

Welchen Beitrag Aromen zu unserer Lebensqualität leisten, bemerken wir spätestens, wenn wir z. B. aufgrund einer Erkältung, den Duft und den Geschmack unseres Lieblingsessens nur eingeschränkt wahrnehmen können. Die Jahresumsätze großer Unternehmen der Aromenindustrie liegen im Bereich von mehreren Mrd. US-\$. Dr. U.-J. Salzer als Experte und ehemaliger Leiter Flavour Product Safety and Compliance eines großen Unternehmens geht in diesem Basiswissen-Beitrag vor allem auf rechtliche und methodisch-analytische Aspekte rund um Aromen und Aromastoffe ein.

Aromen – Teil 1



Dr. Uwe-Jens Salzer
Carl-Diem-Weg 34
37574 Einbeck
E-Mail: uwe-jens.salzer@web.de

Interessenkonflikt

Der Autor erklärt, dass kein Interessenkonflikt im Sinne der Richtlinien des International Committee of Medical Journal Editors besteht.

Allgemeines und Definitionen

Aromen werden in oder auf Lebensmitteln angewendet, um ihnen einen besonderen Geschmack und/oder Geruch zu geben. Sie sind Mischungen aus **Aromastoffen** und/oder **Aromaextrakten**, daneben gibt es Rauch- und Reaktionsaromen. Auch Einzelbestandteile können als Aroma bezeichnet werden, z. B. der einzelne Aromastoff Vanillin.

Aromastoffe werden zurzeit noch in natürlich, naturidentisch und künstlich unterteilt, was sich allerdings durch die vorauss. ab 2011 geltende neue EU-Verordnung ändern wird (s. Kasten zur Aromaverordnung).

Als **natürliches Aroma** wird ein Aromastoff bezeichnet, der mittels geeigneter physikalischer (einschließlich Destillation und Extraktion mit Lösungsmitteln), enzymatischer oder mikrobiologischer Verfahren aus Ausgangsstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft (Fleisch- Fisch- und Pflanzengewebe, Pilzkulturen, ätherische Öle oder ganze Früchte und Gemüse etc.) gewonnen wird.

Beispiele sind die Destillation von Eugenol (eine Hauptkomponente des Würznelkenduftes) aus Nelkenöl oder die Gewinnung von Estern (mit fruchtigen Noten wie Birne und Banane bei Essigsäurebutylester oder Apfel bei Propionsäurepentylester) unter Einsatz des Enzyms Lipase.

Das sich hartnäckig haltende Gerücht, Erdbeeraroma werde aus Sägespänen hergestellt, ist ohne Beleg der Phantasie eines Gourmetkochs entsprungen. Vielleicht rührt es aus der Tatsache her, dass Vanillin (der Schlüsselaromastoff des Vanillearomas) aus dem Holzinhaltsstoff Lignin gewonnen wird.

Die Grundlage für die Synthese von künstlichen Aromastoffen sind die üblichen chemischen Grundstoffe, keine Industrieabfälle.

Als **naturidentisches Aroma** bezeichnet man einen synthetisch erzeugten Aromastoff, der mit dem entsprechenden natürlichen Aroma chemisch identisch ist.

Der Begriff des **künstlichen Aromastoffs** ist in Deutschland rechtlich definiert als „chemisch definierte Stoffe mit Aromaeigenschaften, die durch chemische Synthese gewonnen werden, aber nicht mit einem Stoff chemisch gleich sind, der in einem Ausgangsstoff pflanzlicher oder tierischer Herkunft [...] vorkommt“ [1]. Künstliche Aromastoffe haben demnach kein natürliches Vorbild in der Natur und werden ausschließlich synthetisch hergestellt und aufgrund ihres Geschmacks eingesetzt. In Deutschland sind momentan fünfzehn künstliche Aromastoffe mit Anwendungsbeschränkungen und Höchstmengen für Lebensmittel zugelassen (◆ Übersicht 1). Neue künstliche Aroma-



Aromen kommen zum Einsatz, um die Schmackhaftigkeit von Lebensmitteln zu erhöhen und/oder Aromaverluste, z. B. während der Herstellung und Lagerung, auszugleichen.

stoffe müssen für eine Verwendung in Lebensmitteln erst explizit zugelassen werden.

