

Stabilisotopenanalytik: Erfassung und Bewertung von Isotopeneffekten bei der Produktion von Aromastoffen

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Universität Würzburg Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie Prof. Dr. P. Schreier
Industriegruppe:	Deutscher Verband der Aromenindustrie e.V., Meckenheim
	Projektkoordinator: Dr. D. Müller, TAKASAGO Europe GmbH, Zülpich
Laufzeit:	2003 – 2005
Zuwendungssumme:	€ 163.250,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Der Weltmarkt für Aromastoffe von derzeit 16,8 Mrd. US-Dollar konzentriert sich auf etwa 300 Verbindungen von besonderer industrieller Relevanz. Mit einem Marktanteil von mehr als zwei Drittel der in Deutschland verwendeten Aromen spielt die Kategorie natürlicher Produkte eine herausragende Rolle. Deren im Vergleich zu synthetischen (naturidentischen) Verbindungen 10 bis über 100fach höhere Preis und die damit einhergehende Gefahr von Verfälschungen machen eine effektive Qualitätskontrolle erforderlich, mit der die Authentizität von Aromen analytisch festgestellt werden kann. Die Stabilisotopenanalytik hat sich dabei als geeignete Methodik erwiesen, zumal zusätzlich zur schon länger etablierten Kopplung der Gaschromatographie (HRGC) mit der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) zur Bestimmung von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnissen in jüngster Zeit auch Pyrolyse(P)-Techniken zur HRGC-IRMS-Messung von $^2\text{H}/^1\text{H}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ erfolgreich zur Authentizitätsbewertung von Aromastoffen aus komplexer Matrix eingesetzt worden sind. Aus den bislang vorliegenden Informationen wird allerdings ersichtlich, dass zur gesicherten Bewertung der Daten ein Aspekt nicht ausreichend berücksichtigt worden ist, d.h. dass Aromastoffe bei den einschlägigen industriellen Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren Isotopenfraktionierungen unterliegen können, über deren Ausmaß bislang keine genauen Kenntnisse vorliegen. Hinzu kommt noch, dass im industriellen Bereich auf-

grund des globalisierten Marktes Rohstoffe aus verschiedenen Gebieten der Welt zur Verarbeitung kommen. Das Wissen über derartige zum Teil geographisch herkunftabhängige, vor allem aber technologisch bedingte Isotopenshifts ist eine unabdingbare Voraussetzung zur umfassenden und gesicherten Authentizitätsbewertung.

Ziel des Vorhabens war es, zur industriellen Produktion natürlicher Grundaromastoffe (aliphatische Alkohole, Aldehyde und Säuren) genutzte physikalische und mikrobiologische Verfahren unter dem Gesichtspunkt der Kontrolle von Isotopenfraktionierungen zu untersuchen. Auch Studien zur geographischen Herkunft waren zu berücksichtigen.

Forschungsergebnis:

Themenrelevante natürliche Aromastoffe waren die Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol, 2-Methylpropanol, 1-Butanol, 2- und 3-Methyl-1-butanol, 2-Phenylethanol, ferner die C_6 -Alkohole 1-Hexanol, Z-3-Hexen-1-ol, E-2-Hexen-1-ol und die C_6 -Aldehyde Hexanal, Z-3-Hexenal und E-2-Hexenal sowie die organischen Säuren Essigsäure, Propionsäure, 2-Methylpropionsäure, Buttersäure und 2- und 3-Methylbuttersäure.

Methodisch wurde so vorgegangen, dass Multi-element-IRMS-Studien von (A) Isotopeneffekten

bei im Aromenbereich gängigen physikalischen (A1) und mikrobiologischen Verfahren (A2) erfolgten sowie (B) der geographischen Herkunft gewidmete IRMS-Untersuchungen durchgeführt wurden. In A1 waren formalkinetische Studien anhand von Modellversuchen zur Lagerung der oben genannten Aromastoffe sowie Experimente bei der Fruchtverarbeitung (Extraktion, Destillation, Prozesschromatographie, Umkehrosmose) auszuführen. In A2 wurde auf die fermentative Gewinnung von Gärungsalkoholen aus unterschiedlichen Kohlenhydratquellen (und deren Mischungen) fokussiert. In B erfolgten IRMS-Studien am Beispiel von Apfel-C₆-Alkoholen und -Aldehyden. Messtechnisch lagen die Voraussetzungen zur erfolgreichen Durchführung in vollem Umfang vor. Multielement-Analytik mit dem Schwerpunkt auf dem aussagekräftigen P-IRMS-Modus betraf dabei alle Teilbereiche des Projekts.

