

FLÜCHTIGE UND GERUCHSAKTIVE VERBINDUNGEN IN GEWÜRZEN

Erich Leitner

*TU Graz, Institut für Lebensmittelchemie und –technologie,
Arbeitsgruppe „Gaschromatographie und sensorische Analyse“
Petersgasse 12/II, 8010 Graz*

Geruch, Geschmack, trigeminale Reize, Aromastoffe, analytische Methoden

DIE WAHRNEHMUNG WERTBESTIMMENDER INHALTSSTOFFE VON GEWÜRZEN
Beim Verzehr von Gewürzen oder gewürzten Speisen und Getränken kann man drei unterschiedliche Wahrnehmungsphänomene unterscheiden.

Der Geschmackssinn

Geschmack wird besonders auf der Zunge, aber auch im Gaumen- und Rachenbereich und bei der oralen Aufnahme von Geschmacksstoffen empfunden. Er löst u.a. für die Verdauung wichtige Reflexe aus. Eine Reizung des Geschmacksorgans durch bestimmte Stoffe fördert z.B. die Abgabe von Speichel und die Sekretion des Magensaftes.

Wie dem Geruch kommt auch dem Geschmack eine Schutzfunktion zu. Der Mensch lernt es, zwischen genussauglichen und genussuntauglichen Lebensmitteln zu unterscheiden. Auf diese Weise können negative oder unerwünschte Geschmacksempfindungen bereits im „Anfangsstadium“ des Schmeckens signalisiert werden. Darüber hinaus wird sich bei Aversionen gegen bestimmte Nahrungsmittel das Schmecken nicht empfehlen.

Die Geschmackspapillen befinden sich als feine warzen- und faltenartige Erhebungen hauptsächlich auf der Oberfläche der Zunge, dann auch am weichen Gaumen, in den Wangen und im Rachenraum. Die Erhebungen vergrößern die Geschmacksfläche um ein Vielfaches

und bedingen die" Lupenwirkung der Zunge. Bei Kindern sind die Geschmacksfelder noch ausgedehnten Sie befinden sich zusätzlich in der Zungenmitte, dem harten Gaumen und wahrscheinlich auch in der Wangenschleimhaut. Die eigentlichen Geschmacksorgane sind die Geschmacksknospen die in die Geschmackspapillen eingelagert sind.

Die Frage nach der Zahl der Grundgeschmacksarten beschäftigt die Wissenschaft seit mehr als 200 Jahren. Im 18. Jahrhundert wurde zunächst von zwölf, später von zehn Geschmacksarten ausgegangen. FICK postulierte 1864 bereits, dass lediglich vier Grundgeschmacksarten existieren [von CAMPENHAUSEN 1981, NEUMANN 1983]. Auch gegenwärtig werden die gustatorischen Sinneseindrücke auf die vier Grundgeschmacksarten zurückgeführt:

- süß
- salzig
- sauer
- bitter.

Die angegebene Reihenfolge entspricht der Wahrnehmung auf der Zunge. Diese vier Grundqualitäten lassen sich nicht weiter zerlegen, wohl aber auf die verschiedenste Weise miteinander kombinieren.

Daneben wurde seit vielen Jahren in asiatischen Ländern ein fünfter Geschmackseindruck postuliert. Dabei handelt es sich um „UMAMI“, dessen Effekt schon seit ca. 1200 Jahren bekannt ist. Umami ist mittlerweile aus in der westlichen Welt als 5. Grundgeschmacksart anerkannt. Substanzen wie Natriumglutamat (MSG, monosodiumglutamate) können durch ihre geschmacksverstärkende Wirkung den Geschmackseindruck von Speisen verstärken. „Fettig“ als 6. Grundgeschmacksart ist derzeit Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen und Untersuchungen.

Die Wahrnehmung der Grundgeschmacksarten erfolgt im gesamten Mund- und Rachenraum. Die Zungenoberfläche hat Bereiche, in denen die vier Grundgeschmacksarten mit unterschiedlicher Intensität wahrgenommen werden. Folgende Zonen spezifischer Geschmacksempfindlichkeit sind ausgeprägt. In den anderen Bereichen der Zunge wird die entsprechende Grundgeschmacksart von den meisten Personen in geringerer Intensität wahrgenommen.

- Zungenspitze: süß

- Zungenmitte und Zungenrand vorn: salzig
- Zungenrand hinten: sauer
- Zungengrund hinten: bitter

Trigeminaler Reize:

Neben den oben beschriebenen Grundgeschmacksarten gibt es noch eine Reihe von anderen Empfindungen beim Verzehr von Lebensmitteln im Mund. Dazu zählen neben einer metallischen Empfindung, der Temperatursinn (der bei über- und unterschreiten bestimmter Grenzen in Schmerzempfinden übergeht), der kühlende Effekt (zB von Menthol) sowie die Wahrnehmung von Adstringens und Schärfe.