- Ethylvanillin
- Allylphenoxyacetat
- α -Amylzimtaldehyd
- Anisylacetat
- Hydroxycitronellal
- Hydroxycitronellaldiethylacetal
- Hydroxycitronellaldimethylacetal
- 6-Methylcumarin
- Methylheptincarbonat
- β -Naphthylmethylketon
- 2-Phenylpropionaldehyd
- Piperonylisobutyrat
- Propenylguaethol
- Resorcindimethylether
- Vanillinacetat

Übs. 1: Derzeit in Deutschland zugelassene künstliche Aromastoffe

- Künstliche Heiß- und Kaltgetränke, Brausen
- Cremespeisen, Pudding, Geleespeisen, rote Grütze, süße Soßen und Suppen
- Speiseeis
- Backwaren, Teigmassen und deren Füllungen
- Zuckerwaren, Brausepulver
- Füllungen für Schokoladenwaren
- Kaugummi

Übs. 2: Lebensmittelgruppen, in denen künstliche Aromastoffe mit Mengenbegrenzung eingesetzt werden dürfen

Die aufgelisteten künstlichen Aromastoffe dürfen entsprechend der Aromenverordnung mit Mengenbegrenzung für die in \blacklozenge Übersicht 2 dargestellten Lebensmittelgruppen eingesetzt werden¹.

Künstliche Aromastoffe haben insgesamt nur einen untergeordneten Anteil bei der Aromatisierung von Lebensmitteln, es dominieren die natürlichen und naturidentischen Aromastoffe. Vor allem bei „einfachen“ Lebensmitteln wie nichtalkoholischen Getränken, Brausen, Süßwaren und Desserts kann eine Anwendung erfolgen, Ethylvanillin wird dabei am häufigsten eingesetzt.

Zu den **Aromaextrakten** zählen alle traditionell mit physikalischen Methoden aus natürlichen Ausgangsstoffen gewonnenen Produkte wie z. B. ätherische Öle, Absolues und Extrakte. Einige toxikologisch bedenkliche Produkte sind verboten, z. B. Bittersüßstängel (vom Bittersüßen Nachtschatten *Solanum dulcamara*), und einige natürlich vorkommende Aromastoffe dürfen nur als Bestandteil von Aromaextrakten verwendet werden und sind höchstmengenbegrenzt, z. B. Cumarin (problematische Gehalte z. B. in Zimtgebäck aus Cassia-Zimt).

Raucharomen sind Zubereitungen aus Rauch, die beim Räuchern von Lebensmitteln (z. B. „über Buchenholzrauch“) verwendet werden.

Reaktionsaromen sind Aromen, die durch Erhitzung von Ausgangsstoffen ihr Aroma entwickelt haben².

Toxikologische Bewertung und Kennzeichnungspflicht

Bisher wurden die natürlichen und naturidentischen Aromastoffe in Deutschland aufgrund ihres natürlichen Vorkommens und ihrer geringen Dosierung im Endlebensmittel (in der Regel genauso hoch wie das „natürliche Aroma“ eines Lebensmittels) als toxikologisch unbedenklich eingestuft und bedurften daher keiner Zulassung. Nur die künstlichen Aromastoffe mussten zugelassen werden.

Zur Kennzeichnung bei Aromen ist zu unterscheiden zwischen den Angaben für den „Weiterverarbeiter“ (\blacklozenge Übersicht 3) und der Angabe im Zutatenverzeichnis des „Endlebensmittels“ – also den Angaben, die der Endverbraucher sieht. In diesem muss bei

1. Verkehrsbezeichnung „Aroma“
2. Hinweis „für Lebensmittel“
3. Partie oder Los (Rückverfolgbarkeit der jeweiligen Charge)
4. in absteigender Reihenfolge Angabe der enthaltenen Aromakategorien und aller anderen im Erzeugnis enthaltenen Stoffe
5. Name oder Firma des Herstellers
6. Ggf. Hinweise auf Restriktionen
7. Nettofüllmenge
8. Mindesthaltbarkeitsdatum
9. Ggf. Hinweise zur Allergen Kennzeichnung.

