

Einfluss der Temperatur beim Rösten von Sesam auf Aroma und antioxidative Eigenschaften des Öls

**vorgelegt von
staatlich geprüfter Lebensmittelchemikerin**

**Jeong Seon KIM
aus Seoul / Korea**

**Von der Fakultät III (Prozesswissenschaften)
der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -**

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dipl. -Ing. Dietrich Knorr

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Lothar W. Kroh

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Werner Baltes

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5. Juli 2001

Berlin 2001

D83

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner Baltes, der mir diese Arbeit ermöglichte und für seine stetige Unterstützung während dieser Zeit.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Lothar W. Kroh für die Unterstützung zur Analyse der Kohlenhydrate.

Mein Dank gilt auch Frau. Dr. B. Cämmerer für die Überlassung der Standardmelanoidine

Herrn Dr. J. Th. Mörsel und Frau K. Seifert für die Analyse der Fettsäurezusammensetzung.

Frau Dipl.-Ing. V. Jalyschko und Frau R. Brandenburger für die Durchführung bei der HPTLC/AMD-Arbeiten.

Danken möchte ich auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises Baltes und des Arbeitskreises Kroh für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn H. Klaffke, Frau K. Neuendorff, Herrn H. Neuendorff, Frau Dr. U. Ritter und Herrn Dr. R. Schatzmayr für Ihre Unterstützung bei der Anfertigung der Reinschrift, Abbildungen und die liebevolle Freundschaft.

ABSTRACT

Kim, Jeong Seon

Einfluss der Temperatur beim Rösten von Sesam auf Aroma und antioxidative Eigenschaften des Öls

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die durch Röstung von Sesam bewirkte antioxidative Wirkung des Produktes in eine Korrelation zum Aroma zu setzen.

Durch Säulenchromatographie wurden die wichtigsten Antioxidantien des Sesamöls identifiziert: Sesamin wirkt im Körper bedingt antioxidativ. Es ist noch bei 180°C stabil, zersetzt sich aber bei 200°C. Sesamol verstärkt seine Konzentration mit steigender Temperatur auch über 200°C. Es wird vermutet, dass es durch thermischen Abbau des Sesamolins entsteht und nachgeliefert wird. γ -Tocopherol ist bis 180°C ziemlich stabil, wird aber bei noch höherer Temperatur abgebaut. Schließlich wurden ein Sesamoldimeres und eine Verbindung, die als Sesamoldimer-Chinon bezeichnet wurde, nach Inkubation von Sesamol in Paraffinöl unter Erhitzen auf 200 °C nachgewiesen. Im Sesamöl selbst gelang dieser Nachweis nicht.

Um die Alterungsbeständigkeit von γ -Tocopherol und Sesamol zu testen, wurden beide bei 110°C im Ranzimaten bis zu 36 Stunden lang erhitzt. Während das Tocopherol nach 24 Stunden fast ganz abgebaut war, konnten in dem Produkt noch etwa 30% des ursprünglichen Sesamols nachgewiesen werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass Sesamol auch bei der Alterung aus Sesamolins gebildet und nachgeliefert wird.

Nachdem bekannt ist, dass auch Melanoidine aus der Maillardreaktion antioxidative Wirkung besitzen, wurden verschiedene Standardmelanoidine dem Sesamöl zugemischt und ihre Wirkung im Ranzimaten getestet. Dabei konnte mit der Zugabemenge der zugesetzten Melanoidine eine steigende Wirkung nachgewiesen werden. Noch höher ansteigende antioxidative Wirkungen wurden dann gemessen, wenn dem Sesamöl nicht nur Melanoidine, sondern zusätzliches Sesamol zugemischt wurde. Sesamöl reagiert aber auch allein viel stärker antioxidativ als Sonnenblumenöl, so dass ein Synergismus mit dem γ -Tocopherol vermutet wird. Dabei steigt seine antioxidative Wirkung mit der Rösttemperatur der Saat an.