Der Geruchsinn:

Die riechbaren, gasförmigen Stoffe werden entweder mit der eingeatmeten oder der auszuatmenden Luft an die Rezeptoren herangeführt. Bei normalem Atemvorgang erreicht die Atemluft nicht in vollem Umfang das Riechzentrum, es bleibt nahezu in Ruhe. Wird dagegen die eingeatmete Luft durch „Schnüffeln“ bewegt, so können intensivere Geruchsreize empfunden werden. Im oberen Nasenraum entsteht durch „Wirbelbildung“ eine vervielfältigende Wirkung im Geruchsempfinden. Bei angehaltenem Atem ist jedoch eine Geruchsempfindung nicht möglich.

Die Geruchswahrnehmung wird durch die Wechselwirkung von geruchsaktiven Substanzen mit speziellen Rezeptoren am Riechkolben, der im oberen Teil der Nasenmuschel sitzt, hervorgerufen. Bei Menschen wird das Geruchsempfinden von flüchtigen organischen Verbindungen mit einem maximalen Molekulargewicht von 300 Dalton hervorgerufen. Das größte bekannte geruchsaktive Molekül ist Labdan mit einem Molekulargewicht von 296 Dalton.[OHLOFF]

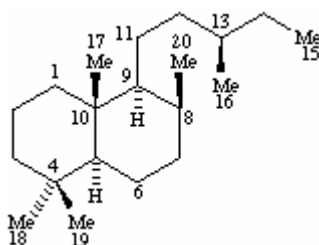


Abbildung 1 Struktur von Labdan

Die chemische Reaktivität von Substanzen ist beim Geruchsempfinden nicht von Bedeutung, da der Vorgang reversibel ist und die Moleküle an der Schleimhaut nicht reagieren.

Geruchsaktive Substanzen variieren stark in ihrer Struktur und in ihren chemischen Gruppen. So können Verbindungsklassen wie organische Säuren, Alkohole, Aldehyde, Amide, Amine, Aromatische Systeme, Ester, Ether, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, Phenole, sowie schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen geruchsaktiv sein.

Obwohl der Geruchssinn des Menschen im Vergleich zu Hunden ungefähr um den Faktor 300-1000 schwächer ausgeprägt ist, ist dieser Sinn dennoch hochempfindlich. So wird geschätzt, dass nur 2% der verfügbaren Moleküle im Nasenraum die Rezeptoren erreicht und das zum Teil schon eine so geringe Anzahl von 40 Molekülen ausreicht um einen Geruchseindruck hervorzurufen [STUVIER; DeVRIES].

Im Laufe eines Tages atmet ein Mensch im Durchschnitt 15 mal pro Minute mit einem Volumen von 0,5 Liter pro Atemzug, was in Summe ein Volumen von 10.800 Liter Luft pro Tag entspricht. Dabei haben unzählige geruchsaktive Verbindungen die Möglichkeit an die Rezeptoren anzukoppeln. Die Schwierigkeit dabei ist, dass die meisten Geruchssensationen nicht von einzelnen Verbindungen hervorgerufen werden, sondern meist aus dem Gesamteindruck von komplexen Mischungen, die aus zahlreichen Einzelkomponenten bestehenden können, entstehen. So vereinigen sich unterschiedliche Aromastoffe in Mischungen oftmals zu neuartigen Geruchseindrücken, die mit den Geruchsbeschreibungen der einzelnen Verbindungen nicht ident sind. So ist der Mensch nicht in der Lage Mischungen, die aus mehr als vier oder fünf Geruchsstoffen bestehen in die einzelnen Komponenten aufzulösen [JINKS]. Diese Limitierung in der Fähigkeit einzelne, individuelle Substanzen in Gemischen geruchlich aufzulösen scheint ein generelles Phänomen der Geruchswahrnehmung zu sein, die unabhängig von der Testperson und vom Geruchstoff ist.

Geruchssensationen werden durch entweder durch allgemeine Deskriptoren (blumig, erdig..) oder durch einen Bezug zu einer eindeutigen Quelle charakterisiert (Zitrone, Thymian). Die Fähigkeit unterschiedliche Sensationen zu unterscheiden ist enorm und kann bei trainierten Personen durchaus 8.000-10.000 unterschiedliche Substanzen umfassen [BEETS, AXEL]. Der Grund in der Vielfältigkeit der Geruchserkennung liegt in der enormen Kombinationsmöglichkeit der Bindung an den Rezeptoren. So kann ein und dieselbe Substanz an mehreren Rezeptoren binden und so einen bestimmten Geruchseindruck hervorrufen.