Übs. 3: Kennzeichnung von Aromen in den Angaben für Weiterverarbeiter

¹In Zukunft können hier rechtliche Neuregelungen zu einer Änderung führen.

²Vgl. den Beitrag zur Maillard-Reaktion in Ernährungs Umschau Heft 7/2008 B26 ff.

Glossar:

Absolues = natürliche aromatische Substanzen, die aus pflanzlichem Material mittels Lösungsmittel (Alkohol oder technische Gase) gewonnen werden

Einsatz eines Aromastoffes das Wort „Aroma“ oder „natürliches Aroma“ erscheinen und kann durch eine nähere Beschreibung wie z. B. „Gewürzextrakt Pfeffer“ ergänzt werden.

Identifizierung und Charakterisierung von Aromastoffen

Es gibt eine Vielzahl verschiedener analytischer Verfahren, die für die Charakterisierung von Aromastoffen eingesetzt werden. Erst die richtige Kombination verschiedener Techniken kann aussagekräftige Ergebnisse liefern. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Einzelverbindungen reichen von leicht flüchtig bis nicht verdampfbar und von hochpolar bis lipophil. Die Gesamtkonzentration der Aromastoffe im Lebensmittel bewegt sich im unteren mg/kg (ppm)-Bereich; einzelne Spuren-

komponenten können dabei sogar im µg/kg (ppb)- bis ng/kg (ppt)-Bereich einen Beitrag zur Aromaqualität leisten.

Zur Isolierung aus der Matrix dienen die Trennprinzipien Destillation, Lösungsmittelextraktion und Adsorption/Desorption, diese Techniken können durch mehrere Umstände erschwert werden, z. B. durch Koextraktion anderer Lebensmittelbestandteile oder Artefaktbildung [8].

Anreicherung von Aromastoffen

Die moderne Aromenanalytik bedient sich heutzutage einer Vielzahl von Methoden für eine erforderliche Konzentrierung der Aromastoffe.

Mit der *Flüssig-flüssig-Extraktion* (LLE) werden Aromastoffe aus wässriger Lösung mittels eines nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittels extra-

hiert, z. B. „ausgeschüttelt“. Eine Kombination aus Wasserdampfdestillation und Lösungsmittelextraktion ist die *simultane Destillation/Extraktion* (SDE). Dabei werden die wässrige Probenlösung und das organische Extraktionslösungsmittel in zwei getrennten Kolben erhitzt, die Dämpfe kondensieren in einem gemeinsamen Kühler und die Phasen trennen sich. Verwendet wird auch eine kompakte Form der Hochvakuumdestillation, die *Solvent Assisted Flavour Evaporation* (SAFE). Eine routinefähige und gut reproduzierbare Technik ist die *Festphasenextraktion* (SPE), die die Analyten aufgrund Interaktionen von funktionellen Gruppen adsorbiert. Speziell für leichtflüchtige Verbindungen ist die *Festphasenmikroextraktion* (SPME) geeignet. Schließlich ist noch die *Fest-Flüssig-Extraktion* (SLE) mit vielen Variationen zu nennen. Am bekanntesten ist die Extraktion

Die deutsche und die europäische Aromenverordnung

Für Aromen und ihre Anwendungen gelten insbesondere die folgenden Vorschriften:

