

# **INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Flüchtige Verbindungen in Orangensaft</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Flüchtige Verbindungen in Grapefruitsaft</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Bewertung der Aromarelevanz flüchtiger Verbindungen</b>	<b>9</b>
1.3.1 Aromawertkonzept	9
1.3.2 Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie (HRGC/O)	11
1.3.2.1 Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA)	11
1.3.2.2 CHARM-Analyse	12
1.3.2.3 Osme-Analyse	13
1.3.2.4 Aromaverdünnungsanalyse (AVA)	13
1.3.3 Isotopenverdünnungsanalyse (IVA)	14
1.3.4 Aromarekombination	15
<b>1.4 Aromaaktive Verbindungen in frisch gepreßtem Orangensaft</b>	<b>15</b>
1.4.1 Anwendung des Aromawertkonzepts bei frisch gepreßtem Orangensaft	17
1.4.2 Rekombinationsversuche	18
1.4.3 Anwendung der GC/O zur Untersuchung des Orangenaromas	19
<b>1.5 Aromaaktive Verbindungen in frisch gepreßtem Grapefruitsaft</b>	<b>20</b>
<b>1.6 Problemstellung</b>	<b>23</b>
<b>2 ERGEBNISSE</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Wichtige Aromastoffe in frisch gepreßtem Orangensaft</b>	<b>24</b>
2.1.1 Auswahl der Orangenvarietäten	24
2.1.2 AEVA von frisch gepreßtem Saft aus Valencia late-Orangen	28
2.1.3 Identifizierung der aromarelevanten Verbindungen	31

2.1.4	AVA von frisch gepreßtem Saft aus Valencia late-Orangen	40
2.1.5	Quantitative Bestimmung wichtiger Aromastoffe durch IVA	42
2.1.5.1	Auswahl der zu quantifizierenden Aromastoffe	42
2.1.5.2	Methodik	42
2.1.5.2.1	Isotopenverdünnungsanalyse nach Lösungsmittelextraktion	49
2.1.5.2.2	Isotopenverdünnungsanalyse in Headspace-Proben	49
2.1.5.3	Aromastoffkonzentrationen in frischem Saft aus Valencia late-Orangen	52
2.1.6	Berechnung von Aromawerten	54
2.1.6.1	Aromawerte	58
2.1.7	Diskussion	60
2.1.8	Sensorische Untersuchungen an Modellmischungen	69
2.1.8.1	Matrixentwicklung	69
2.1.8.2	Rekombinationsversuche zur Simulation des Aromas von Valencia late-Orangen	72
2.1.8.3	Sensorische Untersuchungen an Teilmodellmischungen	74
2.1.8.3.1	Aromabeitrag einzelner Verbindungen	74
2.1.8.3.2	Aromabeitrag von Verbindungsgruppen	77
2.1.8.4	Diskussion	79
2.2	Vergleich verschiedener Orangensorten	81
2.2.1	Vergleichende AEVA von frischen Orangensäften aus unterschiedlichen Varietäten	81
2.2.2	Diskussion	86
2.2.3	Aromastoffkonzentrationen in frischem Saft aus Navel-Orangen	89
2.2.4	Rekombinationsversuche zur Simulation der Aromaunterschiede zwischen den Sorten Valencia late und Navel	93
2.3	Wichtige Aromastoffe in frisch gepreßtem Grapefruitsaft	95
2.3.1	AEVA von frisch gepreßtem Grapefruitsaft	97
2.3.2	Identifizierung der aromarelevanten Verbindungen	98

2.3.3 Vergleich wichtiger Aromastoffe von frischem Orangensaft und frischem Grapefruitsaft	106
2.3.4 Quantifizierung wichtiger Aromastoffe in frischem Grapefruitsaft	108
2.3.4.1 Auswahl der zu quantifizierenden Aromastoffe	108
2.3.4.2 Aromastoffkonzentrationen in frisch gepreßtem Grapefruitsaft	108
2.3.5 Vergleich der Aromastoffkonzentrationen von frischem Orangen- und frischem Grapefruitsaft	111
2.3.6 Diskussion	113
<b>2.4 Aromaveränderungen bei Orangensaft</b>	<b>118</b>
2.4.1 Aromaveränderungen während der Lagerung von Orangen	118
2.4.2 Wichtige Aromastoffe in industriell hergestellten Orangensäften	121
2.4.3 Vergleich wichtiger Aromastoffe in frischem Orangensaft und in Saft aus Konzentrat	124
2.4.3.1 Konzentrationen von Acetaldehyd in frisch gepreßten und in industriell hergestellten Orangensäften	126
2.4.4 Diskussion	127
<b>3 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>133</b>
<b>3.1 Materialien und Reagenzien</b>	<b>133</b>
3.1.1 Referenzaromastoffe	133
3.1.2 Isotopenmarkierte Standards	135
3.1.3 Reagenzien	136
3.1.4 Untersuchungsmaterial	138
3.1.4.1 Lagerung von Orangen	138
3.1.4.2 Bestimmung des Zucker- und Säuregehalts von Orangensaft	138
<b>3.2 Synthese von Referenzsubstanzen</b>	<b>139</b>
3.2.1 (R,S)-Ethyl-3-hydroxyhexanoat	139
3.2.2 (R)-(-)-Ethyl-3-hydroxyhexanoat	140
3.2.3 (R)-(-)-Methyl-3-hydroxyhexanoat	140

