situation beim Genuß einer Tasse Kaffee dar. Die modifizierte CHARM-Analyse lieferte trotz zahlreicher möglicher Fehlerquellen aussagekräftige Ergebnisse. Diese stimmten mit den Ergebnissen des Sensorik-Panels und den GC/MS-Messungen größtenteils überein.

Die bei diesen Untersuchungen beobachteten retardierenden Effekte der Zusätze konnten aufgrund der zahlreichen möglichen Wechselwirkungen nur selten direkt zugeordnet werden.

Für die Zuordnung dieser Effekte sind Modelluntersuchungen notwendig. Dazu sollten verschieden aufgebraute Kaffeegetränke mit Modelllösungen versetzt werden, um den Einfluß einzelner Milch bzw. Kaffeeinhaltsstoffe auf die Aromafreisetzung zu ermitteln. Dabei würde in einem ersten Schritt dem Kaffeegetränk eine O/W-Emulsion zugesetzt werden und in weiteren Einzelschritten die Komponenten, die Auswirkungen auf das Aromaprofil haben könnten (z.B. Casein oder Lactose).

Durch die Untersuchungen in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß auch Speichelbestandteile einen Einfluß auf die Freisetzung der Aromastoffe besitzen. Durch den Einsatz von künstlichem Speichel wurde gezeigt, daß sowohl hemmende Wirkungen (z.B. Bindung von Aromastoffen an Mucin) als auch verstärkende Wirkungen (z.B. Aussalzeffekt der anorganischen Salze) existieren. Durch die große natürliche Schwankungsbreite in der Zusammensetzung des menschlichen Speichels konnten diese Ergebnisse nur teilweise bestätigt werden. Um hier sichere Aussagen treffen zu können, müßte eine wesentlich größere Anzahl an Untersuchungen mit einem speziell für diese Thematik ausgesuchten Panel erfolgen. Für die Erfassung dieser Problematik, Erfassung des retronasalen Aromas bzw. für die Erstellung eines Time-Intensity-Aromaprofils, könnte der bereits in dieser Arbeit eingesetzte OBS nach LEGGER und ROOZEN (1994) genutzt werden. Auch hier sollten, über Modelluntersuchungen, wichtige Ergebnisse gesammelt werden, die dann zur Untersuchung des realen Kaffeegetränkes genutzt werden könnten.

6. Zusammenfassung

Ausgehend von den ca. 30 wichtigsten Aromastoffen des Röstkaffees, war das Ziel dieser Arbeit, Kenntnisse über die Freisetzung von Aromastoffen aus dem Kaffeegetränk unter Berücksichtigung der Einflüsse von Kaffeesorte, sowie der haushaltsüblichen fett- und proteinhaltigen Zusätze zu gewinnen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Speichel und Kaffeegetränk, um die Möglichkeit eines Einflusses auf die Aromawahrnehmung zu prüfen.

Als Untersuchungsmaterial standen Kaffeebohnen der Sorte Coffea Arabica und der Sorte Coffea Robusta zur Verfügung, welche den Hauptbestandteil der heutigen handelsüblichen Kaffeebohnenmischungen ausmachen. Außerdem wurden Untersuchungen an einer Handelsmischung und löslichem Kaffee durchgeführt. Bei den verwendeten Zusätzen handelte es sich um handelsübliche Produkte, die auf den Fettgehalt bezogen, eine Spannbreite von einem 0,1 %-igen bis zu einem 34 %-igen Fettgehalt aufwiesen.

Die Untersuchung der Aromastoffe erfolgte mittels verschiedener Headspace-Techniken. Die dafür notwendigen Apparaturen wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Die Aromastoffe wurden auf dem Adsorbentienmaterial Tenax TA[®] angereichert und mit anschließender gaschromatographischer Trennung untersucht. Es konnten die wichtigsten Aromastoffe der verschiedenen Kaffeegetränke identifiziert werden. D.h. es konnten erstmals mittels der Headspace-Analytik Ausbeuten an Aromastoffen erreicht werden, die sonst nur mittels Extraktion und/oder Destillation möglich gewesen wären.

Für die Auswertung wurde neben der Detektion mittels FID und MSD eine modifizierte CHARM-Analyse angewendet, die mittels Olfaktometrie die Dauer von Geruchseindrücken erfaßt und über Veränderungen der Geruchsdauer Aussagen über unterschiedliche Aromafreisetzungen treffen kann. Weiterhin wurden sensorische Untersuchungen mit einem geschulten Panel durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß das Aroma der Kaffeegetränke hauptsächlich von „röstigen, verbrannten und erdigen“ Geruchseindrücken sowie von „gärrigen, aldehydischen und fruchtigen“, „kartoffelartigen, stinkigen und schwefeligen“ und

„honigartigen, süßlichen und phenolischen“ Geruchseindrücken bestimmt wird. Durch alle Zusätze zum Kaffeegetränk wurde die Dauer der Geruchswahrnehmung dieser Eindrücke reduziert. Das Ausmaß der Retardierung dieser Geruchseindrücke differierte zwischen den verschiedenen Zusätzen. Die Reduzierung wurde durch die Inhaltsstoffe der Zusätze hervorgerufen und war für jedes Produkt charakteristisch. Besonders großen Einfluß besaßen Produkte mit einem hohen Fett- und/oder Proteingehalt. Der Einfluß von Kohlenhydraten auf die Aromafreisetzung war, mit Ausnahme des Magermilchpulvers, gering. Abschließende Untersuchungen unter Verwendung der GC/O konnten die Potenz der verschiedenen Geruchseindrücke / Aromastoffe im Dampfraum des Getränkes mit Hilfe einer Aromaverdünnungsanalyse aufzeigen. Auch die Ergebnisse der Messungen am GC/MS zeigten eine deutliche Beeinflussung der Freisetzung der ausgewählten Aromastoffe durch die verschiedenen Zusätze zum Kaffeegetränk. Alle verwendeten Zusätze wiesen zwar einen retardierenden Einfluß auf die Freisetzung leichtflüchtiger Aromastoffe auf. Insgesamt aber hatten die Zusätze einen stärkeren retardierenden Effekt auf mittel- und schwerflüchtige Verbindungen.

Die sensorischen Untersuchungen, Dreiecksprüfung und Intensitätsprüfung Geruch / Geschmack konnten die durch instrumentelle Analytik erzielten Ergebnisse bestätigen. Erstmals konnte der Einfluß eines Saccharosezusatzes in geringen Konzentrationen auf das Aromaprofil von Milchkaffee nachgewiesen werden.

Untersuchungen mit künstlichem und menschlichem Speichel zeigten, daß beide einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Freisetzung von Aromastoffen aus dem Kaffeegetränk haben. Dabei wurden einige Aromastoffe durch den Zusatz von Speichel zum Kaffeegetränk zurückgehalten, während andere verstärkt freigesetzt wurden. Die Untersuchung der Einzelbestandteile des Speichels ermöglichte Aussagen über den Einfluß, den die einzelnen Substanzen auf die Freisetzung von Aromastoffen haben. Dabei kann durch die unterschiedliche Zusammensetzung bzw. Flußrate des menschlichen Speichels die individuelle Aromawahrnehmung variieren.

Durch die Messung des „oralen Gases“ der Probanden mit Hilfe des „Oral Breath Samplers“ wurden Daten über die Freisetzung leichtflüchtiger Aromastoffe in der Mundhöhle erhalten. Tendenziell ließ sich dabei eine Konzentrationsabnahme der Aromastoffe bei steigendem Fettgehalt des Zusatzes beobachten.

6. Summary

The analysis of the aroma substances contributing to coffee flavour has shown that about 30 volatile compounds are substantially responsible for its flavour. Some changes might occur due to the addition of milk and/or sugar to the coffee beverage. They are added in order to develop a desirable colour change, to impart a body to the coffee beverage, to reduce bitter and sour tastes and to reduce the astringency of the coffee. Some ingredients of these additives such as lipids, proteins and carbohydrates interact with flavour impact volatiles. Consequently, the interactions affect the retention of these volatiles, and thereby the quality and quantity of coffee aroma in the headspace. Furthermore, flavour release is influenced by human saliva, the composition of which is individual to a human being.

The major objective of this work was to investigate the influence of different milk additives, one coffee whitener and saliva on the release of flavour impact compounds from coffee beverages.

For the beverages the two economically important coffee species (Arabica, Robusta), a commercial coffee and a soluble coffee were used. Eight products were selected as typical coffee additives.

For the investigation of the retarding effects an external static headspace technique and an external dynamic headspace technique were developed. With these techniques the most potent odorants of the coffee beverage were determined. Analyses were performed by gas chromatography/olfactometry, FI- and MS-detection. To characterize the odour profiles of the different beverages a modified CHARM-analysis was used. With this headspace method over 50 potent odorants were recognized at the sniffing port. The identification of these volatiles verified most of the contributors to the coffee aroma described in literature. Furthermore Aroma dilution analysis of the headspace were performed, to detect the most potent odorants.

All beverages with a milk or vegetable additive showed reduced odour profiles, especially for the roasty descriptor. Also other descriptors like malty, cocoa, and fruity, flowery showed a significant decrease. This effect of retardation, caused by components of the milk and vegetable additives, was typical for each additive. The concentration of volatiles in the headspace of the coffee brew was in particular influenced by products with a high fat content, like whipping cream and coffee whitener.

But also additives with a high protein content such as skim milk powder may affect the retardation of volatiles. There was no obvious correlation between carbohydrate content and flavour release, except for the skim milk powder.

Sensory analysis, e.g. triangle tests, hedonic tests and determination of intensity ratios, with a trained panel confirmed these results. Furthermore they showed for the first time that sucrose in combination with coffee creamer had an influence on the flavour release.

The changes in the concentration of coffee volatiles with saliva could be caused by several effects. The inorganic salts of saliva could have a salting-out effect and increase the amounts of volatiles in the headspace / oral cavity. In contrast mucin, a glycoprotein, could be involved in the retention of coffee volatiles. Each human saliva is composed of different high amounts of these components. Furthermore the flow rate of saliva differs from person to person. Therefore the perception of aroma substances may be unique for each consumer.

The release of volatile compounds of the beverage in the oral cavity of human volunteers was measured by oral vapour gas chromatography. These investigations showed that all beverages with a milk or vegetable additive had a reduced, but typical odour profile.

7. Anhang

7.1 Chemikalien

Tabelle 19: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Gefahren symbol	R-Sätze	S-Sätze	MAK-Wert [mg/m ³]
Acetaldehyd	Merck	F ⁺	12-36/37-40	16-33-36/37	-
Alkane: Undecan bis Octadecan	Merck	-	-	-	-
Ammoniumsulfat	Fluka	-	-	-	-
α-Amylase	Fluka	-	-	-	-
β-Damascenon	Aldrich	-	-	-	-
Benzaldehyd	Merck	Xn	22	24	-
Butanal	Merck	F	-	-	-
2,3-Butandion	Merck	F, Xn	10-20	16	-
Calciumchlorid	Fluka	Xi	36	22-24	-
n-Decan	Merck	F	10	-	-
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	Aldrich	-	-	24/25	-
Dimethyltrisulfid	Aldrich				
Essigsäure	Merck	C	-	R10-35	S2-23.2-26
Ethanol 96%	Merck	F	11	7-16	
4-Ethylguajacol	Lancaster	Xn	22-36/38	26	25
2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3[2H]-furanon	Givaudan Roure	-	-	-	-
5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2[5H]-furanon	Aldrich	-	-	-	-
Ethylpyrazin	Aldrich	-	-	10	-
Guajacol	Serva	Xn	22-36/38	26	-
n-Heptan	Merck	F	11	9-16-23.2-29-33	2000
n-Hexan	Merck	Xn, F	10-20-48	9-16-24/25-29-51	180
Hexanal	Merck	-	10	-	-
1-Hexanol	Merck	Xn	22	24/25	-
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2[5H]-furanon	Aldrich	-	-	-	-
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	Aldrich	Xi	-	-	-
2-Isopropyl-3-methoxypyrazin	Aldrich	Xi	-	-	-
Kaliumchlorid	Merck	-	-	-	-
Kaliumhydrogenphosphat	Merck	-	-	-	-
Limonen	Aldrich	-	-	-	-
Linalool	Aldrich	-	-	24	-

Forts. Tabelle 19

Substanz	Hersteller	Gefahren symbol	R-Sätze	S-Sätze	MAK-Wert [mg/m ³]
3-Mercapto-2-methylbutylformiat	Fa. Jacobs	-	-	-	-
Methional	Merck	-	10	-	-
5-Methyl-2-hexanon	Merck	-	10	23.2	-
2-Methylbutanal	Merck	Xi, F	36/37/38	26	-
3-Methylbutanal	Merck	Xi, F	36/37/38	26	-
3-Methyl-2-buten-1-thiol	Fa. Jacobs	-	-	-	-
2-Methylbuttersäure	Aldrich	C	34	26-36/37/38	-
3-Methylbuttersäure	Aldrich	C	34	26-36/37/38	-
5H-5-Methyl-6,7-dihydro-cyclopentapyrazin	Aldrich	-	-	-	-
3-Methyl-3-mercapto-butan-1-ol	Fa. Jacobs	-	-	-	-
Methylpyrazin	Aldrich	Xn	10-22	-	-
Natriumazid	Aldrich	T	28-32	28	-
Natriumchlorid	Merck	-	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat	Merck	-	-	-	-
n-Nonan	Merck	-	10	-	-
Nonanal	Merck	-	-	-	-
(E)-2-Nonenal	Aldrich	Xi, F	36/37/38	26-36/37/38	-
1-Octen-3-on	Aldrich	Xn	22	-	-
n-Pentan	Merck	F	11	9-16-29-33	2950
2,3-Pentandion	Merck	F, Xn	11-22	9-16-33	-
Phenylacetaldehyd	Merck	Xn, F	22-36/37/38-43	26-36	-
Phosphorsäure	Merck	C	34	26-36/37/39-45	-
Propanal	Merck	F, Xi	11-36/37/38	9-16-29	-
Pyridin	Merck	F, Xn	11-20/21/22	26.1-28.1	-
Salzsäure 37 %	Merck	C	34-37	26-37/39-45	-
Toluol	Merck	F, Xn	11-20	16-25-29-33	-
Trichlormethylsilan	Sigma	F, Xi	11-14 36 / 37 38	9-16-29	-
2,3,5-Trimethylpyrazin	Aldrich	-	-	-	-
4-Vinylguaiacol	Lancaster	Xn	22-36/38	26	-
Vanillin	Merck	-	-	-	-

7.2 Probenmaterial und Herstellung des Kaffeegetränkes

7.2.1 Kaffeebohnen

Kaffeebohnenmischung „Beste Bohne“

Hersteller: Firma Tchibo, Hamburg
Chargen-Nr: BB 584
Verpackung / Lagerung: Portionen zu je 45 g wurden unter Stickstoffbegasung in Gefriertüten eingeschweißt und bei -17°C bis zur Mahlung gelagert.
Für die Dauer eines Meßtages wurden die Bohnen ungemahlen und in einem Schraubdeckelglas verschlossen im Kühlschrank gelagert.

Kaffeebohnen der Sorten Arabica (Kolumbien) und Robusta (Indonesien)

Hersteller: Kraft Jacobs Suchard, Bremen
Röstgrad: mittel
Chargen-Nr: Proberöstung FEI-Projekt 11048 N
Verpackung / Lagerung: Portionen zu je 80 g wurden unter Stickstoffbegasung in Gefriertüten eingeschweißt und bei -70°C bis ca. 1 Woche vor der Messung gelagert. Anschließend Lagerung bei -17°C bis zur Mahlung.
Für die Dauer eines Meßtages wurden die Bohnen ungemahlen und in einem Schraubdeckelglas verschlossen im Kühlschrank gelagert.