1. Die deutsche Aromen-Verordnung (AVO) vom 22.12.1981 in der gültigen Fassung [1]. In ihr sind die Regelungen der EG-Aromen-Richtlinie (EGAR) vom 22.06.1988 [2] in nationales Recht umgesetzt worden. AVO und EGAR wurden abgelöst von der Verordnung (EG) Nr.1334/2008 über Aromen und bestimmte Lebensmittelzutaten mit Aromaeigenschaften vom 16.12.2008 [3]. Diese VO gilt als solche erst ab dem 20.01.2011, bestimmte Anhänge sind aber schon seit dem 20.01.2009 gültig. Im Übrigen bleiben jedoch [1] und [2] vorerst in Kraft.
Lt. Artikel 10 der neuen EG Verordnung [3] dürfen in der EU nur noch Aromastoffe verwendet werden, die in einer Gemeinschaftsliste enthalten sind. Die Aromastoffe werden zurzeit von der European Food Safety Authority/Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit bewertet; die EU-Kommission wird die Liste bis spätestens 31.12.2010 erstellen. Mit Inkrafttreten der Gemeinschaftsliste wird die bisherige Unterscheidung der synthetischen Aromastoffe in naturidentisch und künstlich entfallen. Es gibt dann nur noch Aromastoffe und natürliche Aromastoffe. Außerdem müssen künftig zugelassen werden: a) Aromastoffe, hergestellt aus Nichtlebensmitteln, b) thermisch gewonnene Reaktionsaromen, die festgelegte Bedingungen nicht erfüllen, c) Aromavorstufen aus Nichtlebensmitteln, d) sonstige Aromen und e) Ausgangsstoffe, die keine Lebensmittel sind (weiteres dazu s. [4]).
2. Die VO(EG) über Raucharomen vom 10.11.2003 [5] regelt Aromen mit Rauchgeschmack und verlangt die Zulassung der sog. Primärprodukte, d. h. der Rauchcondensate.
3. Die Richtlinie Nr. 95/2/EG über andere Zusatzstoffe als Farbstoffe und Süßungsmittel [6] enthält gemäß Artikel 6 der EGAR ein Verzeichnis der Stoffe, die für die Auflösung, Verdünnung, Lagerung und Verwendung von Aromen in Lebensmitteln benötigt werden, umgesetzt in die deutsche Zusatzstoffzulassungsverordnung (ZZULV). Diese Richtlinie bzw. VO wird ab 20.01.2010 von der VO(EG) Nr. 1333/2008 [7] über Lebensmittelzusatzstoffe vom 16.12.2008 abgelöst. Da diese jedoch momentan noch keine Zusatzstofflisten enthält, gelten auch hier die Richtlinie Nr. 95/2/EG [6] und ihre Umsetzung in nationales Recht vorerst weiter.
4. Die Kennzeichnung von Aromen und ihre Bezeichnung in der Zutatenliste des verzehrfertigen Lebensmittels werden in der LMKV und in der VO(EG) [3] geregelt.

mit der Soxhlet-Apparatur, die sich mit Druck und Temperatur beschleunigen lässt [8].

Auch das große Gebiet der **Chromatographie** wird für Trennzwecke benutzt. Die wichtigsten Trenntechniken sind die Flüssigkeitschromatographie für hochsiedende, temperaturempfindliche und nicht verdampfbare Stoffe und die Gaschromatographie (GC) für solche, die leicht flüchtig und unzersetzt verdampfbar sind. In der Flüssigkeitschromatographie wird heute vorzugsweise die High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)/Hochdruckflüssigkeitschromatographie eingesetzt.

In der Praxis finden die folgenden sechs chromatographischen Trennmechanismen Anwendung: a) *Adsorptionschromatographie*, b) *Verteilungschromatographie* c) *Ionenaustausch- bzw. Ionenchromatographie*, d) *hydrophile Interaktionschromatographie* (Hydrophilic Interaction Chromatography/HILIC), e) *Hochtemperatur-HPLC* und schließlich f) neue *Ultrahochdruckflüssigkeitschromatographie* (Ultrahigh Pressure LC).

Für die Trennung von ionischen Verbindungen können elektrophoretische Verfahren eingesetzt werden. Das Verfahren der **Elektrophorese** basiert auf der Migration von Ionen, d. h. ihrer Wanderung in einem elektrischen Feld. Mit der Verfeinerung des Verfahrens als Kapillar-Elektrophorese hat dieses Trennprinzip stark an Bedeutung gewonnen [8].

Detektion und Identifizierung von Aromastoffen

Die GC wird für flüchtige Stoffe bzw. durch Derivatisierung flüchtig gemachte Stoffe eingesetzt. In der Praxis findet die GC Anwendung zur Identifizierung und Quantifizierung von komplexen Aromastoffgemischen. Die Anwendung der chiralen GC für die Analyse von chiralen Naturstoffen ist mittlerweile als Routineverfahren etabliert. Die Neuentwicklungen der GC (Fast-GC und Comprehensiv-GC (GC x GC)) zielen

entweder auf einen ausgeweiteten Aufgabenbereich oder die Durchsatzsteigerung.