FLÜCHTIGE INHALTSSTOFFE VON GEWÜRZEN

Obwohl der flüchtige Anteil eines Gewürzes meist nur ein Bruchteil ist, kann dieser dennoch aus einer großen Zahl von unterschiedlichen Verbindungen bestehen, deren Zusammensetzung die sensorische Qualität des Produktes ergibt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Flüchtige Inhaltsstoffe von Gewürzen
(Volatile Compounds in Food, BACIS 2000)

Gewürz	Summe flüchtiger Verbindungen
Pfeffer	273
Ingwer	201
Basilikum	194
Pfefferminz	178
Muskatnuss	121
Liebstockl	104

Eine entscheidend Rolle spielen bei vielen Gewürzen die Terpene, welche in über 2000 Pflanzenarten aus 60 Familien zu finden sind.

Etherische Öle und damit auch viele Terpene besitzen antimikrobielle Wirksamkeit, die fast in allen Kulturkreisen bekannt war. Sie werden zur Konservierung, für kosmetische Präparate, als Therapeutika und in der Parfum- und Aromenindustrie verwendet. Einige Terpene wirken als Pflanzenwachstumsregulatoren und sind wichtige Mediatoren der Wechselwirkung zwischen Pflanzen und Insekten. Außerdem gibt es eine Reihe von Pheromonen, Hormonen, Juvenilhormonen, Alkaloiden, Chlorophyllen und Vitaminen mit Isoprenoidstruktur.

Terpene und Terpenoide bilden eine heterogene Klasse von Naturstoffen, die von flüchtigen, niedermolekularen bis zu hochmolekularen, polymeren Verbindungen reicht. Unter ihnen findet man acyclische, mono-, bi- und tri- und tetracyclische und kondensierte Systeme, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Epoxide, heterocyclische Verbindungen, Ether, Carbonsäuren und Ester.

Chiralität und Geruch

Sehr viele Verbindungen in Gewürzen weisen das Phänomen der Chiralität (Händigkeit) auf. In unserem alltäglichen Leben gibt es viele Gegenstände, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Beispielsweise sind unsere Hände chiral. Eine linke Hand wird sich nie mit einer rechten Hand vertauschen lassen, obwohl diese zur Deckung bringen kann, wenn man die Handflächen aufeinander legt. Legt man jedoch die Handfläche einer Hand auf den Rücken der anderen Hand, dann stehen die Daumen in die andere Richtung und es kommt nicht mehr zur Deckung.

Chirale Moleküle unterscheiden sich nicht hinsichtlich der physikalischen Daten wie Schmelz- und Siedepunkt, sowie in der Summenformel. Sie können jedoch von unserem Geruchssinn sowohl hinsichtlich der Geruchsqualität (siehe Tabelle 2) als auch der Wahrnehmungsschwelle unterschiedlich wahrgenommen werden [BRENNNA].

Tabelle 2. Geruchsqualität von Aromastoffen aus Gewürzen

Substanz	Geruchsbeschreibung
(+) Carvon	Kümmel
(-) Carvon	Pfefferminz
(+) Nookaton	Grapefruit
(-) Nookaton	Holzige
(+) Limonen	Orange
(-) Limonen	Tepentinartig

Antioxidative Eigenschaften

Vor dem Hintergrund, im Rahmen der Lebensmittelqualität und -sicherheit synthetische Antioxidantien wie BHA und BHT möglichst gegen natürliche auszutauschen, spielt der Einsatz von antioxidativ wirksamen Extrakten bzw. Fraktionen oder auch Einzelkomponenten zur Erzielung einer verbesserten Haltbarkeit bestimmter Lebensmittel eine große Rolle.

Bereits Anfang der 50er Jahre wurden von CHIPAULT und systematisch 32 Gewürze mit Ethylalkohol und Petrolether extrahiert und die Extrakte nach thermischer Belastung in Schweineschmalz auf ihre antioxidative Wirksamkeit durch jodometrische Bestimmung der entstandenen Peroxide untersucht.

Antimikrobielle Wirksamkeit

Die antimikrobielle Wirksamkeit von Gewürz- und Arzneipflanzen auf den mikrobiellen Verderb von Lebensmitteln ist seit langer Zeit bekannt [SINELL] und neben den antioxidativen Eigenschaften für die Haltbarkeit und Lagerstabilität von Lebensmitteln und Vorprodukten im Rahmen der Lebensmittelhygiene von Bedeutung. Deshalb werden sehr viele Pflanzenbestandteile sowie deren Extrakte und Destillate mikrobiologischen Testverfahren mit dem Ziel unterworfen, Kenntnis über Art und Ausmaß der Hemmwirkung auf Mikroorganismen zu erhalten [NAKATANI].

ANALYTISCHE METHODEN

Die Qualität von Gewürzen wird sehr oft über den Gehalt an etherischen Ölen bestimmt, der durch unterschiedliche Faktoren (Klima, Anbaugebiet, Art, Verarbeitung und Lagerung) beeinflusst werden kann.