Löslicher Kaffee („Cronat Gold“)

Hersteller: Kraft Jacobs Suchard, Bremen
Verpackung / Lagerung: Portionspackung (3,5 g) / bei Raumtemperatur
Chargen-Nr.: 110600P

7.2.2 Zusätze

H-Milch mit 0,3 % und 3,5 % Fettgehalt

Herkunft: Spar-Filiale, Grindelallee, 20146 Hamburg
Verpackung / Lagerung: 1 L Tetrapack / ungeöffnet bei RT bzw. geöffnet bei 7°C im Schraubglas für maximal 2 Tage

Kondensmilch mit 0,1 % Fettgehalt

Herkunft: J.M. Gabler, Saliter, Obergünzburg
Verpackung / Lagerung: 170 g Glasflasche / ungeöffnet bei RT bzw. geöffnet bei 7°C im Schraubglas für maximal 2 Tage

Kondensmilch mit 10 % Fettgehalt

Herkunft: Spar-Filiale, Grindelallee, 20146 Hamburg
Verpackung / Lagerung: 150 mL Blechdose / ungeöffnet bei RT bzw. geöffnet bei 7°C im Schraubglas für maximal 2 Tage

Kaffeesahne mit 10 % Fettgehalt

Herkunft: Kraft Jacobs Suchard, München
Verpackung / Lagerung: 7,5 g Portionspackung / bei Raumtemperatur

H-Schlagsahne mit 30 % Fettgehalt

Herkunft: Spar-Filiale, Grindelallee, 20146 Hamburg
Verpackung / Lagerung: 200 mL Tetrapack / ungeöffnet bei RT bzw. geöffnet bei 7°C im Schraubglas für maximal 2 Tage

Magermilchpulver mit maximal 1 % Fettgehalt

Herkunft: Kraft Jacobs Suchard, München
Verpackung / Lagerung: 1 kg Tiefziehpackung / ungeöffnet bei RT bzw. geöffnet bei 7°C

Kaffeeweißer mit 34 % Fettgehalt

Herkunft: Kraft Jacobs Suchard, München
Verpackung / Lagerung: 1 kg Tiefziehpackung / ungeöffnet bei RT bzw. geöffnet bei 7°C

7.2.3 Arbeitsmethoden

Zubereitung des Kaffeegetränkes - Röstkaffee

- 15 g der im Kühlschrank verschlossen gelagerten Kaffeebohnen werden in der Kaffeemühle (Mahlgrad 3) gemahlen und sofort für die Herstellung des Kaffeegetränkes verwendet.
- $12 \pm 0,1$ g (für die DHS / SHS) bzw. $14 \pm 0,1$ g (für die SHS II) des frisch gemahlene Kaffeepulvers werden in die Kaffeemaschine gegeben, die zuvor mit $225 \pm 0,1$ g (für die externe DHS / externe SHS) bzw. $264 \pm 0,1$ g (für die externe SHS II) Leitungswasser und einer Filtertüte (Hersteller: Melitta, Größe 4) versehen wurde.
- Die Kaffeemaschine wird für 5 Minuten eingeschaltet und das erhaltende Kaffeegetränk sofort für die anschließende Messung verwendet.

Zubereitung des Kaffeegetränkes – löslicher Kaffee (externe DHS)

- Ein Portionsbeutel löslicher Kaffee (entspricht 3,5 g) wird in das Headspace-Gefäß gefüllt und 25 g der verschiedenen Zusätze bzw. 25 g Leitungswasser hinzugefügt.
- 125 g abgekochtes Wasser mit ca. 95°C werden in das Gefäß gefüllt.
- Das Kaffeegetränk wird 30 Sekunden mit 600 Umdrehungen pro Minute auf einem Magnetrührer gerührt.

Durchführung der externen SHS

- Apparatur auf 40°C temperieren
- Kaffeebohnen mahlen (s.o.)
- Kaffeegetränk brühen (s.o.)
- Calciumchlorid in das Trocknungsröhrchen geben und den Tropftrichter mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung füllen
- unmittelbar nach dem Brühvorgang 40 mL des entsprechenden Zusatzes in die Kaffeekanne geben
- den gebrühten Kaffee mitsamt dem Zusatz mit Hilfe eines Trichters in die Apparatur füllen
- Tenaxröhrchen und Flowmeter anschließen
- Ammoniumsulfatlösung zu dosieren (gemessener Gasfluß $40 \text{ mL} \pm 1 \text{ mL/min}$)
- Einleiten der Ammoniumsulfatlösung nach genau 15 Minuten beenden
- Tenaxröhrchen aus der Apparatur entnehmen und verschließen

Durchführung der externen SHS II

- Kaffeebohnen mahlen (s.o.)
- Kaffeegetränk brühen (s.o.)
- Kaffeezusatz (Wasser bzw. Milch) in unteres Gefäß geben
- Kaffeegetränk komplett in unteres Gefäß überführen und oberes Gefäß aufsetzen
- Apparatur gasdicht verschließen
- 15 min bei RT äquilibrieren
- unteres Gefäß austauschen
- Flow mit Flowmeter einstellen (100 ± 3 mL N₂/min) und Tenax-Röhrchen in die Apparatur einsetzen, Gesamtpülzeit 30 min
- nach 10 min und 20 min Spüldauer, Flow am Ende des Tenax-Röhrchens überprüfen
- Tenax-Röhrchen entnehmen und verschließen, Spülgefäß reinigen und zum Trocknen im Trockenschrank aufbewahren

Durchführung von Blindläufen mittels externer SHS II

- statt mit der Kaffeemaschine wird Leitungswasser mittels eines Tauchsieders erwärmt
- das erwärmte Wasser wird direkt in das untere Gefäß zum jeweiligen Zusatz gegeben
- weitere Durchführung s.o.

Durchführung der externen DHS

- Apparatur im Wasserbad auf 40 °C temperieren
- Flow mit Flowmeter einstellen (40 ± 1 mL N₂/min) und Tenax-Röhrchen in die Apparatur einsetzen, Gesamtpülzeit 30 min
- Kaffeebohnen mahlen (s.o.)
- Kaffeegetränk brühen (s.o.)
- 10 mL des jeweiligen Zusatzes (Zusatz oder Speichel) in die Apparatur pipettieren
- sofort im Anschluß an das Brühen des Kaffeegetränkes 50 mL davon entnehmen und in die Apparatur pipettieren
- nach 10 min und 20 min Spüldauer, Flow am Ende des Tenax-Röhrchens überprüfen
- Tenax-Röhrchen entnehmen und verschließen, Spülgefäß reinigen und zum Trocknen im Trockenschrank aufbewahren

Durchführung von Blindläufen mittels externer DHS

- Durchführung s.o., jedoch wird bei der Zubereitung des Kaffeegetränkes kein Kaffeepulver in die Kaffeemaschine gegeben
- 50 mL des so aufgebrihten Wassers werden in die Spülapparatur pipettiert, in der sich bereits 10 mL des entsprechenden Zusatzes befinden
- weitere Durchführung s.o.

Durchführung der externen DHS – löslicher Kaffee

- Apparatur im Wasserbad auf 40°C temperieren
- Flow mit Flowmeter einstellen (60 ± 1 mL N₂/min) und Tenax-Röhrchen in die Apparatur einsetzen, Gesamtspülzeit 30 min
- 125 g Leitungswasser kochen
- Getränk zubereiten (s.o.) und anschließend Apparatur wieder in das Wasserbad stellen
- nach 10 min / 20 min Spüldauer, Flow am Ende des Tenax-Röhrchens überprüfen
- Tenax-Röhrchen entnehmen und verschließen, Spülgefäß reinigen und zum Trocknen im Trockenschrank aufbewahren

Zubereitung des Kaffeegetränkes und Handhabung des OBS

- 15 g der im Kühlschrank verschlossen gelagerten Kaffeebohnen werden in der Kaffeemühle (Mahlgrad 3) gemahlen und sofort für die Herstellung des Kaffeegetränkes verwendet.
- $12 \pm 0,1$ g des frisch gemahlten Kaffeepulvers werden in die Kaffeemaschine gegeben, die zuvor mit $225 \pm 0,1$ g Leitungswasser und einer Filtertüte versehen wurde.
- Die Kaffeemaschine wird für 5 Minuten eingeschaltet und das erhaltene Kaffeegetränk sofort für die anschließende Messung verwendet.
- 15 mL des Getränkes + 3 mL Zusatz werden in eine kleine Tasse gegeben.
- Der Proband nimmt das Kaffeegetränk für einen definierten Zeitraum (10 sec) in den Mundraum und spült damit 10 mal die Mundhöhle.
- Nach Herunterschlucken des Getränkes wird das Mundstück der Apparatur mit den Lippen umschlossen.
- Während der Proband durch die Nase atmet, wird mittels Vakuumpumpe der Gasraum der Mundhöhle abgezogen (Dauer: 6 min mit 142 mL/min).

7.3 Geräteparameter

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)

Kaffeemaschine

Gerät:	Elektrische Kaffeemaschine zur Zubereitung des Kaffeegetränkes
Hersteller:	Moulinex, Köln
Typ:	Crystal Arome V 91
Kenndaten:	Die Maschine wurde von der Firma Tchibo (Hamburg) auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft, die Konstanz des Kaffeegetränkes ist gewährleistet.

Tabelle 20: Kaffeemaschinentest

Parameter	Ergebnis
Kaffeepulvermenge	64 g
Wassermenge	1200 g
Brühtemperatur Wasser	70°C – 90°C
Brühdauer	12 min
Getränktemperatur Auslauf Tasse	85°C
Getränkemenge	1079 g ($\pm 2,08$ g)
Extraktgehalt	28,9 % ($\pm 0,06$)

Flowmeter

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

Tenaxröhrchen

Röhrchen für die Injektion mit dem Purge und Trap-System (GC/FID)

Hersteller:	Chrompack, Frankfurt
Trägermaterial:	Tenax TA [®]
Körngröße:	Mesh 20/35
Lagerung:	nach Entnahme aus dem GC bis zur nächsten Messung unverschlossen im Trockenschrank bei 105°C

Röhrchen für die Injektion mit dem Thermodesorptionssystem (GC/MS)

Hersteller:	Gerstel, Mülheim a.d. Ruhr
Trägermaterial:	Tenax TA [®]
Körngröße:	Mesh 60/80
Lagerung:	nach Entnahme aus dem GC bis zur nächsten Messung unverschlossen im Trockenschrank bei 105°C

GC mit FID

Gerät:	GC Hewlett-Packard 5890 II, Waldbronn
Stationäre Phasen:	- RTX-5 (Fa. Restek, Bad Soden) (entspricht einer DB-5) Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,53 mm, Filmdicke: 1,5 µm - OV-1701 (Fa. BGB, Adliswil, Schweiz) Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 1,0 µm
Trap:	RTX-5 (Fa. Restek, Bad Soden) (entspricht einer DB-5) Länge: 40 cm, Innendurchmesser: 0,53 mm, Filmdicke: 5 µm
Trägergas:	Helium, Vordruck 40 kPa
Make-up-Gas:	Helium, 30 mL / min
Brenngase:	Wasserstoff, 30 mL/min, Sauerstoff, 300 mL/min
Ausgangssplitter:	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 (Fa. Chrompack)
Temperatur der Trap während Precool und Desorption:	-130°C
Desorptionsflow:	12 mL/min
Desorptionszeit:	15 Minuten

Temperatur des Desorptionsofens während Backflush:	250°C
Dauer des Backflush:	25 Minuten bei 40 mL/min
Temperaturprogramm für DB-5:	-5°C für 1 Minute 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
Temperaturprogramm OV-1701:	30°C 3 Minuten isotherm / 5°C pro Minute auf 180°C 8°C pro Minute auf 285°C / 285°C für 4 Minuten isotherm
Auswerteeinheit:	PC 486 (mit HP Chem Station B.02.04)
Schreiber für CHARM:	W+W electronic Inc. (Chart-Speed: 10 cm/min)

GC/MS

Gerät:	GC Hewlett-Packard 5890 II
Stationäre Phasen:	OV-1701 (Fa. BGB, Adliswil, Schweiz): Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,5 µm FFAP (Fa. 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. Stickstoffkühleinrichtung (beides Fa. Gerstel, Mülheim a.d. Ruhr) TDS 2 - Parameter: Sample Mode: Sample Remove Flow Mode: Splitless Anfangstemperatur: 30°C Aufheizrate: 60°C pro Minute auf 150°C 1 Minute isotherm 40°C pro Minute auf 300°C Endtemperatur: 300°C für 3 Minuten isotherm
KAS 3-Parameter:	Split Mode: Splitless Splitless Time: 1 min Purge Time: 1 min Anfangstemperatur: -150°C Aufheizrate: 12°C/sec

Endtemperatur:	320°C für 2 Minuten isotherm
Controller:	C 505 (Fa. Gerstel)
Detektor:	massenselektiver Detektor MS HP 5971 A (MSD) Sniffing-Port (SP)
Detektortemperatur:	280°C
MSD-Aufzeichnungsmodus:	Totalionenstrom
Mass range (m/z)	40-225
Threshold:	150
Ionisierungsverfahren:	Elektronenstoßionisation (EI)
Angelegte Potentialdifferenz:	70 eV
Temperaturprogramm OV-1701:	40°C für 3 Minuten 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 5 Minuten isotherm
Temperaturprogramm FFAP:	50°C für 3 Minuten isotherm / 5°C pro Minute auf 230°C / 230°C für 3 Minuten isotherm

GC/FID für OBS

Gerät:	GC Carlo Erba Mega 5300 (ThermoQuest, Egelsbach)
Stationäre Phase:	Supelcowax-10 (Supelco, Deisenhofen) Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Trärgas:	Helium, Vordruck 150 kPa
Brenngase:	Wasserstoff, 30 mL/min, Sauerstoff, 300 mL/min
Detektor:	FID, 275°C
Temperaturprogramm:	40°C für 3 Minuten isotherm 2°C pro Minute auf 92°C 6°C pro Minute auf 272°C 272°C für 5 Minuten isotherm
Thermodesorption:	Carlo Erba TDAS 5000
Cold trap:	Carlo Erba MFA 815
Anfangstemperatur:	-120°C;
Endtemperatur:	260°C
Desorptionstemperatur:	245°C / 5 min

7.4 Geruchsprotokolle und Auswertung der modifizierten CHARM-Analyse

7.4.1 Durchführung der modifizierten CHARM-Analyse

Prüfer

Für die olfaktometrischen Untersuchungen standen nach DIN 10950-1 (1998) fünf Prüfer zur Verfügung. Diese haben ihre sensorische Eignung nachgewiesen und wurden für die Prüfaufgabe geschult.

Erstellung des Geruchsprotokolls

Zur Erarbeitung eines gemeinsamen Vokabulars der Prüfer wurde ein auf Literaturdaten abgestimmtes Protokoll erstellt. Jeder Prüfer führte drei olfaktometrische Untersuchungen, der mittels externer DHS bzw. externer SHS / SHS II vom Kaffeegetränk gesammelten Aromastoffe an einer DB-5 Kapillarsäule, sowie an einer OV-1701, durch. Dabei notierten sie für jeden wahrgenommenen Geruchseindruck eine Geruchsbeschreibung und den Zeitpunkt der Wahrnehmung. Diese Ergebnisse wurden anschließend untereinander und mit vorliegender Literatur verglichen. Das so erarbeitete Geruchsprotokoll wurde für die weiteren olfaktometrischen Untersuchungen verwendet. Tabelle 21 und Tabelle 22 geben diese Geruchsprotokolle wieder.

Durchführung

Die modifizierte CHARM-Analyse wurde von drei Prüfern an einer DB-5 Kapillarsäule und an einer OV-1701 Kapillarsäule durchgeführt. Dafür wurden die mittels externer DHS bzw. externer SHS / SHS II auf dem Adsorbentienmaterial Tenax TA[®] gesammelten Aromastoffe über GC-Olfaktometrie am SP geruchlich erfaßt. Für die Dauer der jeweiligen Geruchseindrücke wurde von den Prüfern ein Tastsignal betätigt, wodurch beim Schreiber ein Ausschlag hervorgerufen wird. Gleichzeitig wurden der Zeitpunkt der Geruchswahrnehmung und eventuelle Abweichungen auf dem Geruchsprotokoll (s. Tabelle 21 und Tabelle 22) vermerkt.