3.2.4 (Z)-3-Hexenal	141
3.2.5 1-p-Menthen-8-thiol	142
3.2.6 1-Hepten-3-on	143
3.2.7 tr-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	143
<b>3.3 Synthese Isotopenmarkierter Verbindungen</b>	<b>145</b>
3.3.1 [ $^2\text{H}_5$ ]-Ethyl-3-hydroxyhexanoat	145
3.3.2 (1'RS)-2-(4'-methylcyclohex-3'-enyl)-[1,1,1,3,3,3- $^2\text{H}_6$ ]-propan-2-thiol	148
3.3.3 4-Mercapto-4-[ $^{13}\text{C}$ ]-methyl-[1,3,5- $^{13}\text{C}_3$ ]-pentan-2-on	154
3.3.4 [5,6- $^2\text{H}_2$ ]-Decanal	156
<b>3.4 Aufarbeitungsmethoden für die AEVA und IVA</b>	<b>158</b>
3.4.1 Herstellung von frischgepresstem Orangen- bzw. Grapefruitsaft	158
3.4.2 Kommerzieller Saft	158
3.4.3 Isolierung der flüchtigen Verbindungen	158
3.4.3.1 Perforations-Kaltextraktion	158
3.4.3.2 Simultane Destillation/Extraktion	159
3.4.4 Hochvakuumdestillation	159
3.4.5 Auftrennungsmethoden	161
3.4.5.1 Auftrennung in neutral-basische und acide Fraktion	161
3.4.5.2 Säulenchromatographie an Kieselgel	161
3.4.5.3 Affinitätschromatographie an Affi-Gel 501	162
3.4.5.4 Argentationschromatographie an silbernitrat haltigem Kieselgel	162
<b>3.5 Aufarbeitung für die AVA</b>	<b>163</b>
<b>3.6 Sensorische Methoden</b>	<b>163</b>
3.6.1 Kapillargaschromatographie-Olfaktometrie (HRGC/O)	163
3.6.2 Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA)	164
3.6.3 Headspace-GC/Olfaktometrie - statische Headspace-Analyse	164
3.6.4 Aromaverdünnungsanalyse (AVA)	166
3.6.5 FD-Chromatogramm	166

3.6.6 Bestimmung der Geruchsschwellenwerte von Aromastoffen in Luft	166
3.6.7 Bestimmung der Geruchsschwellenwerte von Aromastoffen in Wasser	167
3.6.8 Aroma-Rekombination	169
3.6.8.1 Schulung des Sensorik-Panels	169
3.6.8.2 Dreiecksprüfungen (Triangel-Test)	169
3.6.8.3 Flavour-Profil-Analyse (FPA)	170
3.6.8.4 Modellversuche mit einer eingegrenzten Zahl von Aromastoffen	171
3.6.8.5 Modellversuche unter Weglassung einzelner Aromastoffe bzw. Aromastoffgruppen	171
<b>3.7 Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen</b>	<b>171</b>
<b>3.8 Quantitative Bestimmung von Aromastoffen</b>	<b>172</b>
3.8.1 Konzentrationsbestimmung der isopenmarkierten Standards	172
3.8.2 Standarddotierung bei Lösungsmittelextrakten	173
3.8.3 Standarddotierung bei Headspace-Proben	173
3.8.4 Massenchromatographie	174
3.8.5 MS-Responsefaktoren	175
3.8.6 Quantifizierung der Terpenkohlenwasserstoffe	178
<b>3.9 Chromatographische Methoden</b>	<b>179</b>
3.9.1 Kapillargaschromatographie (HRGC)	179
3.9.1.1 HRGC von Lösungsmittelextrakten	179
3.9.1.2 HRGC von Headspaceproben	181
3.9.1.3 Multidimensionale HRGC	182
<b>3.10 Spektroskopische Methoden</b>	<b>184</b>
3.10.1 HRGC/ITD-800	184
3.10.2 HRGC/Sektorfeldsystem	184
3.10.3 HRGC/Quadrupolsystem	185
<b>4 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>186</b>

<b>5 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>188</b>
<b>6 ANHANG</b>	<b>196</b>