Nach Trennung bzw. Isolierung von Geschmacks- und Aromastoffen werden diese mit Hilfe spektroskopischer Methoden identifiziert. Für die Ermittlung der Strukturformel unbekannter Verbindungen und Identifizierung von Substanzen in komplexen Mischungen stehen eine Reihe von Analysemethoden zur Verfügung, z. B. Ultraviolett (UV)- und Infrarot (IR)-Spektroskopie. Weiterhin werden eine Vielzahl von Techniken zu so genannten „gekoppelten Analysemethoden“ online geschaltet.

Zur Bestimmung von flüchtigen Aromastoffen wird hauptsächlich die Kopplung GC-Massenspektrometrie (GC/MS) herangezogen. Diese Methode ermöglicht die Identifizierung und Quantifizierung von Hunderten von Verbindungen innerhalb eines Analysenlaufes, wenn die Probe unzersetzt verdampfbar ist und die Stoffe in einer für die Detektion hin-

reichenden Konzentration vorliegen. Eine Übersicht über weitere Verfahren gibt ♦ Tabelle 1 [8].

Immer noch von Bedeutung: die geschulte Nase!

Eine besondere Technik soll noch erwähnt werden, nämlich die Kopplung der GC mit der Sensorik: Bei der Suche nach unbekanntem Aromastoffen „schnüffeln“ geschulte Flavouristen am Ausgang des Gaschromatographen und beschreiben die empfundenen Geruchseindrücke. Die so erschnüffelten Fraktionen werden mit instrumentellen Methoden weiter geprüft.

Recht neu ist eine entsprechende Kopplung HPLC mit einer Geschmacksprüfung: Wiederum stehen Flavouristen bereit, die austretenden Fraktionen auf ihren Geschmack zu testen, um auf diese Weise nichtflüchtige geschmacksaktive Verbindungen zu finden und identifizieren zu können [9].

Teil 2 im nächsten Heft.

Die Literatur am Ende des zweiten Teils

Glossar:

Chiralität = „Händigkeit“, Eigenschaft von Verbindungen mit gleicher Summenformel, die sich jedoch in der Anordnung der gebundenen unterschiedlichen Atome/Gruppen um das sog. Chiralitätszentrum (z. B. ein Kohlenstoffatom) unterscheiden und sich nicht durch Drehung des Moleküls ineinander überführen lassen. Die beiden Stereoisomere („linke und rechte Hand“) werden als Enantiomere bezeichnet.

Methode	Kopplung	Anwendung
MS	GC/MS LC/MS CE/MS	Molgewicht, Summenformel, Fragmentierungsmuster Quantifizierung
NMR	LC/NMR LC/NMR/MS	Molekulare Verknüpfung
(FT)IR	GC/FTIR LC/FTIR	Funktionelle Gruppen und Partialstrukturen
UV/VIS	LC/UV CE/UV	Substanzklassen und Chromophore
LC	LC/UV/MS LC/UV/NMR LC/NMR/MS HPLC/Sensorik	s. MS s. NMR s. o. Unbekannte Geschmacksstoffe
GC	GC/GC/MS GC/MS/ECD GC/MS/PFPD GC/MS/O GC/Sensorik	s. MS, z. B. Enantiomerenanalytik dto., z. B. Halogenverb. dto., z. B. Schwefel- und Stickstoffverbindungen Unbekannte Aromastoffe

Erläuterungen: CE – Kapillarelektrophorese, ECD – Elektroneneinfangdetektor, FT – Fourier-Transformation, GC – Gaschromatographie, IR – Infrarotspektroskopie, LC – Flüssigchromatographie, MS – Massenspektrometrie, NMR – Kernresonanz-Spektroskopie, O – Olfaktometrie, PFPD – Pulsationsflammen-Photodetektor, UV – Ultraviolett-Spektroskopie, VIS – Spektroskopie im sichtbaren Bereich

Tab. 1: Übersicht gängiger Kopplungsmethoden für die Aromastoffidentifizierung