Tabelle 21: Geruchsprotokoll für die CHARM-Analyse an der DB-5-Säule

Nr.	Zeit ¹⁾	Geruchseindruck ²⁾	Zeit	Geruchsabweichung
1 ³⁾	01:30	stechend		
2	01:50	faulig		
3	03:10	frisch		
4	03:20	Gas		
5	03:30	Ether		
6	03:42	fauler Kohl		
7	05:00	Kakao		
8	06:00	Schoko		
9	06:15	Butter		
10	07:35	Butter		
11	08:57	malzig		
12	09:20	gärig		
13	10:40	gekochte Kartoffel		
14	11:10	Karamel		
15	12:50	Frucht		
16	13:20	Gummi/stinkig/fruchtig		
17	13:50	Pyridin-artig		
18	14:30	fruchtig		
19	15:15	Frucht/Schoko		
20	15:30	Knobi/Schnittlauch/Schoko		
21	16:00	Gras		
22	16:20	Kartoffel/röstig		
23	16:30	Kartoffel		
24	17:10	stinkig		
25	17:40	Marzipan/Alkohol		
26	18:20	Fruchtbrausebonbon		
27	18:40	röstig		
28	19:00	Käse		
29	19:15	Käse		
30	19:40	Fahrradschlauch		
31	19:50	Schnittlauch/Käse		
32	20:15	Kartoffel/süß		
33	20:30	Kartoffel		
34	20:40	Kaffee		
35	21:05	röstig/süß		
36	21:50	röstig		
37	22:20	Brausebonbon/süßlich		
38	22:30	Marzipan		
39	22:40	Bier/stinkig		
40	22:50	pilzig		
41	23:10	erdig/faulig		
42	23:40	Ananas		
43	24:00	Lack/Kleber		
44	24:15	johannisbeerartig/„catty“		
45	24:58	Honig		
46	25:12	erdig		
47	25:20	Nuß		
48	25:45	pilzig		
49	26:30	phenolisch/Medizin		
50	27:05	röstig		
51	27:30	Paprika/verbrannt		
52	27:35	Melone		
53	27:50	Leder/Honig/Gurke		
54	28:12	bohnenartig		

- 1) Die angegebenen Retentionszeiten stellen Mittelwerte aus 5 Bestimmungen dar
- 2) Die Geruchsbeschreibungen ergaben sich aus der mehrfach olfaktometrischen Untersuchung dreier sensorisch geschulter Prüfer (DIN 10950) in Anlehnung an Literaturdaten
- 3) Fettdruck: Auch im löslichen Kaffee geruchlich wahrnehmbar

Tabelle 22: Geruchsprotokoll für die CHARM-Analyse an der OV-1701-Säule

Nr.	Zeit ¹⁾	Geruchseindruck ²⁾	Zeit	Geruchsabweichung
1	04:24	faulig		
2 ³⁾	05:26	stechend		
3	05:38	faulig		
4	06:35	Butter		
5	07:55	faulig		
6	08:02	fruchtig/stechend		
7	10:05	Schoko/gärig/malzig		
8	10:42	gärig/malzig		
9	11:43	faulig/muffig		
10	12:08	Butter		
11	14:23	malzig		
12	14:46	Marzipan/fruchtig/malzig/gärig		
13	16:13	Kartoffel		
14	16:45	Butter		
15	18:57	Pyridin/Fruchtbonbon		
16	20:07	Uhu/Fahrradschlauch		
17	20:49	fuchsig		
18	20:59	Blatt / Gras		
19	22:00	stechend/fruchtig		
20	22:09	fruchtig		
21	22:17	Schoko		
22	23:15	Käse/röstig		
23	24:27	beerig/säuerlich		
24	24:40	röstig/Schoko		
25	25:08	grün/Bohne		
26	25:16	Kartoffel/süßlich		
27	25:48	Kaffee/röstig		
28	26:23	stinkig		
29	27:21	gekochte Kartoffel		
30	27:33	Weinfrucht/Bonbon		
31	27:49	erdig/pilzig/schweißig/schwefelig		
32	28:12	Champingnon		
33	28:50	röstig/erdig		
34	29:02	röstig/Brausebonbon		
35	29:49	röstig/verbrannt		
36	30:01	phenolisch/Kunststoff/stinkig		
37	30:53	röstig		
38	31:08	Bohne/Erbse		
39	31:30	süßlich		
40	32:33	süßlich/Honig		
41	32:54	gekochte Kartoffel/Bohne		
42	33:49	verbrannt/röstig		
43	34:02	Thymol/Medizin		
44	34:18	grün/frisches Gras/Bohne		
45	34:37	röstig/verbrannt/süß		
46	35:00	röstig		
47	35:30	Stroh/röstig		

- 1) Die angegebenen Retentionszeiten stellen Mittelwerte aus 5 Bestimmungen dar
- 2) Die Geruchsbeschreibungen ergaben sich aus der mehrfach olfaktometrischen Untersuchung dreier sensorisch geschulter Prüfer (DIN 10950) in Anlehnung an Literaturdaten
- 3) Fettdruck: Auch im löslichen Kaffee geruchlich wahrnehmbar

7.4.2 Auswertung der modifizierten CHARM-Analyse

Für die Auswertung der CHARM-Analyse gingen die Geruchseindrücke ein, deren Beschreibung mit dem Geruchsprotokoll zum entsprechenden Zeitpunkt übereinstimmte. Für die Auswertung der CHARM-Analyse erfolgte zunächst eine Zuordnung des Tastsignals zu dem dazugehörigen Geruchseindruck. Durch Ausmessen des Tastsignals erhält man die Dauer des Geruchseindruckes, wobei 10 cm Tastsignal einer Geruchsdauer von einer Minute entsprechen.

Die Ergebnisse der Auswertung werden in einem Aromaprofil dargestellt. Dafür ist es notwendig, die Geruchseindrücke zu sogenannten Deskriptoren zusammenzufassen. Tabelle 23 zeigt, welche Aromastoffe unter welchen Deskriptoren, bei Untersuchungen mit der DB-5-Kapillarsäule bzw. der OV-1701-Kapillarsäule, zusammengefaßt wurden.

Tabelle 23: Deskriptoren für die Erstellung der Aromaprofile an der DB-5 Säule.

Deskriptor	Geruchseindruck DB-5 (gemäß Tabelle 21)	Geruchseindruck OV-1701 (gemäß Tabelle 22)
buttrig, Karamel	8, 9, 14	4, 10, 14
pilzig	40, 48	32
röstig, verbrannt, erdig	26, 27, 34, 35, 36, 37, 41, 46, 47, 50, 51	24, 27, 31, 33, 34, 35, 37, 42, 45, 46, 47
Schoko, malzig	7, 11	7, 8, 11, 21
gärig, aldehydisch, fruchtig	1, 3, 5, 12, 15, 18, 19, 42, 43, 52	2, 6, 12, 16, 19, 20, 23, 38
kartoffelartig, stinkig, schwefelig	4, 13, 16, 17, 22, 23, 30, 32, 33, 39	13, 15, 26, 28, 29, 36, 41
grasig, paprikaartig, bohnenartig	10, 20, 21, 53, 54	18, 25, 38, 44
faulig, käsig	2, 6, 28, 29, 31	1, 3, 5, 9, 22
Honig, süßlich, phenolisch	25, 38, 45, 49	39, 40, 43
fuchsig	24, 44	17

Die unter den Deskriptoren zusammengefaßten Geruchseindrücke gehen in der Summe ihrer Geruchsdauer in die Aromaprofile ein. Die so ermittelten Werte wurden in Netz- oder in Balkendiagrammen dargestellt.

7.5 Speicheluntersuchungen

7.5.1 menschlicher Speichel

Insgesamt 10 Probanden (3 männliche, 7 weibliche) standen für die Speicheluntersuchung zur Verfügung. Die persönlichen Daten der Probanden sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Persönliche Daten der Probanden für die Speichelprobenahme.

Proband	Alter	Raucher / Nichtraucher	Kaffeetrinker / Nichtkaffeetrinker	Geschlecht
M1	32 Jahre	Raucher	Kaffeetrinker	Männlich
M2	25 Jahre	Nichtraucher	Kaffeetrinker	Männlich
M3	24 Jahre	Nichtraucher	Nichtkaffeetrinker	Männlich
W1	27 Jahre	Raucher	Kaffeetrinker	Weiblich
W2	23 Jahre	Raucher	Kaffeetrinker	Weiblich
W3	25 Jahre	Nichtraucher	Kaffeetrinker	Weiblich
W4	28 Jahre	Nichtraucher	Kaffeetrinker	Weiblich
W5	24 Jahre	Nichtraucher	Nichtkaffeetrinker	Weiblich
W6	27 Jahre	Nichtraucher	Nichtkaffeetrinker	Weiblich
W7	24 Jahre	Nichtraucher	Nichtkaffeetrinker	Weiblich

Probenahme des menschlichen Speichels

Die Probanden erscheinen nüchtern zur Speichelabgabe, d.h. sie haben für mindestens zwei Stunden nicht gegessen, nicht getrunken und nicht geraucht (Ausnahme: Wasser).

Die Speichelflußanregung erfolgt durch genau 10-minütiges Kauen auf einer Paraffinkugel (Hersteller: Firma Vivadent, Lichtenstein, Testset Dentobuff). Während dieser zehn Minuten wird der Speichel laufend in einen 30 mL-Plastikbecher abgegeben. Der Speichel wird bei +4°C für maximal 10 Tage gelagert.

Bestimmung der Speichelflußrate

Durch die vollständige Abgabe des Speichels während der Probenahme wird die abgegebene Menge Speichel über einen Zeitraum von zehn Minuten bestimmt. Die Angabe der Speichelflußrate erfolgt in [mL/min]. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen.

Tabelle 25: Ergebnisse Speichelflußraten.

Proband	Speichelflußrate [mL/min]
M1	0,6
M2	1,9
M3	1,9
W1	2,5
W2	1,0
W3	4,8
W4	1,4
W5	3,0
W6	2,2
W7	4,1

Bestimmung der Pufferkapazität

Die Pufferkapazität (d.h. der Gehalt an Speichelsalzen) der einzelnen Speichelproben wird mittels des Testsets „Dentobuff“ der Firma Vivadent festgestellt. Hierfür wird mittels einer Pipette ein Tropfen der Speichelprobe auf ein Teststäbchen gegeben, und der entstehende Farbton nach fünf Minuten mit einer Farbskala verglichen. Die Farbskala unterscheidet dabei zwischen hoher Pufferkapazität (blau), mittlerer Pufferkapazität (grün) und niedriger Pufferkapazität (gelb).

Tabelle 26: Ergebnisse Pufferkapazitäten.

Proband	Pufferkapazität
M1	niedrig
M2	hoch
M3	mittel
W1	hoch
W2	mittel
W3	hoch
W4	hoch
W5	mittel
W6	hoch
W7	hoch

Bestimmung des Proteingehalts

Für die Bestimmung des Proteingehaltes der Speichelproben wird eine photometrische Methode angewendet. Das Prinzip beruht auf der Bestimmung nach BRADFORD (1976). Für die Kalibriergerade wurden verschieden konzentrierte α -Amylase-Lösungen vermessen.

Lösungen:

Lösung 1: 10 mL Ethanol (96 %)
20 mL Phosphorsäure (88 %)
35 mg Coomassie Serva Blue G

Lösung 2: 3 mL Lösung 1
3 mL Phosphorsäure (88 %)
1,5 mL Ethanol (96 %)
42,5 mL destilliertes Wasser
bei Raumtemperatur unter Lichtauschluß aufbewahren

Standardlösungen: Standard 1: 5,00 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 2: 2,50 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 3: 1,00 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 4: 0,50 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 5: 0,25 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 6: 0,20 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 7: 0,10 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser
Standard 8: 0,05 g α -Amylase in 100 mL destilliertem Wasser

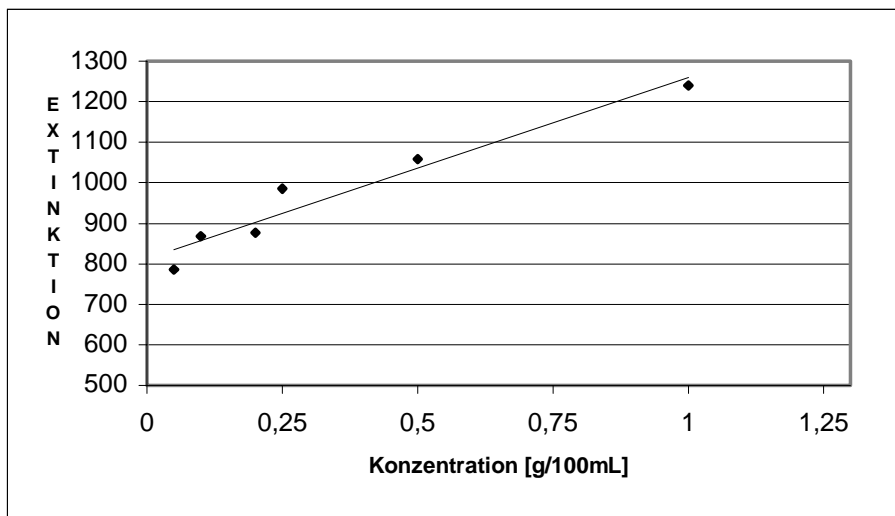


Abbildung 40 : Kalibriergerade α -Amylase
Kalibrierfunktion: $447,62x + 812,33$ ($r = 0,9419$)

Durchführung:

In eine Mikrotiterplatte werden jeweils 50 μ L der Standardlösung bzw. der Speichelprobe gegeben. Diese werden jeweils mit 200 μ L Lösung 2 versetzt. Für den Blindwert werden 50 μ L destilliertes Wasser ebenfalls mit 200 μ L Lösung 2 versetzt.

Im Mikroplattenreader wird die Platte für 10 sec geschüttelt und bei 590 nm gegen den Blindwert vermessen.

Tabelle 27: Ergebnisse Proteingehalt der Speichelproben.

Proband	Extinktion [Skt]	Proteingehalt [g/100mL]
M1	1404	1,321
M2	1079	0,596
M3	1059	0,552
W1	913	0,225
W2	995	0,408
W3	1285	1,055
W4	1135	0,720
W5	1178	0,816
W6	1196	0,857
W7	1136	0,723

7.5.2 künstlicher Speichel

Herstellung des künstlichen Speichels (nach VAN RUTH et al. 1995):

250 mL dest. Wasser

- + 5,4 g Mucin
- + 15 mmol (→ 3,42 g) Kaliumhydrogenphosphat x Trihydrat
- + 15 mmol (→ 1,19 g) Kaliumchlorid
- + 7,5 mmol (→ 1,10 g) Calciumchlorid
- + 37,5 mmol (→ 2,19 g) Natriumchlorid
- + 0,2 % (→ 0,5 g) Natriumazid
- + 0,1 % (→ 0,25 g) Anti-Schaummittel

15 Std. mit Stickstoff purgen (50 mL/min)

- + 15,5 mmol (→ 13,02 g) Natriumhydrogencarbonat
- + 500.000 Units α -Amylase

Lösung wird mit 2N Salzsäure auf pH 7 eingestellt und bei +4°C gelagert.

Zur Herstellung des künstlichen Speichels ohne Amylase wird analog verfahren, jedoch keine α -Amylase vor der Einstellung des pH-Wertes hinzugefügt.

Zur Herstellung der künstlichen Speichelsalz-Lösung werden nur Kaliumhydrogenphosphat x Trihydrat, Natriumchlorid, Natriumazid und Kaliumchlorid in den oben angegebenen Konzentrationen eingewogen.

7.6 Sensorische Untersuchungen

7.6.1 Charakterisierung des Panels

Teilnehmer: 20 Studenten und Mitarbeiter des Institutes für Biochemie und Lebensmittelchemie, Universität Hamburg

Alter: 22-33 Jahre

Geschlecht: 9 männliche und 11 weibliche Prüfer

Tabelle 28: Detaillierte Beschreibung der Prüfer.

	männlich	weiblich
Kaffeetrinker	89 %	91 %
Raucher	22 %	9 %
davon trinken		
mehr als 3 Tassen täglich	56 %	0 %
2-3 Tassen täglich	11 %	37 %
1 Tasse täglich	0 %	9 %
mehrmals in der Woche	11 %	37 %
einmal in der Woche	0 %	9 %
selten	11 %	9 %
Zusätze		
Schwarzer Kaffee	11 %	0 %
Schwarzer Kaffee mit Zucker	0 %	0 %
mit Milch	67 %	70 %
mit Milch und Zucker	22 %	30 %
Art des Zusatzes		
Milch 0,3 % Fett	0 %	8 %
Milch 1,5 % Fett	21 %	31 %
Milch 3,5 % Fett	29 %	38 %
Kondensmilch 4 % Fett	14 %	23 %
Kondensmilch 7,5 % Fett	14 %	0 %
Schlagsahne 30 % Fett	14 %	0 %
Kaffeeweißer	8 %	0 %
weitere Produkte		
Löslicher Kaffee	0 %	0 %
Kaffee-Spezialitäten (Instantprodukte)	11 %	67 %

7.6.2 Prüfformulare

Dreiecksprüfung (Triangel-Test) DIN ISO 4120

Prüfgut: **Kaffeegetränk**

Name des Prüfers: _____

Prüfanleitung:

Ihnen liegen drei Probensätze mit jeweils drei Proben vor. In jedem Probensatz sind zwei Proben identisch und eine Probe abweichend. Verkosten Sie die Proben bitte in der vorgegebenen Reihenfolge. (Probensätze von vorne nach hinten, Prüfproben von links nach rechts) und kreuzen Sie jeweils die abweichende Probe an. Achten Sie auf ein zügiges Verkosten.