Um die Aromaeigenschaften von Sesamöl aus verschiedenen stark gerösteten Ölsaaten zu beschreiben, wurden zwei Sensorikgruppen aus je 30 Europäern bzw. Asiaten eingesetzt. Dabei wurde in einem Beliebtheitstest von europäischen Sensorikprüfern die auf 140°C bis auf 180°C isolierten Proben akzeptiert, während das auf 200°C geröstete Öl wegen seiner stark brenzlichen Geruchsnoten abgelehnt wurde. Dieses Öl wurde aber von den asiatischen Probanden (die hauptsächlich aus Korea stammten) noch akzeptiert. Solche Öle werden dort allerdings gehandelt!

Um die Aromastoffe zu beschreiben, wurden Öle aus nicht gerösteter oder bei 140°C, 160°C, 180°C und 200°C gerösteter Ölsaaten zur Gewinnung der Aromastoffe mit den gängigen Verfahren behandelt und die Extrakte durch Anwendung der GC/MS und Sniffinganalyse untersucht. Dabei wurde für jede Probe ein Aromaprofilogramm gewonnen, wobei die Geruchseindrücke meistens durch identifizierte Verbindungen belegt wurden.

Insgesamt wurden mittels GC/MS 136 flüchtige Verbindungen identifiziert, von denen 83 Verbindungen durch AEVA sensorische Wirkungen erkennen ließen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Aldehyde (aus der Fettoxidation), Pyrazine, Pyrrole, Phenole, Thiazole und Disulfide, die jeweils einen Einfluss auf das erstellte Aromaprofil erkennen ließen.

Aus den sensorischen Beschreibungen, der Aromastoffanalyse und dem Verhalten der getesteten Öle ergibt sich, dass für Asiaten durchaus Öle angeboten werden können, die nach Rösten auf 200°C gewonnen wurden. Für den europäischen Markt sollte Sesamsaat dagegen nicht über 180°C erhitzt werden. Beide Öle besitzen charakteristische Aromastoffe und zeichnen sich durch eine deutlich messbare Erhöhung der Antioxidationsstabilität aus.

ABSTRACT

Kim, Jeong Seon

Influence of the temperature by roasting sesame on flavour and antioxidative characteristics of the oil

The aim of this investigation was to optimise the antioxidative effect of the sesame oil caused by roasting of sesame into a correlation to the flavour.

The most important antioxidants of the sesame oil were identified by column chromatography: Sesamin may react as an antioxidant in the body. It is still stable at 180°C, decomposes however at 200°C. Sesamol strengthens its concentration at rising temperature also over 200°C. It is supposed that it is generated and further delivered by thermal reduction of the sesamol. γ -tocopherol is at 180°C rather stably, however decomposed at higher temperatures. Finally sesamol dimer and a compound, which were called sesamol dimer quinone, were proven after incubation by sesamol in paraffin oil under heating at 200 °C. This proof did not succeed in the sesame oil.

In order to determine the resistance to aging of γ -tocopherol and sesamol, both were heated at 110°C in the rancimat up to 36 hours. While the γ -tocopherol was almost completely decomposed after 24 hours, about 30% of the original sesamol could be still proven in the sesame oil. It could be shown that sesamol is formed and delivered subsequently also with aging from sesamol.

Since it is known that melanoidin from the maillard reaction possess an antioxidative effect, several standard melanoidins were added to the sesame oil and their effect tested in the rancimat. A rising effect could be determined with the additional amount of the added melanoidin. Rising antioxidative effects were measured if not only melanoidin, but also sesamol were added to the sesame oil. In addition, sesame oil itself reacts much more strongly anti-oxidative than sunflower oil, so that a synergism with the γ -tocopherol is assumed. Its antioxidative effect increases with the rising roasting temperature of the sesame seed.

In order to describe the flavour characteristics of sesame oil from differently strongly roasted sesame seed, two groups of sensory testers each with 30 Europeans or Asians were used. In a hedonic test by European sensory testers the samples isolated on 140°C up to 180°C were accepted, while the oil roasted at 200°C was rejected because of its strongly burning smell notes. However this oil was still accepted by the Asian group (mainly from Korea originated). However such oils are commercial offered there!