A1: Bei Lagerungsexperimenten (20/30 Tage, 4°C/25°C/50°C, Wasser/Ethanol/Wasser:1,2-Propandiol 1:1, pH 3/5/7) der Zielkomponenten sind bei Säuren Isotopeneffekte durch Wasserstoffaustausch beobachtet worden. Bei den mit industriell bereitgestellten Produkten - Früchte/ Fruchtsäfte von 17 verschiedenen Species, daraus destillativ erhaltene Wasserphasen und mit unterschiedlicher Technologie gewonnene Aromakonzentrate - durchgeführten IRMS-Untersuchungen bestätigten sich Erfahrungen aus der Laborpraxis: Geringe prozessbedingte Isotopendiskriminierungen im ²H/¹H-Verhältnis erreichten keine Ausmaße, die eine Authentizitätsbewertung limitieren oder gar ausschließen könnten.

A2: Erstmals sind umfassende ²H/¹H-Daten von fermentativ aus C3- und C4-Quellen erzeugten Alkoholen erarbeitet worden. Anhand von 2-Methyl-1-propanol und 2-Phenylethanol wurde gezeigt, dass der ¹³C/¹²C- und ²H/¹H-Authentizitätsbereich natürlicher Gärungsalkohole je nach biotechnologischer Herstellungsweise stark variieren kann.

B: Die sowohl bei ²H/¹H-als auch ¹⁸O/¹⁶O-Messungen von Apfel-C₆-Aromastoffen erzielten Resultate waren hinsichtlich einer Herkunftsbewertung nicht aussagekräftig.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Für die Industrie ermöglicht eine qualitativ hochwertige Dateninformation, aus der sich - jeweils aus unterschiedlichen Aromastoffkatego-

rien - korrelative Beziehungen zwischen Grundstoffen und deren Verarbeitungsprodukten entnehmen lassen, die gezielte und experimentell gesicherte Überprüfung von Rohstoffen, Zwischen- und Endprodukten. Dies kann mit vertretbarem Einsatz z.B. auch durch Handelslaboratorien erfolgen. Gerade für mittelständische Dienstleister sind damit die erarbeiteten Daten von hoher Relevanz. Zusammenfassend resultiert vor dem Hintergrund eines globalisierten Marktes ein erhebliches Interesse gerade für die kleinen und mittelständischen Unternehmen der Aromenindustrie: Wettbewerbsverzerrungen werden behoben und die Verwendung qualitativ hochwertiger Rohstoffe wird unter effektiver Kontrolle von Preis/Leistungsrelationen zuverlässig gesichert. Der für die Industrie entscheidende Transfer der Ergebnisse wird durch die Inkorporierung der Daten in die im Rahmen des FEI/AiF-Projektes 12969 N aufgebaute DVAI-IRMS-Datenbank realisiert.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2005.
2. Elss, S., Preston, C., Appel, M., Heckel, F. und Schreier, P.: Influence of technological processing on apple aroma analysed by high resolution gas chromatography mass spectrometry (HRGC-MS) and on-line gas chromatography combustion/pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (HRGC-C/P-IRMS). J. Food Chem. 98, 269-276 (2006).
3. Kahle, K., Preston, C., Richling, E., Heckel, F. und Schreier, P.: On-line gas chromatography combustion/pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (HRGC-C/P-IRMS) of major volatiles from pear fruit (*Pyrus communis*) and pear products. J. Food Chem. 91, 449-455 (2004).

Weiteres Informationsmaterial:

Universität Würzburg
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
Am Hubland, 97074 Würzburg
Tel.: 0931/ 888-5481, Fax: 0931/ 888-5484
E-Mail: schreier@pzlc.uni-wuerzburg.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
E-Mail: fei@fei-bonn.de