Probensatz 1. auf geschmackliche und geruchliche Ausprägung und Bevorzugung

Probensatz 2. auf geschmackliche und geruchliche Ausprägung und Bevorzugung

Probensatz 3. auf geschmackliche und geruchliche Ausprägung und Bevorzugung

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

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

Abbildung 41: Prüfformular Triangeltest.

Intensitätsprüfung DIN 10966

Geruch

Prüfgut: **Kaffeegetränk**

Name des Prüfers: _____

Dem Geschmack wird jeweils ein Wert der Intensitätsskala von 0 bis 5 zugeordnet.
Achten Sie auf ein zügiges Verkosten.

Intensitätsskala:

- 0 = nicht vorhanden
- 1 = schwach erkennbar
- 2 = erkennbar
- 3 = gut erkennbar
- 4 = sehr gut erkennbar
- 5 = dominierend

Beschreibung	Intensität Einzelprobe	Intensität Doppelprobe
Aromatisch	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Bitter	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Butter	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Kaffee	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Karamel	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Malzig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Milchig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Röstig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Sahnig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Säuerlich	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Sonstiges	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5

Abbildung 42: Prüfformular Intensitätsprüfung Geruch.

Intensitätsprüfung DIN 10966

Geschmack

Prüfgut: **Kaffeegetränk**

Name des Prüfers: _____

Dem Geschmack wird jeweils ein Wert der Intensitätsskala von 0 bis 5 zugeordnet.
Achten Sie auf ein zügiges Verkosten.

Intensitätsskala:

- 0 = nicht vorhanden
- 1 = schwach erkennbar
- 2 = erkennbar
- 3 = gut erkennbar
- 4 = sehr gut erkennbar
- 5 = dominierend

Beschreibung	Intensität Einzelprobe	Intensität Doppelprobe
Adstringierend	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Bitter	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Butter	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Intensiv	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Kaffee	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Milchig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Röstig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Sahnig	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Säuerlich	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
Verbrannt	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5
sonstiges	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 0 1 2 3 4 5

Abbildung 43: Prüfformular Intensitätsprüfung Geschmack.

7.7 Meßwerte

7.7.1 pH-Wert, Oberflächenspannung und Temperaturverlauf

pH-Werte der Kaffeezusätze

Die Messung des pH-Wertes erfolgte bei 40°C nach vorhergehender Kalibrierung des pH-Meters mit Pufferlösungen. Die pH-Werte der Zusätze wurden aus einer Lösung von 30 g abgekochtem und danach abgekühltem Leitungswasser und 6 g Zusatz bei 40°C bestimmt.

Tabelle 29: pH-Werte Kaffeegetränke / Zusätze.

Kaffeegetränke	Zusätze	Coffea Arabica	Coffea Robusta	lösl. Kaffee
Schwarz	7,76	4,94	5,96	5,10
Kondensmilch (0,1 % Fett)	6,51	5,66	6,20	5,83
H-Milch (0,3 % Fett)	6,81	5,59	6,31	5,82
Magermilchpulver (1 % Fett)	6,55	6,17	6,36	5,68
H-Milch (3,5 % Fett)	6,82	5,60	6,39	5,80
Kondensmilch (10 % Fett)	6,53	5,47	6,26	5,78
Kaffeesahne (10 % Fett)	6,87	5,50	6,25	5,76
H-Schlagsahne (30 % Fett)	6,81	5,61	6,34	5,69
Kaffeeweisser (34 %)	7,57	6,96	7,19	5,61

Oberflächenspannung des Kaffeegetränks

Gerät: Tensiometer

Lösungen: Leitungswasser, frisch hergestelltes Kaffeegetränks und Kaffeegetränke mit 20 %igem Zusatz

Temperatur: 40°C

Tabelle 30: Meßwerte Oberflächenspannung.

Kaffeegetränke	Oberflächenspannung [dynes/cm]
Leitungswasser	71,6
Schwarz	42,2
Kondensmilch (0,1 % Fett)	43,8
H-Milch (0,3 % Fett)	43,1
Magermilchpulver (1 % Fett)	43,9
H-Milch (3,5 % Fett)	43,5
Kondensmilch (10 % Fett)	43,9
Kaffeesahne (10 % Fett)	43,5
H-Schlagsahne (30 % Fett)	41,5
Kaffeeweisser (34 %)	32,0
künstlicher Speichel	41,5
menschlicher Speichel	41,5

Temperaturverläufe der Kaffeegetränke

Zur Ermittlung des Temperaturverlaufs des Kaffeegetränkes unter Verbraucherverhältnissen wurde das frisch zubereitete Getränk in eine handelsübliche Kaffeetasse überführt, und die Temperatur in definierten Zeitabständen gemessen.

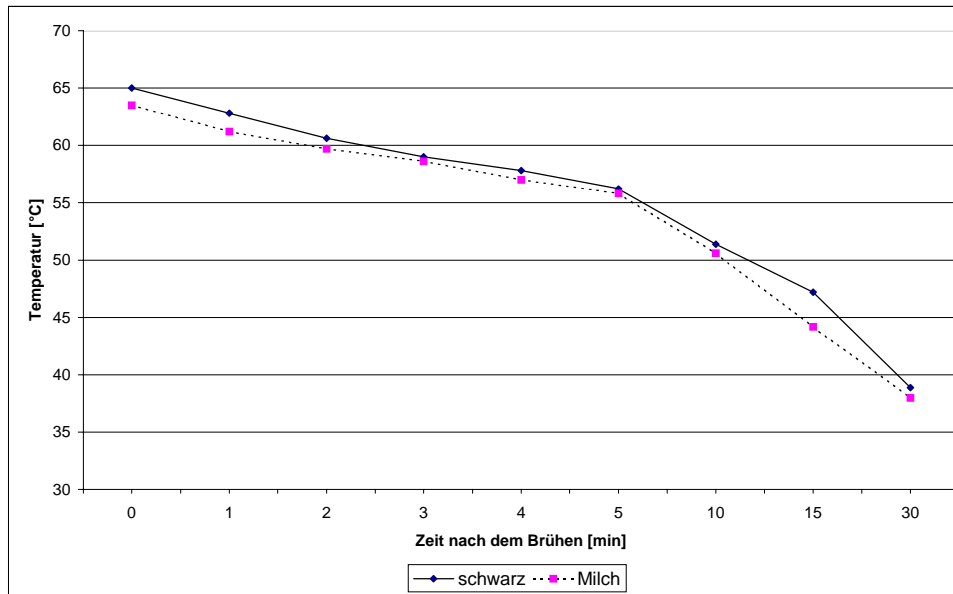


Abbildung 44: Temperaturverlauf des Kaffeegetränks (Kaffeetasse).

Zur Ermittlung des Temperaturverlaufs des Kaffeegetränkes, während der Equilibrierungszeit bei der externen SHS II, wurde die Temperatur in definierten Zeitabständen gemessen.

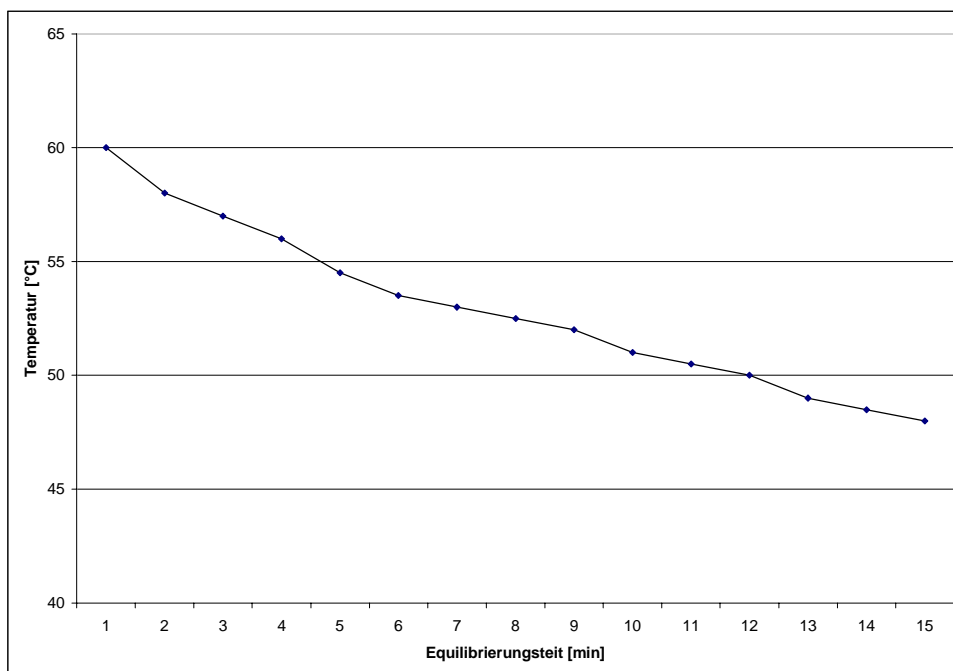


Abbildung 45: Temperaturverlauf des Kaffeegetränks (externe SHS II).

Zur Ermittlung des Temperaturverlaufs des Kaffeegetränkes, während der Purgezeit bei der externen DHS, wurde die Temperatur in definierten Zeitabständen gemessen.

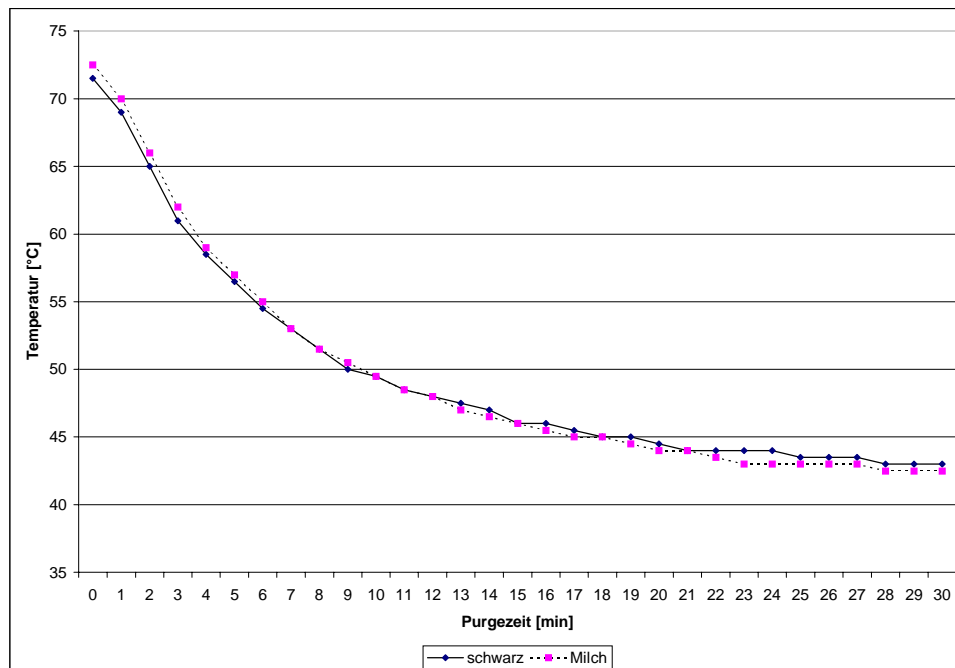


Abbildung 46: Temperaturverlauf des Kaffeegetränks (externe DHS).

7.7.2 Berechnung der RI-Werte

Der RI berechnet sich nach dem Retentionsindexsystem von VAN DEN DOOL und KRATZ (1963):

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

- N: Anzahl der C-Atome des letzten Alkans vor der unbekanntes Substanz
 RT (Analyt): Retentionszeit der unbekanntes Substanz
 RT (n-Alkan): Retentionszeit des letzten n-Alkans vor der unbekanntes Substanz
 RT (n-Alkan + 1): Retentionszeit des nächsten n-Alkans nach der unbekanntes Substanz

Die verwendeten Alkanstandards enthalten die n-Alkane von C 6 (Hexan) bis C 18 (Octadecan). Die n-Alkane erhalten definitionsgemäß den RI-Wert: $RI(\text{Alkane}) = 100 * n$

Die Retentionszeiten der n-Alkane, die zur Berechnung der Retentionsindices herangezogen wurden, stellen das arithmetrische Mittel aus drei Injektionen dar.

Tabelle 31 zeigt die ermittelten Retentionszeiten.

Tabelle 31: Retentionszeiten der n-Alkane.

n-Alkan	Retentionszeit DB-5 (GC/FID)	Retentionszeit OV-1701 (GC/FID)	Retentionszeit OV-1701 (GC/MS)	Retentionszeit FFAP (GC/MS)
C 6	6:32	9:10	8:92	5:54
C 7	10:96	13:12	11:53	5:97
C 8	15:97	17:59	15:06	6:90
C 9	20:12	21:91	18:91	8:72
C 10	23:39	25:80	22:70	11:34
C 11	26:12	29:51	26:26	14:44
C 12	28:43	33:01	29:59	17:82
C 13	30:48	36:16	32:69	21:10
C 14	32:35	38:91	35:61	24:27
C 15	34:08	41:34	38:33	27:26
C 16	35:71	43:52	40:73	30:16
C 17	37:24	45:48	42:75	32:83
C 18	38:70	47:39	44:48	35:25

7.7.3 Meßergebnisse GC/O, GC/FID, GC/MS und Sensorik

7.7.3.1 Meßergebnisse GC/O Röstkaffee und löslicher Kaffee (Mittelwerte)

Tabelle 32: Auswertung GC/O Robusta (externe SHS II): Länge der Deskriptoren in [cm].

Zusatz	buttrig, karamel	pilzig	röstig, verbrannt, erdig	schoko, malzig	gärig, aldehydisch, fruchtig	kartoffelartig, stinkig, schwefelig	grasig, Paprika, Bohne	faulig, käsig	Honig, süßlich, phenolisch	fuchsig
Schwarz	4,98	2,43	18,07	4,77	13,37	12,62	7,07	8,22	7,83	2,63
KM 0,1 %	3,53	2,13	15,27	3,73	9,33	11,90	5,47	5,70	8,07	2,17
UHT 0,3 %	4,23	1,43	16,95	4,43	10,32	13,05	5,65	5,70	7,10	2,95
MMP 1 %	3,50	1,37	13,08	3,57	7,53	11,33	5,55	4,03	8,25	2,47
UHT 3,5 %	3,70	1,23	15,70	5,67	9,20	12,02	6,97	7,08	8,98	2,13
KM 10 %	4,60	1,27	13,93	4,40	12,03	11,80	5,95	5,73	5,80	2,10
KS 10 %	4,03	1,97	15,60	4,00	9,70	11,05	3,87	5,97	5,20	2,30
SS 30 %	3,67	0,87	13,70	4,17	7,50	9,67	6,27	4,33	5,53	2,43
KW 34 %	3,57	1,37	13,13	3,33	7,23	9,80	5,10	4,55	5,70	2,13

Tabelle 33: Auswertung GC/O Arabica (externe SHS II): Länge der Deskriptoren in [cm].