In order to determine the flavour compounds, oils were produced from not roasted seeds or roasted sesame seeds with 140°C, 160°C, 180°C and 200°C. The flavour concentrates were isolated by using the dynamic headspace sampling and simultaneous distillation-extraction, and analysed by application of the GC/MS and Sniffinganalyse. For each sample a flavour profile chart from the 10 characteristic sensory attributes was won by 15 qualified testers, whereby the flavour impressions were mostly known by identified compounds. Altogether 136 volatile compounds by means of GC/MS were identified, from which 83 compounds showed sensory effects by AEVA. It concerns mainly aldehydes (from the fat oxidation), pyrazines, pyrroles, phenols, thiazoles and disulphides, which showed an influence on the produced flavour profile in each case.

From the sensory descriptions, the flavour analysis and the antioxidative characters of the tested oils, it results that oils that were won after roasting at 200°C can be offered for Asians. For the European market sesame seed should not be heated over 180°C. Both oils showed characteristic flavour notes and are characterised by a clearly measurable increase of anti-oxidation stability.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	3
Abstract.....	4
Abkürzungsverzeichnis.....	7
I Einleitung.....	7
II Grundlagen.....	9
II.1 Allgemeines über Sesam.....	9
II.2 Sesamverarbeitung.....	13
II.3 Chemische Zusammensetzung des Sesams.....	17
II.4 Sesamaroma.....	25
III Problemstellung.....	27
IV Material und Methoden.....	28
IV.1 Untersuchungsmaterial.....	28
IV.2 Sensorische Analytik.....	29
IV.2.1 Dreieckstest.....	29
IV.2.2 Beliebtheitstest.....	30
IV.2.3 Aromaprofilanalyse.....	30
IV.3 Analytik der Aromastoffe.....	31
IV.3.1 Extraktion von flüchtigen Inhaltsstoffen des Sesamöls.....	31
IV.3.2 Identifizierung von flüchtigen Verbindungen in Sesamöl.....	37
IV.3.3 Aromaanalytik.....	40
IV.4 Analytik der Antioxidantien.....	44
IV.4.1 Fettsäurezusammensetzung.....	44
IV.4.2 Antioxidantien in Sesamölen.....	45
IV.4.3 Sesamoldimere und Stoffe mit chinoider Struktur.....	47
IV.4.4 Braunstoffe des gerösteten Sesams.....	49
IV.4.4 Bestimmung der antioxidativen Wirkung am Ranzimaten.....	52
V Ergebnisse und ihre Diskussion.....	57
V.1 Flüchtige Aromastoffe des Sesamöls.....	57
V.1.1 Sensorische Eigenschaften von Sesamöl.....	57
V.1.2 Flüchtige Verbindungen von Sesamöl.....	61
V.1.3 Zuordnung der aromarelevanten Verbindungen mittels AEVA.....	66
V.1.4 Einfluss der Röstbedingungen auf das Aroma.....	74
V.2 Oxidationsstabilität von Sesamöl.....	82
V.2.1 Antioxidative Wirkung von Sesamöl.....	84
V.2.2 Antioxidative Inhaltsstoffe in Sesamöl.....	85
V.2.3 Wirkung von Braunstoffen als Antioxidantien.....	95
VI Zusammenfassung.....	101
VII Literaturverzeichnis.....	103
VIII. Anhang.....	116
VIII.1 Experimenteller Teil.....	116
VIII.1.1 Analytik der Aromastoffe.....	116
VIII.1.2 Analytik der Antioxidantien.....	118
VIII.2 Sensorische Testsfragebögen und Messdaten.....	122
VIII.2.1 Fragebogen.....	122
VIII.2.2 Dreieckstest.....	126
VIII.2.3 Beliebtheitstest.....	127
VIII.2.4 Aromaprofilanalyse.....	127
VIII.2.5 Flüchtige Aromastoffe.....	128
VIII.2.6 Zusammensetzung von Zucker aus Braunstoffen.....	143
VIII.2.7 Gehalt an Sesamantioxidantien in Sesamölen.....	144
VIII.2.8 Sesamantioxidantien nach Ranzimat-Alterung.....	146
VIII.2.9 Fettsäurezusammensetzung von Sesamölen.....	147
VIII.2.10 Ranzimat-Messung von verschiedenen Sesamölen.....	148

VIII.2.11 Induktionsfaktor der Öle mit dem Zugabeversuch	148
VIII.2.12 Induktionsfaktor der Öle nach Zugabe von Standardmelanoidinen.....	149