Die Standardmethode zur Bestimmung des Gehaltes ist eine Wasserdampfdestillation in einer Clevenger Apparatur. Dabei werden die wasserdampfvlüchtigen Bestandteile in einem kalibrierten Rohr aufgefangen und der Gehalt kann direkt abgelesen werden. Der Vorteil liegt in der Einfachheit der Methode.

Die Nachteile liegen im hohen zeitlichen Aufwand (der Destillationsvorgang kann in Abhängigkeit vom Gewürz mehrere Stunden dauern), sowie in der hohen thermischen

Belastung durch die Siedetemperatur des Wassers, welches die sensorischen Eigenschaften des Ausgangsproduktes bei thermolabilen Inhaltsstoffen drastisch verändern kann (Kochnote) und daher für anschließende Analysen mittels Gaschromatograph nur bedingt möglich ist.

Seit einigen Jahren kommen modernere spektroskopische Methoden wie Infrarotspektroskopie (Naher und mittlerer Infrarotbereich) zum Einsatz.

Chromatographische Methoden

Da für geruchsaktive Verbindungen die Flüchtigkeit eine zwingende Voraussetzung ist, hochauflösende Gaschromatographie die Methode der Wahl zur Bestimmung der Zusammensetzung von geruchsaktiven Inhaltsstoffen von Gewürzen. Da die Zusammensetzung jedoch oftmals komplex ist und aus vielen Einzelkomponenten in unterschiedlichen Konzentrationen bestehen kann, sind sowohl geeignete Probenvorbereitungstechniken als auch Detektionssysteme notwendig.

Zur Authentizitätsprüfung eignet sich unter anderem die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse der chiralen Inhaltsstoffe. Dies geschieht entweder mittels zweidimensionaler Chromatographie („Heartcut“ Technik oder GCxGC-TOF-MS) wo die relevanten Verbindungen von einer Vorsäule auf eine chirale Trennsäule transferiert werden.

Zur Bestimmung polarer Inhaltsstoffe (Farb-, Bitter- und Scharfstoffe) wird Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit unterschiedlichen Detektionssystemen eingesetzt.

Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O)

Bei der GCO, oftmals auch als „GC-Sniffing“ bezeichnet, wird die menschliche Nase als sehr selektiver und empfindlicher Detektor für die Identifizierung geruchsaktiver Verbindungen verwendet. Es ist dies ein äußerst wichtiges analytisches Instrument in der Aromastoffanalyse, da man damit in der Lage ist, Gerüche von einzelnen Verbindungen oder aber auch von komplexen Gemischen zu beschreiben, die am „Sniffing Port“ abgerochen werden.

Um die Schnüffelanalyse korrekt auszuführen, sollte man sich der Limitierungen dieser Technik bewusst sein. Bei der sensorischen Beurteilung von Lebensmitteln (gut - schlecht, intensiv-schal,...) werden alle Geschmacks- und Geruchseindrücke in einem Lebensmittel beurteilt. Im Gegensatz dazu wird bei der GCO der Anteil einer bestimmten Aromakomponente gesondert als einzelner eluierender Peak am Gaschromatographen beurteilt. Diese Beurteilung dieser Verbindung ohne das Zusammenspiel mit den anderen geruchsaktiven Verbindungen macht eine Einschätzung des Beitrages dieser Verbindung am Gesamtaroma sehr schwierig.

Literatur:

- 1) G.Ohloff, Chemistry of odor stimuli, *Experientia* 1986, 42(3), 271-279
- 2) M.G.J.Beets Structure-activity relationships in human chemoreception, *Applied Science Publishers*, 1978
- 3) A. Jinks, D.G. Laing, The analysis of odor mixtures by humans: evidence for a configurational process
- 4) R. Axel, The molecular logic of smell, *Sci Am.* 1995 (273), 154-159
- 5) M. Stuvier, Biophysics of the sense of smell, PhD Thesis University of Groningen 1958
- 6) H. DeVries, M. Stuvier, The absolute sensitivity of human sense of smell in *Sensory Communication*, John Wiley and Sons 1961, 9, 159-167
- 7) Brenna, Enantioselective perception of chiral odorants, *Tetrahedron Assymetry* 2003 14(1), 1-42
- 7) Chipault, J.R., Mizuno, G.R., Lundberg, W.O., The Antioxidant Properties of Natural Spices, *Food Research* **20**, 1952, 46-55
- 8) Sinell, H.J., Einführung in die Lebensmittelhygiene, Parey's Studentexte 21, 3. überarbeitete Auflage 1992, Parey, Berlin und Hamburg
- 9) Nakatani, N., Spices, Herbs and Edible Fungi - Antioxidative and Antimicrobial Constituents of Herbs and Spices, Elsevier Science B.V., 1994, 251-267