Zusatz	buttrig, karamel	pilzig	röstig, verbrannt, erdig	schoko, malzig	gärig, aldehydisch, fruchtig	kartoffelartig, stinkig, schwefelig	grasig, Paprika, Bohne	faulig, käsig	Honig, süßlich, phenolisch	fuchsig
Schwarz	4,95	1,63	15,10	3,93	9,97	11,27	7,82	7,12	7,97	3,65
KM 0,1 %	4,73	1,33	16,47	4,30	11,73	11,48	8,08	6,50	6,97	2,03
UHT 0,3 %	4,43	2,50	14,62	3,73	6,82	9,55	8,47	4,67	7,05	2,03
MMP 1 %	5,18	1,30	13,12	4,40	8,03	10,60	8,10	5,13	8,57	3,02
UHT 3,5 %	5,03	1,33	15,07	3,83	8,90	10,60	7,37	4,63	6,97	2,57
KM 10 %	4,87	1,50	12,77	4,13	9,30	12,07	5,27	6,30	11,27	2,57
KS 10 %	5,17	1,50	12,08	3,80	8,33	10,80	8,27	6,67	8,37	2,77
SS 30 %	3,63	1,07	12,95	3,17	7,40	8,77	6,80	6,57	8,87	3,73
KW 34 %	6,00	1,70	16,33	3,97	8,13	11,63	8,27	7,82	10,00	2,62

Tabelle 34: Blindwerte der Zusätze GC/O (externe SHS II): Länge der Deskriptoren in [cm].

Zusatz	buttrig, karamel	pilzig	röstig, verbrannt, erdig	schoko, malzig	gärig, aldehydisch, fruchtig	kartoffelartig, stinkig, schwefelig	grasig, Paprika, Bohne	faulig, käsig	Honig, süßlich, phenolisch	fuchsig
KM 0,1 %	0,00	2,10	1,60	2,00	3,95	2,40	1,60	2,10	1,70	0,00
UHT 0,3 %	1,2	2,0	1,45	1,25	4,9	2,8	4,95	1,55	2,3	0,00
MMP 1 %	1,30	1,95	5,81	2,15	4,55	4,60	3,55	2,35	0,00	1,65
UHT 3,5 %	1,70	1,20	3,10	1,75	4,85	3,50	2,55	2,40	1,30	0,00
KM 10 %	1,75	1,45	0,45	1,5	3,25	2,5	3,05	1,7	2,55	0,25
KS 10 %	2,50	1,95	1,15	1,80	5,25	4,35	3,10	4,00	1,70	0,00
SS 30 %	1,7	2,3	1,95	1,05	4	2,8	4,05	3,6	3,6	0,00
KW 34 %	1,85	2,10	3,95	2,35	4,20	4,10	3,90	0,50	2,25	0,60

Tabelle 35: Auswertung GC/O löslicher Kaffee (externe DHS): Länge der Deskriptoren in [cm].

Zusatz	buttrig, karamel	pilzig	röstig, verbrannt, erdig	schoko, malzig	gärig, aldehydisch, fruchtig	kartoffelartig, stinkig, schwefelig	grasig, Paprika, Bohne	faulig, käsig	Honig, süßlich, phenolisch
Schwarz	6,08	1,68	15,58	2,76	9,92	8,31	1,83	4,34	8,83
KM 0,1 %	3,52	1,55	11,91	3,02	8,41	8,13	1,38	5,37	7,20
UHT 0,3 %	4,29	1,10	12,23	1,43	6,97	4,24	0,60	4,31	5,09
MMP 1 %	4,60	1,35	13,38	2,78	9,68	7,76	2,69	4,67	5,63
UHT 3,5 %	3,45	1,55	12	1,94	7,74	5,85	2,1	3,91	5,53
KM 10 %	3,20	1,36	11,38	1,88	10,13	5,06	1,43	4,23	4,80
KS 10 %	4,31	1,55	10,18	1,44	7,99	5,08	1,58	3,62	3,81
SS 30 %	3,43	1,28	6,71	2,78	7,37	4,98	1,08	5,69	1,73
KW 34 %	6,33	1,25	14,10	2,03	9,08	8,34	1,24	4,00	5,66

7.7.3.2 Meßergebnisse GC/MS Röstkaffee und löslicher Kaffee

Tabelle 36: MS-Daten der identifizierten Aromastoffe.

Stoffname ^{a)}	Geruch ^{b)}	MS-Daten [m/z (%) ^{c)}]	RI-Wert OV-1701	Ret.Zeit	Iden. ^{d)}	Iden. ^{d)} lösl. Kaffee	RI-Wert FFAP	Ret.Zeit	Iden.
Acetaldehyd	fruchtig	44 (100)	< 500	7,10	X/G	X/G	<600	5,90	X
Dimethylsulfid	faulig	62 (100) / 47 (95) / 46 (35) / 61 (30)	< 500	7,07	G	G	753	6,47	X
Propanal (Propionaldehyd)	fruchtig / stechend	58 (100) / 57 (35)	< 600	8,13	X/G	X/G	804	7,02	X
Methylmercaptan (Methanthiol)	faulig	47	<600	8,00	X/G	X/G	-	-	-
Methylpropanal (Isobutyraldehyd)	schoko	43 (100) / 41 (90) / 72 (60)	616	9,33	X/G	X/G	827	7,40	X
Butanal	stechend	44 (100) / 43 (85) / 72 (80) / 57 (25)	653	10,32	X	X	895	8,63	X
2,3-Butandion (Diacetyl)	Butter	43 (100) / 86 (25)	665	11,10	X/G	X/G	994	11,18	X
2-Butanon	Ether	43 (100) / 72 (25) / 57 (10)	671	10,78	X	-	918	9,20	X
3-Methylbutanal (Methylbutyraldehyd)	malzig / gärig	44 (90) / 41 (100) / 58 (50)	720	12,24	X/G	X/G	934	9,61	X
2-Methylbutanal (Methylbutyraldehyd)	malzig / gärig / schoko	41 (100) / 57 (80) / 58 (75)	726	12,45	X/G	X/G	931	9,54	X
Essigsäure	essigsauer	43 (100) / 45 (90) / 60 (60) / 42/ (15)	746	13,17	X	-	1468	26,24	X
2,3-Pentandion	Butter / Karamel	43 (100) / 57 (50) / 100 (30)	755	13,60	X/G	X/G	1074	13,64	X
2-Pentanon	Ether	43 (100) / 86 (20)	760	13,65	X	X	-	-	-
3-Methyl-2-buten-1-thiol	fuchsig	41 (100) / 69 (80) / 67 (70) / 102 (50) / 53 (50)	795	14,90	G	-	-	-	-
Dimethyldisulfid	kohlartig	94 (100) / 79 (70) / 45 (70) / 96 (10)	803	15,17	X	X	1102	14,53	X
1-Methyl-1-pyrrol	rauchig	81 (100) / 80 (85) / 53 (35)	819	15,79	X	X	1166	16,70	X
Pyridin	pyridinartig	79 (100) / 52 (70) / 51 (35)	824	15,99	X/G	X	1210	18,16	X
Hexanal	grasig	44 (100) / 56 (85) / 57 (45) / 72 (20)	870	17,75	X/G	X/G	1103	14,54	X
Methylpyrazin	nussig, röstig	94 (100) / 67 (60) / 53 (15)	900	18,92	X/G	X/G	1295	20,94	X
4-Methylthiazol	nussig, grün	99 (100) / 71 (80) / 72 (40)	935	20,23	X/G	-	1309	21,38	X
Furfural	mandelartig	96 (100) / 95 (90)	952	20,89	X/G	X	1497	27,20	X
2-Methylbutansäure	schweißig / käsig	74 (100) / 57 (50-80) / 87 (30) / 45 (25)	985	22,14	X/G	-	1687	32,33	X
3-Methylbutansäure	schweißig / käsig	60 (100) / 45 (35) / 87 (30) / 42 (30)	980	21,96			1687	32,33	
2,5 / 2,6-Dimethylpyrazin	röstig / muffig	108 (100) / 42 (95) / 81 (15)	981	22,00	X/G	X/G	1352	22,74	X
Ethylpyrazin	Erdnuß, Butter, nussig	107 (100) / 108 (65) / 80 (25)	988	22,25	X/G	-	1364	23,14	X
2-Furfurylthiol (FFT)	kaffeeartig / röstig	81 (100) / 53 (70) / 114 (30) / 45 (10) / 51 (5)	1010	22,37	X/G	X/G	1529	28,10	X
Methional (3-Methylthiopropionaldehyd)	gekochte Kartoffel	48 (100) / 104 (50) / 76 (30)	1027	23,62	X/G	X/G	1404	24,40	-
3-Mercapto-3-methylbutylformiat	catty / johannisbeerartig	69 (100) / 41 (60) / 68 (35) / 102 (25)	1045	24,30	G	-	-	-	-
Dimethyltrisulfid	Knoblauch / pilzig	126 (100) / 79 (50) / 45 (50)	1047	24,36	X/G	X/G	1430	25,18	X
Limonen	Zitrone	68 (100) / 79 (50) / 136 (25)	1057	24,74	X/G	X	-	-	-
2-Ethyl-5-methylpyrazin	nussig / erdig./ röstig	121 (100) / 122 (70) / 94 (15)	1065	25,03	X/G	X/G	1419	24,92	X
2,3,5-Trimethylpyrazin	röstig / muffig / Kartoffel	42 (100) / 122 (60) / 81 (15) / 54 (15)	1070	25,25	X/G	X/G	1435	25,30	X
Benzaldehyd	marzipanartig	106 (100) / 77 (100) / 105 (95)	1071	25,26	X/G	X/G	1575	29,43	X
2-Ethyl-3-methylpyrazin	röstig	121 (100) / 122 (85) / 80 (25) / 67 (25)	1073	25,32	X/G	X	1435	25,32	-
1-Octen-3-on	Champingnon	55 (100) / 70 (90) / 97 (30) / 83 (15)	1075	25,37	X/G	G	1327	25,43	-
1-Methyl-1H-pyrrol-2-carbaldehyd	fruchtig	109 (100) / 108 (80) / 80 (30) / 53 (30)	1127	27,19	X	X	1699	32,81	X

Kapitel 7: Anhang

Fortsetz. Tabelle 36

Stoffname ^{a)}	Geruch ^{b)}	MS-Daten [m/z (%) ^{c)}	RI-Wert OV-1701	Ret.Zeit	Iden. ^{d)}	Iden. ^{d)} lösl. Kaffee	RI-Wert FFAP	Ret.Zeit	Iden.
2-Isopropyl-3-methoxypyrazin	erdig / röstig / erbsenartig	137 (100) / 152 (35) / 124 (25) / 95 (5)	1144	27,68	G	G	1461	28,40	-
3,5-Dimethyl-2-ethylpyrazin (EDMP)	erdig / röstig / muffig	135 (100) / 136 (85) / 108 (10) / 107 (5)	1151	27,92	X/G	X/G	1471	26,40	X
3-Mercapto-3-methyl-1-butanol	fleischig / süßlich / suppenartig	41 (100) / 69 (75) / 75 (20)	1170	28,58	G	-	-	-	-
Phenylacetaldehyd	Honig / süß	91 (100) / 92 (30) / 65 (30) / 120 (30)	1171	28,55	X/G	X/G	1694	32,66	X
Nonanal	Eisbonbon / blumig	57 (100) / 70 (35) / 82 (30) / 98 (30) / 54 (15)	1186	29,05	X/G	X/G	1420	24,81	-
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3[2H]-furanon (Furaneol)	karamelartig / erdbeere / würzig	43 (100) / 128 (80) / 57 (65) / 85 (20)	1209	29,80	-	-	1614	30,54	-
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin (DEMP)	erdig / röstig / kartoffelartig	150 (100) / 135 (90) / 149 (75) / 56 (50) / 121 (30)	1217	30,04	X/G	X/G	1524	30,20	-
Gujacol (2-Methoxyphenol)	phenolisch / verbrannt / würzig	109 (100) / 124 (90) / 81 (80) / 53 (25)	1219	30,11	X/G	X/G	1596	30,05	X
Linalool (3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol)	blumig / muffig	93 (100) / 71 (100) / 43 (100) / 55 (80) / 121 (35)	1225	28,86	X	-	1540	31,10	-
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	grün / erdig / röstig / paprikaartig	124 (100) / 151 (20) / 94 (20) / 93 (5) / 95 (5)	1234	30,67	X/G	G	1558	31,15	-
H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazin	erdnußartig / nussig	119 (100) / 134 (60) / 78 (20) / 52 (20) / 135 (25)	1237	30,76	X	-	-	-	-
(E)-2-Nonenal	Karton / fettig / Gurke	43 (100) / 55 (100) / 70 (80) / 83 (80) / 96 (30)	1266	32,30	X/G	-	1471	28,90	X
2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3[2H]-furanon (Homofuraneol, EHMF)	gewürzartig	97 (100) / 57 (90) / 69 (70) / 41 (30) / 113 (50) / 142 (50)	-	-	-	-	-	-	-
1-(2-Furanylmethyl)-1H-pyrrol	würzig	81 (100) / 147 (50) / 53 (45)	1299	32,67	X	X	> 1800	37,16	-
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2[5H]-furanon (Sotolon)	Maggi höher verd.: karamel / würzig	88 (100) / 43 (60) / 127 (40) / 128 (30) / 55 (30)	1389	35,30	G	-	-	-	-
5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2[5H]-furanon (Abhexon)	gewürzartig	97 (100) / 57 (70) / 113 (40) / 142 (40) / 85 (25)	1403	35,66	-	-	-	-	-
4-Ethyl-2-methoxyphenol (4-Ethylguajacol)	phenolisch / verbrannt / würzig / honigartig	137 (100) / 152 (40) / 77 (10) / 109 (10)	1414	36,10	X/G	X/G	-	42,17	X
2-Methoxy-4-vinylphenol (Vinylguajacol)	phenolisch / verbrannt / würzig / honigartig	150 (100) / 135 (100) / 107 (70) / 77 (70)	1471	37,53	X/G	X	-	-	-
β-Damascenon	honigartig / süß / würzig	69 (100) / 121 (75) / 105 (30) / 190 (20)	1502	38,38	X/G	-	-	-	-
Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd)	vanilleartig	152 (100) / 151 (100) / 109 (20)	1631	41,36	X/G	-	-	-	-

a) in der Reihenfolge ihres Retentionsverhaltens auf OV-1701

b) gemäß Geruchsbeschreibung am Sniffing Port

c) prozentuale Abschätzung

d) Identifizierung: aufgeführte Verbindungen wurden in Coffea Arabica und Coffea Robusta bzw. löslichen Kaffee identifiziert

G: Zuordnung über Geruchsbeschreibung am Sniffing-Port

X: Zuordnung über MS-Spektrum der Referenzsubstanzen, RI-Wert und MS-Bibliothek Nist 98 (National Institute of Standards and Technology)

Tabelle 37: Arabica MS-Werte (Peakflächen - Mittelwerte).

Verbindung	schwarz	KM 0,1 %	UHT 0,3 %	MMP	UHT 3,5 %	KM 10%	KS	SS	KW
Methylpropanal	1,75E+08	1,47E+08	1,53E+08	8,24E+07	1,50E+08	1,50E+08	1,99E+08	1,18E+08	1,32E+08
2MB	2,47E+08	1,58E+08	1,98E+08	1,05E+08	1,76E+08	1,86E+08	2,10E+08	1,27E+08	1,25E+08
3MB	1,35E+08	7,75E+07	9,94E+07	5,10E+07	8,85E+07	9,20E+07	1,13E+08	6,46E+07	6,23E+07
Phenylacetaldehyd	1,02E+07	2,76E+06	5,68E+06	3,81E+06	6,02E+06	6,71E+06	7,06E+06	5,07E+06	3,90E+06
Nonanal	2,49E+06	2,11E+05	4,69E+05	9,37E+05	3,82E+05	4,74E+05	1,63E+06	8,62E+05	3,09E+05
2,3-B	1,55E+08	9,16E+07	1,23E+08	8,78E+07	1,15E+08	1,45E+08	1,54E+08	1,23E+08	1,36E+08
2,3-P	1,15E+08	5,80E+07	9,31E+07	6,07E+07	7,75E+07	1,06E+08	1,10E+08	8,40E+07	8,51E+07
FFT	2,98E+07	1,13E+07	2,31E+07	1,91E+07	1,65E+07	2,05E+07	2,45E+07	1,90E+07	1,30E+07
Methional	4,54E+05	1,16E+05	3,44E+05	2,98E+05	2,62E+05	3,40E+05	3,56E+05	2,94E+05	3,05E+05
Gujacol	2,02E+06	1,49E+05	9,58E+05	4,62E+05	4,69E+05	4,54E+05	1,27E+06	8,49E+05	4,00E+05
4-Ethylgujacol	1,40E+06	0,00E+00	4,05E+05	1,57E+05	3,22E+05	7,27E+04	1,94E+05	8,46E+04	4,28E+04
Vinylgujacol	2,65E+06	3,61E+04	1,28E+06	1,72E+05	6,61E+05	2,26E+05	3,23E+05	1,65E+05	4,38E+04
EDMP	2,40E+06	2,29E+05	1,61E+06	7,72E+05	7,77E+05	9,41E+05	1,20E+06	7,88E+05	6,09E+05
2-Isobuty-3-methoxypyrazin	5,96E+05	7,73E+04	4,36E+05	1,35E+05	1,02E+05	7,49E+04	1,09E+05	3,35E+04	2,66E+04
DEMP	1,69E+05	0,00E+00	9,54E+04	3,40E+04	4,65E+04	5,28E+04	5,32E+04	1,90E+04	0,00E+00

Tabelle 38: Robusta MS-Werte (Peakflächen - Mittelwerte).