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
AEVA	Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse
bzw.	beziehungsweise
dest.	destilliert
DPPH	2,2,-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl
EI	Elektronenstoßionisation
et al.	et alii (und andere)
FD	flavour-dilution-factor (Verdünnungsfaktor)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GC/O	Gaschromatographie/Olfaktometrie
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
Int.	Intensität
Kap.	Kapitel
KI	Kovats-Index
LC/MS	Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie
LC/MS/MS	Flüssigkeitschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-gesetz
MG	Molekülmasse
MS	Massenspektrometrie
p.a	purum analyticum
rel. Int.	Relative Intensität
RP	reversed phase (Umkehrphasen-Chromatographie)
SDE	Simultane Destillation-Extraktion
Tab.	Tabelle
TIC	total ion current (Totalionenstrom)
u.a.	unter anderem
z.B.	zum Beispiel
UV	Ultraviolettes Licht

I Einleitung

“Sesam öffne Dich”

Ein allgemein bekannter Zauberspruch deutet darauf hin, dass die Sesampflanze mit der menschlichen Kultur eng verbunden ist. In der Tat wird Sesam schon bei den alten Ägyptern u. a. Kulturvölkern erwähnt (Bockisch 1993).

Der größte Teil der Sesamsaatproduktion wird zur Ölgewinnung genutzt. Dabei gibt es zwei stark unterschiedliche Ölsorten, die sich darin unterscheiden, ob das Öl aus gerösteter bzw. ungerösteter Sesamsaat hergestellt wird. Das nach Hitzebehandlung entstandene, nussartige und angenehm röstige Aroma ist charakteristisch und sehr stark, daher wird dieses dunkle Sesamöl traditionell als Würzmittel tröpfchenweise in asiatischen Gerichten benutzt. Daneben wird Sesamsaat häufig zur Dekorwürzung für Backwaren verwendet.

Dennoch ist strittig, ob Sesamkörner zu den Gewürzen zählen (Linke 1983). Nach der Definition der Leitsätze für Gewürze und andere würzende Mittel vom 9. Juni 1987 sind Gewürze Teile einer bestimmten Pflanzenart, die nicht mehr als technologisch notwendig bearbeitet sind und die wegen ihres natürlichen Gehaltes an Geschmacks- und Geruchsstoffen als würzende oder geschmacksgebende Zutaten zu Lebensmitteln verwendet werden. Bei Sesam entwickeln sich verschiedene Geschmacks- und Geruchsrichtungen erst durch thermische Behandlung. Auch andere Gewürze durchlaufen einen Fermentierungs- bzw. Erhitzungsprozess, z.B. Pfeffer, bevor ihr Geschmackscharakter voll entwickelt ist (Rothe 1978b). Nicht zuletzt entwickeln Genussmittel wie Kaffee, Kakao und Karamel ihre Aromaeigenschaften erst beim Rösten. Dementsprechend sind Sesamsaat und Sesamöl, die der thermischen Behandlung unterzogen wurden, sicherlich als Gewürze anzusehen, auch wenn sie nur in geringen Mengen und zum Zweck der Würzung zugesetzt werden. Somit wäre es ein wertvoller Beitrag, die Inhaltsstoffe, die dem Sesam ihre Würzkraft verleihen und die weiteren Besonderheiten unter ernährungsphysiologischen Aspekten näher zu untersuchen.

In dieser Arbeit werden die auf die Verarbeitung, insbesondere das Rösten beruhenden Veränderungen von Sesamöl näher untersucht, um die optimalen Röstbedingungen von Sesamsaat herauszuarbeiten, wobei ihre sensorischen Eigenschaften den antioxidativen Wirkungen gegenüber gestellt werden.

II GRUNDLAGEN

II.1 Allgemeines über Sesam

Die Sesampflanze, besonders *Sesamum indicum*, gehört zu den Nutzpflanzen, die ähnlich wie die Kokosnuss schon sehr lange bekannt sind und seit Jahrtausenden kultiviert werden. Geschichtlich ist *Sesamum indicum* die älteste Ölsaat der Welt, die seit 4000 Jahren in Babylon und Assyrien kultiviert wird und nachweislich schon von den Persern um 2100 v. Chr. benutzt wurde (Bockisch 1993; Deshpande et al 1996).

Sesamum indicum Linn. ist eine von 35 Sesamspezies, so wie *S. radiatum* Schum.& Tonn., *S. alatum* Tonn., *S. angustifolium* Egl. u. a., die, da sie Wildarten sind, keine so große wirtschaftliche Bedeutung haben wie *S. Indicum* (Kamel-Eldin et al 1994c). *Sesamum indicum* stammt aus dem Sommerregengebiet des tropischen Afrikas, von wo er sehr früh nach Vorderasien, Indien und China gelangte. Heute wird Sesam hauptsächlich in Indien, China, Burma, Mexiko und Sudan angepflanzt und zum größten Teil in den Erzeugerländern verbraucht. Nur ein Zehntel der Gesamtweltproduktion (ca. 2 Million Tonnen in 1992) wird exportiert. Die Hauptexporteure sind der Sudan und Äthiopien, und die Hauptimporteure Japan, U.S.A., Taiwan, Südkorea und die EU (Rehm 1976; Deshpande et al 1996). Die Erzeugung in Europa ist sehr gering und erfolgt hauptsächlich in der Türkei und Griechenland (Benedickt 1976, Lyon 1972).

Morphologie und Anbau von Sesamum indicum

Sesamum indicum gehört zu der Familie der Pedaliaceae. Die Pflanze ist einjährig mit einer Vegetationszeit von meist 3-4 Monaten, erreicht eine Höhe von 1 bis 1,5 m und kommt in vielen Varietäten vor. Die Varietäten können grob durch die Farbe der Samenschalen voneinander unterschieden werden. 70-100 Samen sind in einer Kapsel enthalten. Sie sind meist etwa 3 mm lang und weißgelb oder braun bis fast schwarz gefärbt.

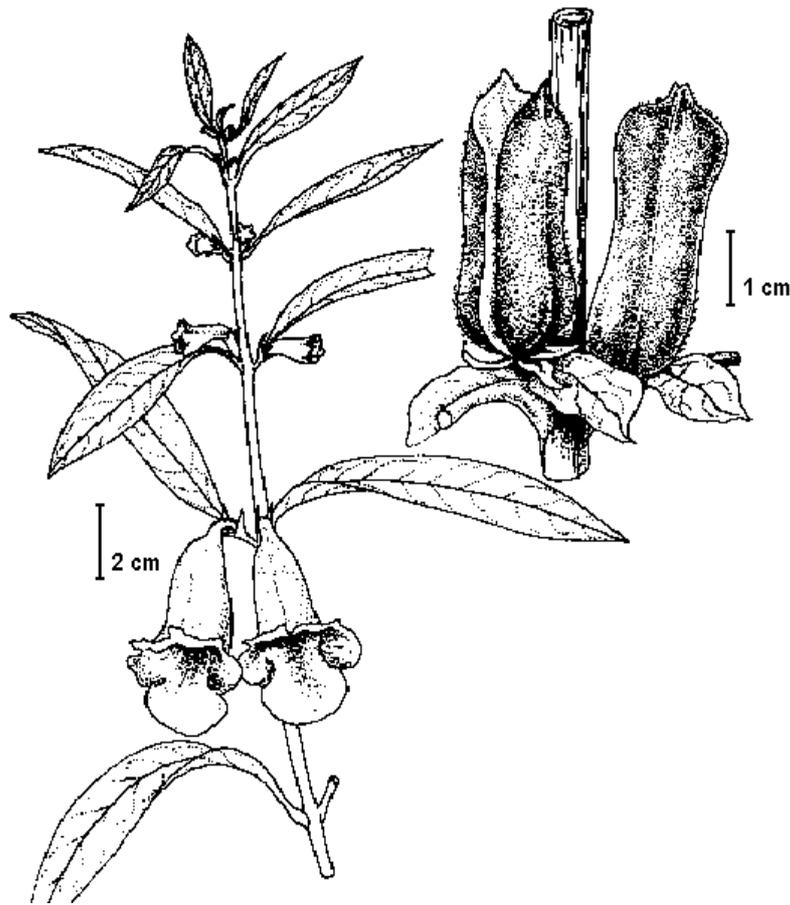


Abb.II-1: Sesampflanze (Rehm 1976)

Aufgrund der ungleichmäßigen Reife der Samen und deren Abspringen ist die Ernte mühsam und geschieht nicht mit Erntemaschinen, sondern im allgemeinen von Hand. Die Pflanzen müssen daher vor der Vollreife der ersten Kapseln geschnitten und zum Trocknen aufgestellt werden. Danach werden die Samen ausgeschüttelt.