Verbindung	schwarz	KM 0,1 %	UHT 0,3 %	MMP	UHT 3,5 %	KM 10 %	KS	SS	KW
Methylpropanal	1,89E+08	1,97E+08	2,09E+08	9,67E+07	1,78E+08	1,95E+08	2,10E+08	1,69E+08	1,61E+08
2MB	2,45E+08	2,87E+08	2,84E+08	1,15E+08	2,52E+08	2,39E+08	2,53E+08	2,02E+08	1,74E+08
3MB	1,09E+08	8,84E+07	1,28E+08	5,06E+07	1,13E+08	1,03E+08	1,12E+08	8,75E+07	7,52E+07
Phenylacetaldehyd	5,83E+06	3,98E+06	6,24E+06	1,88E+06	4,57E+06	2,36E+06	4,24E+06	4,71E+06	4,59E+06
Nonanal	7,37E+05	5,00E+05	4,89E+05	4,06E+05	5,24E+05	4,44E+05	4,40E+05	6,85E+05	4,96E+05
2,3-B	7,59E+07	7,56E+07	6,49E+07	3,97E+07	6,11E+07	5,53E+07	8,07E+07	7,53E+07	9,25E+07
2,3-P	2,91E+07	2,96E+07	2,30E+07	1,16E+07	2,24E+07	1,97E+07	3,02E+07	2,66E+07	3,14E+07
FFT	1,77E+07	1,60E+07	1,21E+07	6,92E+06	1,15E+07	1,22E+07	1,49E+07	1,49E+07	9,26E+06

Forts. Tabelle 38:

Verbindung	schwarz	KM 0,1 %	UHT 0,3 %	MMP	UHT 3,5 %	KM 10 %	KS	SS	KW
Methional	1,25E+05	1,00E+05	7,95E+04	4,44E+04	1,25E+05	4,57E+04	1,15E+05	1,30E+05	1,27E+05
Gujacol	9,78E+06	3,18E+06	5,11E+06	2,15E+06	8,29E+06	3,26E+06	4,24E+06	4,36E+06	6,69E+06
4-Ethylgujacol	8,76E+06	1,80E+06	3,08E+06	1,25E+06	4,80E+06	7,91E+05	1,76E+06	7,75E+05	1,17E+06
Vinylgujacol	2,52E+06	7,36E+05	1,22E+06	4,91E+05	2,19E+06	2,94E+05	1,13E+06	4,48E+05	7,07E+05
EDMP	5,09E+06	3,67E+06	3,07E+06	1,47E+06	4,50E+06	1,61E+06	2,63E+06	2,37E+06	2,05E+06
2-Isobuty-3-methoxypyrazin	1,16E+05	6,25E+04	9,44E+04	2,89E+04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
DEMP	5,61E+05	4,02E+05	3,81E+05	1,33E+05	4,15E+05	1,48E+05	2,00E+05	1,40E+05	1,51E+05

Tabelle 39: Löslicher Kaffee MS-Werte (Peakflächen – Mittelwerte).

Verbindung	Schwarz	KM 0,1 %	UHT 0,3 %	MMP	UHT 3,5 %	KM 10 %	KS	SS	KW
Acetaldehyd	7,53E+06	8,05E+06	7,34E+06	5,85E+06	6,15E+06	6,79E+06	6,82E+06	4,91E+06	7,38E+06
Propanal	1,52E+07	4,02E+07	7,31E+07	1,99E+07	6,30E+07	5,10E+07	9,85E+07	3,73E+07	1,79E+07
Methylpropanal	8,54E+07	9,09E+07	8,92E+07	9,13E+07	9,37E+07	7,82E+07	8,16E+07	6,66E+07	7,32E+07
2MB	8,46E+07	8,39E+07	8,67E+07	8,32E+07	8,88E+07	7,17E+07	7,28E+07	6,02E+07	5,04E+07
3MB	4,04E+07	3,96E+07	3,75E+07	3,84E+07	4,18E+07	3,44E+07	3,49E+07	2,86E+07	2,58E+07
Phenylacetaldehyd	2,06E+06	1,34E+06	1,70E+06	1,73E+06	1,86E+06	9,10E+05	1,50E+06	1,48E+06	4,70E+05
Nonanal	7,37E+05	3,93E+05	5,33E+05	1,07E+06	3,83E+05	4,90E+05	5,77E+05	4,83E+05	3,70E+05
2,3-B	2,15E+07	2,85E+07	2,92E+07	3,86E+07	2,71E+07	2,54E+07	2,97E+07	2,51E+07	4,54E+07
2,3-P	4,63E+06	4,31E+06	5,77E+06	6,45E+06	5,80E+06	4,75E+06	5,45E+06	5,43E+06	6,07E+06
FFT	1,40E+06	8,37E+05	1,07E+06	1,21E+06	1,21E+06	1,33E+06	1,20E+06	8,20E+05	2,70E+05
Gujacol	1,57E+06	5,23E+05	6,63E+05	8,33E+05	1,22E+06	3,20E+05	7,13E+05	7,70E+05	2,10E+05

7.7.3.3 Meßergebnisse Speicheluntersuchungen GC/FID, GC/O, GC/MS (Mittelwerte) und OBS

Tabelle 40: GC/FID – Peakreas: menschlicher Speichel, Arabica (externe DHS).

Proband	Propanal	Methylpropanal	2,3-B	3MB	2MB	2,3-P	FFT
Wasser	1,58E+06	1,12E+06	1,34E+06	2,66E+06	3,45E+06	2,11E+06	9,84E+04
M1	8,12E+05	9,18E+05	2,29E+05	3,21E+05	4,08E+05	1,33E+05	5,57E+05
M2	1,83E+06	3,67E+06	1,82E+06	3,21E+06	4,48E+06	1,87E+06	1,52E+05
M3	1,21E+06	2,23E+06	1,19E+06	2,21E+06	3,07E+06	1,27E+06	1,45E+05
W1	2,68E+06	3,78E+06	1,58E+06	2,84E+06	4,02E+06	1,65E+06	1,02E+05
W2	2,29E+06	1,52E+06	1,21E+06	2,14E+06	2,96E+06	1,70E+06	2,34E+05
W3	3,38E+06	4,22E+06	1,81E+06	3,27E+06	4,54E+06	1,91E+06	1,29E+05
W4	5,18E+05	3,57E+06	2,10E+06	3,79E+06	5,04E+06	2,52E+06	2,90E+05
W5	2,68E+06	3,48E+06	1,55E+06	2,83E+06	3,96E+06	1,83E+06	1,45E+05
W6	1,66E+06	2,62E+06	1,55E+06	2,66E+06	3,62E+06	1,91E+06	1,98E+05
W7	2,13E+06	3,25E+06	1,44E+06	2,75E+06	3,77E+06	1,70E+06	1,89E+05

Tabelle 41: GC/FID - Peakareas: menschlicher Speichel, Robusta (externe DHS).

Proband	Propanal	Methylpropanal	2,3-B	3MB	2MB	2,3-P	FFT
Wasser	1,09E+06	2,50E+06	5,72E+05	1,86E+06	3,20E+06	3,56E+05	6,00E+04
M1	9,81E+05	4,09E+06	1,01E+06	3,51E+06	5,75E+06	5,67E+05	1,41E+05
M2	2,61E+06	3,81E+06	1,20E+06	3,76E+06	5,67E+06	6,35E+05	1,96E+05
M3	2,79E+06	4,16E+06	8,60E+05	2,97E+06	5,09E+06	4,92E+05	1,14E+05
W1	5,43E+05	1,72E+06	3,92E+05	1,62E+06	2,68E+06	2,91E+05	1,30E+05
W2	1,89E+06	4,62E+06	1,08E+06	3,18E+06	5,63E+05	6,11E+05	2,23E+05
W3	3,25E+06	5,77E+06	1,19E+06	4,24E+06	7,19E+06	6,41E+05	1,38E+05
W4	4,10E+05	4,33E+06	9,47E+05	2,87E+06	5,12E+06	4,94E+05	1,06E+05
W5	3,57E+06	5,29E+06	1,08E+06	3,79E+06	6,59E+06	5,48E+05	9,44E+04
W6	3,21E+06	5,42E+06	1,29E+06	3,88E+06	6,72E+06	6,77E+05	2,16E+05
W7	3,23E+06	4,75E+06	1,01E+06	3,30E+06	5,51E+06	5,61E+05	1,53E+05

Tabelle 42: GC/O – Länge der Deskriptoren [cm]: künstlicher Speichel (externe DHS).

Deskriptor	Arabica	Arabica+ Speichel	Robusta	Robusta + Speichel	Beste Bohne +Wasser	Beste Bohne +Salze	Beste Bohne + Salze + Mucin	Beste Bohne + Speichel
buttrig, karamel	2,83	3,22	3,42	2,28	3,09	3,65	3,11	4,23
pilzig	0,93	1,86	1,57	1,61	2,25	2,03	2,43	2,15
röstig, verbrannt, erdig	10,96	16,14	12,35	12,77	15,34	13,24	12,87	17,74
schoko, malzig	3,12	3,3	3,43	3,38	3,44	2,86	2,74	3,43
gäurig, aldehydisch, fruchtig	14,43	10,86	10,38	11,28	10,26	7,71	8,42	10,71
kartoffelartig, stinkig, schwefelig	11,17	15,13	12,85	13,45	12,72	12,42	10,51	12,05
grasig, Paprika, Bohne	13,83	15,79	14,45	12,59	12,32	11,01	12,35	13,9
faulig, käsig	8,75	6,19	7,2	8,91	7,58	7,08	6,34	6,54
Honig, süßlich, phenolisch	13,25	13,2	15,01	13,77	13,8	11,18	9,7	13,25
fuchsig	5,4	2,88	4,49	4,04	2,77	3,48	2,3	3,3

Tabelle 43: GC/MS – Peakareas: künstlicher Speichel (externe DHS).

Verbindung	Arabica				Robusta			
	Wasser	Speichelsalze	Speichel ohne Amylase	Speichel	Wasser	Speichelsalze	Speichel ohne Amylase	Speichel
Methylpropanal	2,38E+07	3,01E+07	2,63E+07	2,39E+07	3,62E+07	3,97E+07	3,65E+07	3,62E+07
3MB	2,15E+07	2,94E+07	2,58E+07	2,55E+07	3,26E+07	3,04E+07	3,05E+07	3,71E+07
2MB	3,59E+07	4,80E+07	4,76E+07	4,63E+07	6,57E+07	5,87E+07	6,51E+07	7,32E+07
2,3-B	7,07E+07	9,09E+07	8,03E+07	7,31E+07	4,57E+07	4,80E+07	4,65E+07	4,70E+07
2,3-P	3,98E+07	5,32E+07	4,48E+07	4,33E+07	1,36E+07	1,39E+07	1,36E+07	1,41E+07
2,3,5-Trimethylpyrazin	1,03E+05	1,99E+05	1,81E+05	2,86E+05	1,98E+05	3,80E+05	3,03E+05	6,71E+05
EDMP	6,40E+04	1,11E+05	1,12E+05	2,02E+05	1,86E+05	4,08E+05	2,97E+05	6,26E+05
Phenylacetaldehyd	3,02E+05	5,74E+05	2,44E+05	3,41E+05	4,46E+05	4,78E+05	4,08E+05	3,56E+05
E-2-Nonenal	1,17E+05	1,65E+05	1,64E+05	1,41E+05	1,07E+05	1,43E+05	1,17E+05	1,93E+05

Tabelle 44: GC/MS (FFAP) – Peakareas: menschlicher Speichel (externe DHS).

Verbindung	Arabica					Robusta				
	schwarz	M1	M2	W5	W7	schwarz	M1	M2	W5	W7
2-Methylpropanal	2,38E+07	3,03E+07	2,62E+07	1,94E+07	3,04E+07	3,62E+07	2,98E+07	3,57E+07	3,34E+07	4,60E+07
3MB	2,15E+07	3,16E+07	2,33E+07	1,42E+07	3,39E+07	3,26E+07	2,57E+07	3,02E+07	2,91E+07	3,70E+07
2MB	3,59E+07	4,88E+07	3,63E+07	2,28E+07	5,25E+07	6,57E+07	4,82E+07	5,51E+07	5,38E+07	6,90E+07
2,3-B	7,07E+07	9,88E+07	5,04E+07	4,55E+07	9,98E+07	4,57E+07	4,28E+07	4,64E+07	4,19E+07	6,09E+07
2,3-P	3,98E+07	6,10E+07	2,78E+07	1,96E+07	6,55E+07	1,36E+07	1,33E+07	1,41E+07	1,25E+07	1,80E+07
2,3,5-Trimethylpyrazin	1,03E+05	1,10E+05	3,40E+04	8,00E+03	2,44E+05	1,98E+05	4,60E+05	2,88E+05	1,57E+05	4,70E+05
EDMP	0,64E+05	4,10E+04	6,00E+03	0,00E+00	1,59E+05	1,86E+05	6,15E+05	4,80E+05	1,15E+05	4,73E+05
Phenylacetaldehyd	3,02E+5	5,83E+05	1,44E+05	8,70E+04	1,02E+06	4,46E+05	1,31E+05	1,30E+05	3,13E+05	7,11E+05
E-2-Nonenal	1,17E+5	1,59E+05	6,10E+04	2,30E+04	2,63E+05	1,07E+05	2,16E+05	1,55E+05	9,80E+04	1,92E+05

Tabelle 45: Werte OBS – addierte Peakareas des Panels (5 Personen).

Arabica	schwarz	UHT 3,5 %	KM 10 %	KS 10 %	SS 30 %	KW 34 %
2MBI	83,92	59,08	60,62	51,87	47,67	28,98
3MB	72,66	51,3	55,53	46,11	43,81	22,67
2,3-B	96,42	73,83	78,82	65,64	69,76	62,83
2,3-P	80,34	57,76	47,86	44,38	47,74	37,01
Robusta						
2MB	150,34	112,69	73,75	69,1	61,2	66,83
3MB	103,45	84,54	53,83	49,87	48,68	48,44
2,3-B	79,18	63,76	54,52	38,06	49,33	60,09
2,3-P	31,93	25,76	16,77	11,5	15,11	16,21

7.3.3.4 Meßergebnisse Sensorik

Tabelle 46: Intensität Geruch und Geschmack (Intensitätsskala 0-5).

Geruch	<i>aromatisch</i>	<i>bitter</i>	<i>Kaffee</i>	<i>Röstig</i>	<i>malzig</i>	<i>Karamel</i>	<i>Butter</i>	<i>sahnig</i>	<i>milchig</i>	<i>säuerlich</i>
<i>schwarz</i>	3,03	3,14	4,50	3,69	1,82	0,85	0,52	0,00	0,00	1,31
<i>KM 0,1 %</i>	2,97	2,81	3,45	3,25	1,72	0,98	1,17	1,33	1,44	1,90
<i>UHT 0,3 %</i>	2,90	2,71	3,66	3,36	1,75	1,35	0,93	0,97	1,45	1,90
<i>MMP 1 %</i>	1,88	1,68	2,26	2,12	1,99	1,60	1,36	1,36	1,59	1,71
<i>UHT 3,5 %</i>	2,88	1,36	2,88	2,16	1,48	1,95	2,33	3,21	3,39	1,52
<i>KM 10 %</i>	2,97	1,55	3,21	2,39	1,59	1,73	2,43	2,75	2,68	1,61
<i>KS 10 %</i>	2,71	1,44	3,07	2,61	1,28	1,75	1,77	2,38	2,29	1,36
<i>KS 10 % + Zucker</i>	2,45	1,00	2,56	2,00	1,05	2,11	1,72	2,45	2,11	0,61
<i>SS 30 %</i>	2,78	1,39	2,83	2,02	1,63	2,79	3,01	3,61	3,14	1,56
<i>KW 34 %</i>	2,22	1,56	2,47	1,91	1,70	1,61	1,89	1,91	2,01	1,24
Geschmack	<i>adstringierend</i>	<i>bitter</i>	<i>Intensiv</i>	<i>Kaffee</i>	<i>röstig</i>	<i>verbrannt</i>	<i>Butter</i>	<i>sahnig</i>	<i>milchig</i>	<i>säuerlich</i>
<i>schwarz</i>	3,37	4,20	4,06	4,61	3,67	2,94	0,18	0,00	0,00	3,06
<i>KM 0,1 %</i>	2,53	3,00	3,02	3,59	3,05	2,41	1,28	1,68	1,97	2,31
<i>UHT 0,3 %</i>	2,63	3,21	3,38	4,00	3,17	2,64	1,06	0,94	1,66	2,37
<i>MMP 1 %</i>	1,55	2,05	3,18	2,05	1,76	1,56	1,79	2,21	1,96	1,28
<i>UHT 3,5 %</i>	2,13	2,35	3,17	3,47	2,65	1,94	1,63	2,54	3,12	2,24
<i>KM 10 %</i>	2,10	2,64	3,27	3,52	2,96	1,85	1,93	2,40	2,54	2,08
<i>KS 10 %</i>	2,81	3,37	3,32	3,45	2,94	2,29	1,56	2,45	2,59	2,52
<i>SS 30 %</i>	2,58	2,64	3,37	3,47	2,74	2,21	2,39	2,97	2,71	2,35
<i>KW 34 %</i>	1,28	1,62	2,72	2,25	1,68	1,19	2,65	3,41	2,66	1,09

Tabelle 47: Standardabweichungen für Intensitätsprüfung Geruch bzw. Geschmack (Probe: Getränk mit KS, 10 % Fett).

Geruch										
<i>aromatisch</i>	<i>bitter</i>	<i>Kaffee</i>	<i>röstig</i>	<i>Malzig</i>	<i>Karamel</i>	<i>Butter</i>	<i>sahnig</i>	<i>milchig</i>	<i>säuerlich</i>	
0,26	0,56	0,40	0,27	0,32	0,19	0,14	0,28	0,52	0,40	
Geschmack										
<i>adstringierend</i>	<i>bitter</i>	<i>Intensiv</i>	<i>Kaffee</i>	<i>Röstig</i>	<i>verbrannt</i>	<i>Butter</i>	<i>sahnig</i>	<i>milchig</i>	<i>säuerlich</i>	
0,18	0,15	0,30	0,16	0,11	0,10	0,22	0,54	0,12	0,49	

Literatur

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 (1993a)

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 (1993b)

Acree, T. E.; Barnard, J.; Cunningham, D. G.: A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chem.* 14, 273-286 (1984)

Acree, T. E.; Barnard, J.: Gas chromatography-olfactometry and CharmAnalysis. Maarse, H.; van der Heij, D.G. (Eds.), *Trends in Flavour Research*, Elsevier Science B.V., Amsterdam 1994, 211-219

Amoore, J. E.: The chemistry and physiology of odor sensitivity. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 78, 70-76 (1986)

Axel, R.: The molecular logic of smell. *Scientific American* 271, 130-137 (1995)

Bakker, J.; Elmore, J.S.; Langley, K. R.; Martin, A.; Salvador, M. D.: Determination of flavour release and diffusion in model food systems. Maarse, H.; van der Heij, D.G. (Eds.), *Trends in Flavour Research*, Elsevier Science B.V. Amsterdam 1994, 53-57

Bakker, J.; Brown, W. E.; Hills, B. P.; Boudaud, N.; Wilson, C. E.; Harrison, M.: Effect of the food matrix on flavour release and perception. Taylor A. J., Mottram D. S. (Eds.), *Flavour Science - Recent Developments*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 369-374 (Proceedings of the 8th Weurman Flavour Research Symp, Reading, UK, 23-26 July 1996) (1996a)

Bakker, J.; Mela, D. J.: Effect of emulsion structure on flavor release and taste perception. McGorin, R. J. und Leland, J. V. (Eds.), *Flavor-Food Interaction*, ACS Symposium Series 633. vol. 4. 1994: Washington D.C., 36-47 (1996b)

Baltes, W.; Bochmann, G.: Model reactions on roast aroma formation. 1. Reaction of serine and threonin with sucrose under the conditions of coffee roasting and identification of new coffee aroma compounds. *J. Agric. Food Chem.* 35, 340-346 (1987)

Blank, I.; Sen, A.; Grosch, W.: Aroma impact compounds of arabica and robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations. ASIC, 14e Colloque, San Francisco, 1991, ASIC, Paris, 117-129

Blank, I.; Sen, A.; Grosch, W.: Potent odorants of the roasted powder and brew of arabica coffee. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 239-245 (1992)

Bradford, M.M.: Rapid sensitiv method for the quanification of microgramm quantitiv of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.*, 72 , 248-254 (1976)

Brown, W. E.; Wilson, C. E.: Individuality of flavour perceptions - the influence of mastication patterns. Taylor A. J., Mottram D. S., (Eds.), *Flavour Science - Recent Developments*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 451-455 (Proceedings of the 8th Weurman Flavour Research Symp, Reading, UK, 23-26 July 1996)

Burdach, K. J.; Doty, R. L.: The effect of mouth movements, swallowing, and spitting on retronasal odor perception. *Physiology & Behavior* 41, 353-356 (1987)

Buttery, R. G.; Turnbaugh, J. G.; Ling, L. C.: Contribution of volatiles to rice aroma. *J. Agric. Food Chem.* 36, 1006-1009 (1988)

Cerny, C.; Grosch, W.:Evaluation of potent odorants in roasted beef by aroma extract dilution analysis. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 194, 322-325 (1992)

Chaintreau, A.; Grade, A.; Muñoz-Box, R.: Determination of partition coefficients and quantitation of headspace volatile compounds. *Anal. Chem.* 67, 3300-3304 (1995)

Contarini, G.; Povolò, M.; Leardi, R.; Toppino, P. M.: Influence of heat treatment on the volatile compounds of milk . *J. Agric. Food Chem.* 45, 3171-3177 (1997)

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)

Czerny, M.; Wagner, R.; Grosch, W.: Detection of odor-active ethenylalkylpyrazines in roasted coffee. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3268-3272 (1996)

Czerny, M.; Mayer, F.; Grosch, W.: Sensory study on the character impact odorants of roasted arabica coffee. *J. Agric. Food Chem.* 47, 695-699 (1999)

Da Silva, M.; Lundahl, D. S.; McDaniel, M. R.: The capability and psychophysics of Osme: a new GC-olfactometry technique. Maarse, H.; van der Heij, D.G. (Eds.), *Trends in Flavour Research*, Elsevier Science B.V. Amsterdam 1994, 191-207

Damadaran, S.; Kinsella, J. E.: Flavor protein interaction. Binding of carbonyls to bovine Serum Albumin: Thermodynamic and conformational effects. *J. Agric. Food Chem.* 28, 567-571 (1980)

Damadaran, S.; Kinsella, J. E.: Interactions of carbonyls with soy protein: Conformational effects. *J. Agric. Food Chem.* 29, 1253-1257 (1981)

Dawes, C.: The effect of flow rate and duration of stimulation on the concentration of protein and the main electrolytes in human saliva. *Arch. Oral Biol.* 14, 277-294 (1969)

de Roos, K. B.; Wolswinkel, K.: Non-equilibrium partition model for predicting flavour release in the mouth. Maarse, H.; van der Heij, D.G. (Eds.), *Trends in Flavour Research*, Elsevier Science B.V., Amsterdam 1994, 15-31

de Roos, K. B.: How lipids influence food flavor. *Food Technol.* 51, 60-62 (1997)

Delahunty, C. M.; Piggott, J. R.; Conner, J. M.; Paterson, A.: Low-fat Cheddar cheese flavour: Flavour release in the mouth. Maarse, H.; van der Heij, D.G. (Eds.), *Trends in Flavour Research*, Elsevier Science B.V., Amsterdam 1994, 47-52

Deutscher Kaffee-Verband e. V., Hamburg: Kaffee-Digest 2, Löslicher Kaffee, 1995

Deutscher Kaffee-Verband e. V., Hamburg: Jahresbericht 1998

DIN 10950 Teil 1 Sensorische Prüfung –Begriffe, Stand September 1998

DIN 10950 Teil 2 Sensorische Prüfung – Grundlagen, Stand September 1998

DIN 10961 Schulung von Prüfpersonen für sensorische Prüfungen, Stand August 1996

DIN 10966 Sensorische Prüfverfahren – Intensitätsprüfung, Stand Dezember 1997

DIN ISO 4120 Sensorische Analyse – Prüfverfahren – Dreiecksprüfung, Stand Januar 1995

Dravnieks, A.; O'Donnell, A.: Principles and some techniques of high-resolution headspace Analysis. *J. Agric. Food Chem.* 19, 1049-1056 (1971)

Dumont, J. P.; Land, D. G.: Binding of diacetyl by peaprotein. *J. Agric. Food Chem.* 34, 1041-1046 (1986)

Etievant, P.; Callement, G.; Langlois, D.; Issanchou, S.; Coquibus, N.: Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by finger span method. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1673-1680 (1999)

Feria-Morales, A. M.: The research and test unit of the international coffee organization scientific activities focusing on the quality of coffee. ASIC, 13e Colloque, Paipa, 1989, ASIC, Paris, 159-165

Fischer, N.; Widder, S.: How proteins influence food flavor. *Food Technol.* 51, 68-70 (1997)

Fliedner, I.; Wilhelmi, F.: Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik. Behr's Verlag, Hamburg 1993, 2.Aufl.

Franzen, K. L.; Kinsella, J. E.: Parameters affecting the binding of volatile flavor compounds in model food systems. I. Proteins. *J. Agric. Food Chem.* 22, 675-678 (1974)

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)

Godshall, M. A.: How carbohydrates influence food flavor. *Food Technol.* 51, 63-68 (1997)

Grosch, W.: Neuere Entwicklungen in der Aromaforschung. *Lebensmittelchemie* 47, 129-134 (1993a)

Grosch, W.: Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. *Trends Food Sci. Technol.* 4, 68-73 (1993b)

Grosch, W.: Determination of potent odourants in foods by Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) and calculation of Odour Activity Values (OVAs). *Flavour Fragrance J.* 9, 147-158 (1994)

Grosch, W.: Instrumental and sensory analysis of coffee volatiles. ASIC, 16e Colloque, Kyoto, 1995, ASIC, Paris, 147-156

Grosch, W.: Warum riecht Kaffee so gut ?. *Chemie in unserer Zeit* 30, 126-133 (1996)

Goubet, I.; Quere, J.-L.; Voilley, A. J.: Retention of aroma compounds by carbohydrates: Influence of their physicochemical characteristics and their physical state. A review. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1981-1990 (1998)

Guinard, J.-X.; Zoumas-Morse, C.; Walchak, C.; Simpson, H.: Relation between saliva flow and flavor release from chewing gum. *Physiology and Behavior* 61, 591-596 (1997)

Hachenberg, H.; Beringer, K.: Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode, Vieweg Verlag Braunschweig, 1996

Harrison, M.: Effect of breathing and saliva flow on flavor release from liquid foods. *J. Agric. Food Chem.* 46, 2727-2735 (1998)

Heath, H. B.; Eds.: Clarke, R. J.; Maarse, R.: The physiology of flavour: Taste and aroma perception in coffee, vol. 3 Physiology. Elsevier Applied Science London, 1988

Heidema, J.; de Jong, S.: Consumer preferences of coffees in relation to sensory parameters as studied by analysis of covariance. *Food Quality and Preference* 9, 111-114 (1998)

Hoffmann, W.; Kiesner, C.; Schrader, K.: Effect of technology on protein-lipid interactions in evaporated milk. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 7/48, 96-101 (1998)

Holscher, W.: Charakterisierung von Aroma-Impact-Verbindungen aus Arabica Röstkaffee und ihre Bedeutung für die Röstkaffeealterung, Dissertation Universität Hamburg, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Hamburg, 1991

Holscher, W.; Steinhart, H.: New sulfur-containing aroma-impact-compounds in roasted coffee. ASIC, 14e Colloque, San Francisco, 1991, ASIC, Paris, 130-136

Holscher, W.; Steinhart, H.: Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 33-38 (1992)

Holscher, W.; Vitzthum, O. G.; Steinhart, H.: Prenyl alcohol-source for odorants in roasted coffee. *J. Agric. Food Chem.* 40, 655-658 (1992)

Hussein, M.; Kachikian, R.; Pidel, A. R.: Analysis for flavor residuals in the mouth by gas chromatography. *J. Food Science* 48, 1884-1885 (1983)

Imhof, R.; Bosset, J. O.: Quantitative GC-MS analysis of volatile flavour compounds in pasteurized and fermented milk products applying a standard addition method. *Lebensm.-Wiss. u. Technol.* 27, 265-269 (1994)

Jouenne, E.; Crouzet, J.: Interaction of aroma compounds with β -lactoglobulin. Taylor A. J., Mottram D. S. (Eds.), *Flavour Science - Recent Developments*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 425-429 (Proceedings of the 8th Weurman Flavour Research Symp, Reading, UK, 23-26 July 1996)

Kim, K.-J.; Rho, J.-M.; Kim, S.-Y.: The effect of creamer/milk addition to coffee aroma retention in coffee solution. ASIC, 16e Colloque, Kyoto, 1995, ASIC, Paris, 164-173

King, M. B., Solms, J.: Interactions of volatile flavor compounds with caffeine, chlorogenic acid and naringin. P. Schreier (Ed.), *Flavour '81*, de Gruyter, Berlin 1981, 707-716

Kinsella, J. E.: Flavor perception and binding. *Inform* 1, 215-227 (1990)

Landy, L.; Druaux, C.; Voilley, A.: Retention of aroma compounds by proteins in aqueous solution. *Food Chem.* 54, 387-392 (1995)

Le Thanh, M.; Thibeadeau, P.; Thibaut, M. A.; Voilley, A.: Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water. *Food Chem.* 43, 129-135 (1992)

Lee, W. E.: A suggested instrumental technique for studying dynamic flavor release from food products. *J. Food Sci.* 51, 249-250 (1986)

Legger, A.; Roozen, J. P.: Gas chromatography and sensory analysis of chocolate flavour: Intensity changes in time. Maarse, H.; van der Heij, D. G. (Eds.), *Trends in Flavour Research*, Elsevier Science B.V., Amsterdam 1994, 287-291

Leino, M.; Lapveteläinen, A.; Menchero, P.; Malm, H.; Kaitaranta, J.; Kallio, H.: Characterisation of stored arabica and robusta coffees by Headspace-GC and sensory analyses. *Food Quality and Preference* 3, 115-125 (1991)

Leland, J. V.: Flavor Interactions: The greater whole. *Food Technol.* 51, 75-80 (1997)

Levy, B.M.; Dreizen, S.; Bernick, S.: The Marmorset Periodontium in health and disease. *Monographs in Oral Science*, Vol.1, S. Karger Verlag 1974

Likens, S. T.; Nickerson, G. B.: Detection of certain hop oil constituents in brewing products. *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.* 1994, 5-13

Linforth, R. S. T.; Taylor, A. J.: Measurement of volatile release in the mouth. *Food Chem.* 48, 115-120 (1993)

Lubbers, S.; Landy, P.; Voilley, A.: Retention and release of aroma compounds in foods containing proteins. *Food Technol.* 52, 68-74 (1998)

Maier, H.G.; Sander, B.: Zum Einfluß von Lebensmittelbestandteilen auf die Säurefällung des Caseins. *Chem. Mikrobiolog. Technolog. Lebensmittel* 3, 164-168 (1975)

Maier, H. G.: Kaffee, Paul Parey Verlag, Berlin und Hamburg, 1981

Marie, S.; Land, D. G.; Booth, D. A.: Comparison of flavour perception by sniff and by mouth. Martens, G.; Dalen, G. A. (Eds), *Flavour Science and Technolygy*, Wiley, Chichester 1987, 301-308

Mayer, F.; Grosch, W.: Bestimmung der Abdampfarten von Aromastoffen aus geröstetem Kaffee. *Lebensmittelchemie* 53, 157-158 (1999)

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)

Miranda-Lopez, R.; Libbey, L. M.; Watson, B. T.; McDaniel, M. R.: Odor analysis of Pinot Noir Wines from grapes of different maturities by gas chromatography-olfactometry technique (Osme). *J. Food Sci* 57, 985-993 (1992)

Mottram, D. S.; Szauman-Szumski, C.; Dodson, A. T.: Interaction of thiol and disulfide flavor compounds with food components. *J. Agric. Food Chem.* 44, 2349-2351 (1996a)

Mottram, D. S.; Nobrega, I. C.; Dodson, A. T.; Elmore, J. S.: Changes in thiol and disulfide flavour compounds resulting from the interactions with proteins. Taylor A. J., Mottram D. S. (Eds.), *Flavour Science - Recent Developments*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 413-418 (Proceedings of the 8th Weurman Flavour Research Symp, Reading, UK, 23-26 July 1996) (1996b)

Nahon, D.; Koren, P. A. Navarro; Roozen, J. P.; Posthumus, M. A.: Flavor release from mixtures of sodium cyclamate, sucrose, and an orange flavor. *J. Agric. Food Chem.* 46, 4963-4968 (1998)

Naßl, K.; Kropf, F.; Klostermeyer, H.: A method to mimic and to study the release of flavour compounds from chewed food. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 201, 62-68 (1995)

Nawar, W. W.: Some variables affecting composition of headspace aroma. *J. Agric. Food Chem.* 19, 1057-1059 (1971)

O'Keefe, S. F.; Resurreccion, A. P.; Wilson, L. A.; Murphy, P. A.: Temperature effect on binding of volatile flavor compounds to soy protein in aqueous model systems. *J. Food Sci.* 56, 802-806 (1991)

O'Neil, T. E.: Flavor binding by food proteins: An overview. McGorin, R. J. und Leland, J. V. (Eds.), *Flavor-Food Interaction*, ACS Symposium Series 633. vol. 6. 1994: Washington D.C., 1996, 59-74

Ott, A.; Germond, J.-E.; Chaintreau, A.: Aroma comparisons of traditional and mild yoghurts: Headspace gas chromatography quantification of volatiles and origin of diketones. *J. Agric Food Chem.* 47, 2379-2385 (1999)

Overbosch, P.; Afterof, W. G. M.; Haring, P. G. M.: Flavor release in the mouth. *Food Rev. Int.* 7, 137-184 (1991)

Pollien, P.; Krebs, Y.; Chaintreau, A.: Comparison of a brew and an instant coffee using a new GC-Olfactometric method. ASIC, 17e Colloque, Nairobi (1997a), ASIC, Paris

Pollien, P.; Ott, A.; Montigon, F.; Baumgartner, M.; Muñoz-Box, R.; Chaintreau, A.: Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: Screening of impact odorants and quantitative Aromagram comparisons. *J. Agric. Food Chem.* 45, 2630-2637 (1997b)

Reichstein, T.; Staudinger, H.: A new improved method of producing artificial coffee oil. GB Patent 260.960 (1926)

Roberts, D. D.; Acree, T. E.: Simulation of retronasal aroma using a modified headspace technique: Investigating the effects of salvia, temperature, shearing, and oil on flavor release. *J. Agric. Food Chem.* 43, 2179-2186 (1995)

Roberts, D. D.; Elmore, J. S.; Langley, K. R.; Bakker, J.: Effects of sucrose, Guar Gum, and Carboxymethylcellulose on the release of volatile flavor compounds under dynamic conditions. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1321-1326 (1996)

Roozen, J. P.; Legger-Huysman, A.: Sensory analysis and oral vapour gas chromatography of chocolate flakes / Proceedings of the 4th Wartburg Aroma Symposium, Aroma Perception, Formation and Evaluation. Deutsches Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke 1995, 627-632

Rothe, M.: Aromastoffe des Brotes. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 119, 302-310 (1963)

Rotzoll, F.: Persönliche Mitteilung, Deutscher Kaffee-Verband e.V., Hamburg (1999)

Schiffner, U.: Persönliche Mitteilung, Zahnklinik des Universitätskrankenhauses Eppendorf, Hamburg 1998

Schlüter, S.; Steinhart, H.; Schwarz, F.J.; Oberle, M.; Kirchgesser, M.: Einfluß der Fütterung auf das Aroma von gedünstetem Karpfenfilet (*Cyprinus carpio* L.). *Lebensmittelchemie*, 50, 109-112 (1996)

Schutz, H. G.: Evolution of the sensory science discipline. *Food Technol.* 52, 42-47 (1998)

Semmelroch, P.: Untersuchungen zur Objektivierung des Unterschieds im Aroma von Arabica- und Robusta-Kaffee, Dissertation TU München, 1995

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)

Semmelroch, P.; Laskawy, G.; Blank, I.; Grosch, W.: Determination of potent odorants in roasted coffee by Stable Isotope Dilution Assays. *Flavour Fragrance J.* 10, 1-7 (1995)

Semmelroch, P.; Grosch, W.: Studies on character impact odorants of coffee brews. *J. Agric. Food Chem.* 44, 537-543 (1996)

Shannon, I.; Suddick, R.P.; Dowd, F.: *Saliva: Composition and secretion*, Monographs in Oral Science vol. 2, S. Karger Verlag, Basel 1974

Shibamoto, T.: An overview of coffee aroma and flavor chemistry. ASIC, 14e Colloque, San Francisco, 1991, ASIC, Paris, 107-116

Shimoda, M.; Shibamoto, T.: Isolation and identification of headspace volatiles from brewed coffee with an On-column GC/MS Method. *J. Agric. Food Chem.* 38, 802-804 (1990)

Shu, C. K.; Mookherjee, B. D.; Ho, C. T.: Volatile compounds of the thermal degradation of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone. *J. Agric. Food Chem.* 33, 446-448 (1985)

Shu, C. K.; Hagedorn, M. L.; Ho, C. T.: Two novel thiophens identified from the reaction between cysteine and 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone. *J. Agric. Food Chem.* 34, 344-346 (1986)

Steinhäuser, U.: *Analytisch-sensorische Untersuchung der Herstellungsschritte von Löslichem Kaffee*, Dissertation TU Berlin, 1997

Sucan, M.; Russel, K. G.: A novel system for purge and trap with thermal desorption: Optimization using tomato juice volatile compounds. *J. High Resol. Chromatogr.* 20, 310-314 (1997)

Taylor, A. J.: Volatile flavor release from foods during eating. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr* 36, 765-784 (1996)

Toennies, A.: *Beitrag flüchtiger Fettsäuren zum Aroma des Kaffees*, Dissertation TU Braunschweig, 1997

Tressl, R.; Silwar, R.: Flüchtige Phenole in Röstkaffees verschiedener Sorten. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 167, 108-110 (1978)

Tressl, R.: Formation of flavor components in roasted coffee. Parliment, T. H.; Mc Gorrin, R. J.; Ho, C. T. (Eds.), Thermal generation of aromas.. ACS Symp. Ser. 409, Washington DC 1989, 285-301

Ullrich, F.; Grosch, W.: Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. Z. Lebens. Unters. Forsch. 184, 277-282 (1987)

Vallejo-Cordoba, B.; Nakai, S.: Using a simultaneous factor optimization approach for the detection of volatiles in milk by dynamic headspace gas chromatographic analysis. J. Agric. Food Chem. 41, 2378-2384 (1993)

Van den Dool, H.; Kratz, P. D.: A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. J. Chromatogr. 11, 463-471 (1963)

van Osnabrugge, W.: How flavor baked goods snacks effectively. Food Technol. 43, 74-82 (1989)

van Ruth, S. M.: Flavour release from dried vegetables, Dissertation Landbouwwuniversiteit Wageningen, NL, 1995

van Ruth, S. M.; Roozen, J. P.; Nahon, D.; Cozijnsen, J. L.: Flavour release from rehydrated French beans (*Phaseolus vulgaris*) influenced by composition and volume of artificial saliva. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 203, 1-6 (1996)

Wada, K.; Ohgama, S.; Sasaki, H.; Shimoda, M.; Osajima, Y.: Classification of various trade varieties of coffee by coupling of sensory data and multivariate analyses. Agric. Biol. Chem. 51, 1745-1752 (1987)

Wada, K.; Ohgama, S.; Sasaki, H.; Shimoda, M.; Osajima, Y.: Objective evaluation of various trade varieties of coffee by coupling of analytical data and multivariate analyses. Agric. Biol. Chem. 51, 1753-1760 (1987)

Widder, S.; Fischer, N.: Measurement of the influence of food ingredients on flavour release by headspace gas chromatography-olfactometry. Taylor A. J., Mottram D. S. (Eds.), Flavour Science - Recent Developments. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 405-412 (Proceedings of the 8th Weurman Flavour Research Symp, Reading, UK, 23-26 July 1996)

Widder, S.: Die Kombination sensorischer und instrumenteller Methoden zur Messung der Aromafreisetzung. Dragoco Report 45, 101-111 (1998)

Wilkens, J.: Persönliche Mitteilung, Fa. Tchibo, Hamburg (1997)

Withycombe, D. A.; Mookherjee, B. C.; Hruza, A.: Isolation of trace volatile constituents of hydrolysed vegetable protein via porous polymer headspace entrainment. : Charalambous, G.(Ed.), Analysis of Food and beverages, Headspace techniques. Academic Press New York, 1978, 81-84

Wolf, D.: Correlation between sublingual-submaxillary activity and the rate of metabolism. Federation Proc. 11, 174-175 (1952)

Publikationsliste

Vorträge

Luger, A.; Bücking, M.; Steinhart, H.: Retardation of coffee beverage volatiles by different milk products, COST ACTION 96, Zürich – 14.-16.05.1998

Bücking, M.; Roozen, J. P.; Steinhart, H.: Effects of milk additives on the coffee flavour release in the oral cavity, COST ACTION 96, Athen – 24.-26.09.1998

Steinhart, H.; Bücking, M.: Headspace analysis of the coffee beverage with and without different milk additives, ACS Meeting, Anaheim - 21.-25.03.1999

Bücking, M.; Steinhart, H.: Untersuchung von flüchtigen Aromastoffen mittels Statischer Headspace / Thermodesorption, InCom `99, Düsseldorf – 22.-25.03.1999

Bücking, M.; Steinhart, H.: Untersuchung von flüchtigen Aromastoffen im Kaffeegetränk mittels dynamischer und statischer Headspace-Analyse, Regionalverbandstagung Nord der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, Hamburg - 19.04.-20.04.1999

Bücking, M.; Steinhart, H.: The influence of different milk additives on the flavour release of coffee beverages COST ACTION 96, Oslo – 20.-21-05.1999

Steinhart, H.; Bücking, M.: Retardation of coffee beverage volatiles by different milk products, ASIC'99, 18th International Conference on Coffee Science, Helsinki – 02.-06.08.1999

Bücking, M.; Steinhart, H.: Freisetzung von Aromastoffen aus retardierenden Substanzen des Kaffeegetränkes, Deutscher Lebensmittelchemikertag 1999, Hamburg – 13.-15.09.1999

Steinhart, H.; Bücking, M.; Stephan, A.: Novel analytical tools for food flavours, International Congress: Improved traditional foods for the next century, Valencia – 28.-29.10.1999

Poster

Bücking, M.; Roozen, J. P.; Steinhart, H.: Effects of milk additives on the coffee flavour release in the oral cavity, Deutscher Lebensmittelchemikertag 1998, München, 14.-16.09.1998

Bücking, M.; Steinhart, H.: Headspace analysis of different coffee beverages, 9th Weurman Flavour Research Symposium, Freising – 22.-25.06.1999

Bücking, M.; Roozen, J. P.; Steinhart, H.: Effects of saliva and milk additives on the coffee flavour release in the oral cavity ASIC'99, 18th International Conference on Coffee Science, Helsinki – 02.-06.08.1999

Bücking, M.; Steinhart, H.: Interactions between flavour compounds of soluble coffee and dairy products, COST 96, Udine – 23.-24.09.1999

Publikationen

Bücking, M.; Luger, A.; Roozen, J. P.; Steinhart, H.: Effects of milk additives on the coffee flavour release in the oral cavity. *Lebensmittelchemie* 53, 5 (1999)

Bücking, M.; Roozen, J. P.; Steinhart, H.: Effects of milk additives on the coffee flavour release in the oral cavity. E. Guichard (ed.), *Interactions of food matrix with small ligands influencing flavour and texture: Volume 4*. European Communities, Luxemburg, 130-135 (1999)

Luger, A.; Bücking, M.; Steinhart, H.: Retardation of coffee beverage volatiles by different milk products. F. Escher, J. Nüssli (eds.), *Interactions of food matrix with small ligands influencing flavour and texture: Volume 5*. European Communities, Luxemburg, 15-20 (1999)

Steinhart, H.; Bücking, M.: Headspace analysis of the coffee beverage with and without different milk additives. ACS Symposium Series 754. Parliament, T.; Ho, C.-T.; Schieberle, P. (Eds.). *Chemistry and Health Benefit of Caffeinated Beverages*, 252-259 (2000)

Bücking, M.; Steinhart, H.: Untersuchung von flüchtigen Aromastoffen im Kaffeegetränk mittels dynamischer und statischer Headspace-Analyse. Lebensmittelchemie 53,92-93 (1999)

Bücking M.; Steinhart H.: The influence of different milk additives on the flavour release of coffee beverages. R. Ofstad (ed.), Interactions of food matrix with small ligands influencing flavour and texture: Volume 6. European Communities, Luxemburg (1999), (im Druck)

Bücking, M.; Steinhart, H.: Headspace analysis of different coffee beverages. Proceedings of the 9th Weurman Flavour Research Symposium, Freising – 22.-25.06.1999 (im Druck)

Steinhart, H.; Bücking, M.: Retardation of coffee beverage volatiles by different milk products. In: ASIC'99, 18th International Conference on Coffee Science, Helsinki – 02.-06.08.1999 (im Druck)

Bücking, M.; Roozen, J. P.; Steinhart, H.: Effects of saliva and milk additives on the coffee flavour release in the oral cavity. ASIC'99, 18th International Conference on Coffee Science, Helsinki – 02.-06.08.1999 (im Druck)

Bücking, M.; Steinhart, H.: Freisetzung von Aromastoffen aus retardierenden Substanzen des Kaffeegetränkes. Lebensmittelchemie 53, 151 (1999)

Bücking, M.; Steinhart H.: Interactions between flavour compounds of soluble coffee and dairy products. P. Pittia (ed.), Interactions of food matrix with small ligands influencing flavour and texture: Volume 7. European Communities, Luxemburg (1999), (im Druck)

Stephan, A.; Bücking, M.; Steinhart, H.: Novel analytical tools for food flavours, Food Research International (im Druck)

Sonstiges

Steinhart, H.; Bücking, M.: Mitarbeit bei der Produktion der Sendung „Faszination Kaffee“ aus der Reihe „Quarks & Co“, WDR-Fernsehen, bisherige Sendetermine 07.10.1997 und 29.12.1998

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name, Vorname: Bücking, Mark
geboren 07.09.1966 in Bad Hersfeld

Schulbildung / Wehrdienst:

Grundschule: Aug. 1973 - Juli 1977
Höhere Schule: Aug. 1977-Juli 1986, Gymnasium Harksheider Straße, Hamburg
Bundeswehr: Aug. 1986 – Okt. 1987, Rendsburg

Hochschulbildung:

Okt. 1988 – Okt. 1995: Studium der Lebensmittelchemie, Universität Hamburg
Diplomarbeit: Untersuchungen von freien und gebundenen Aminosäuren in
(Aug. 1994 – Feb. 1995) unbehandelten und behandelten Roh- und Röstkaffees
Okt. 1995: 1. Staatsexamen Lebensmittelchemie /
Diplom in Lebensmittelchemie
Jan. 1997: 2. Staatsexamen Lebensmittelchemie

Praktika:

Nov. 95 - April 96 Inst. f. Qualitätssicherung und –prüfung im Lebensmittelhandel,
IQS, 22081 Hamburg
Mai 96 - Okt. 96 Hygiene Institut Hamburg, 20539 Hamburg

Berufliche Tätigkeiten:

März 97 – Sept. 99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Promotion am Institut für
Biochemie und Lebensmittelchemie, Universität Hamburg

Auslandsaufenthalte:

Jan. 1988 – Sept. 1988 USA
August 1998 STSM, COST 96, Landbouwniversiteit Wageningen, NL