Erst nach Züchtung neuer Sesamarten mit gleichzeitig reifenden und nicht abspringenden Samen wurde der Anbau auch in den U.S.A. aufgenommen, aber nun mit Einsatz geeigneter Erntemaschinen. Der dortige Anbau hat aber bisher noch keinen großen Einfluss auf die Weltproduktion erlangt.

Der Ernteertrag ist in den einzelnen Anbaugebieten sehr unterschiedlich und beträgt durchschnittlich 350-500 kg/ha pro Jahr. Damit ist er niedriger als der anderer Ölsaaten, und somit ist sein hoher Handelspreis gegenüber anderen Ölsaaten zu begründen (Rehm 1976; Benedickt 1976).

Verwendung von Sesam und Sesamöl

Verwendung von Sesamsamen

Ein nicht unbeträchtlicher Teil von Sesam findet in Form der gereinigten Samen Verwendung.

In Vorderasien, Afrika und Ägypten ist Sesam mehr ein "Getreide" als eine Ölpflanze. Sesamsamen sind im Nahen Osten beliebt und tauchen beispielsweise in der jordanischen Gewürzmischung *Zahtar* oder im ägyptischen *Dukka* auf. Im ganzen Nahen Osten liebt man *Tahini*, eine aus geschälten, gerösteten und gemahlenden Sesamsamen hergestellte Paste, mit der man Saucen andickt und verfeinert.

Sehr alt ist die Verwendung bei der Herstellung von Backwaren. In Deutschland trifft man Sesam in zunehmendem Maße auf Backwaren an, die mit den Samen verziert sind oder Sesam in der Krume enthalten. Beim Backen unterliegen die auf die Teigoberfläche aufgestreuten Samen einem Röstprozess, wobei aus den Geschmackstoffen der Gebäckkruste und denen des Sesams würzige Geschmacksnoten entstehen. Bei Teigzusätzen sollte der Samen vorher leicht geröstet sein, um der Krume den herzhaften, würzigen Geschmack zu verleihen. Verhältnismäßig selten beobachtet man Sesam in Feinbackwaren, da der feine Eigengeschmack der Sesamsamen, selbst in gerösteter Form, in der Regel von den im Feingebäck verwendeten Zutaten überdeckt wird (Benedickt 1976).

In Fernostasien werden Sesamsamen häufig zur Würzung geröstet, kurz vor der Verwendung zerkleinert und danach in die Gerichte gestreut. Außerdem sind Sesam und Sesamöl wichtige Bestandteile für asiatische vegetarische Gerichte, besonders für Buddhisten und werden öfters in Snacks, Kuchen, Pasten und Bonbons benutzt (Wu 1991).

Verwendung von Sesamöl

Heutzutage wird insgesamt nur ein kleiner Teil der Produktion zur Ölgewinnung verwendet, vor allem in China, Japan, Korea, Philippinen und Indonesien.

In Europa wird Sesamöl hauptsächlich in ungerösteter Form und als ein hochwertiges Salatöl benutzt. Öl aus ungeröstetem Sesam schmeckt leicht nussig. Demgegenüber wird geröstetes Sesamöl in China und anderen asiatischen Ländern als "Food-Flavoring", ferner als Speiseöl beim Kochen, Fritieren, Rösten und Räuchern von Fleisch, Fisch, Shrimps, Gemüse und Sojabohnenprodukten benutzt (Wu 1991). Im Fernen Osten bevorzugt man den wesentlich intensiveren Geschmack und Geruch von geröstetem Sesam, der nicht nur dem sehr dunklen chinesischen Sesamöl seinen Geschmack verleiht, sondern auch in vielen japanischen und koreanischen Gerichten

den Ton angibt. Seinen charakteristischen Geruch verdankt das asiatische Sesamöl einigen Verbindungen, die sich beim Rösten der Samen aus geruchlosen Vorstufen bilden.

In einigen Ländern Europas musste Margarine mit Sesamöl versetzt werden, um ihre Kenntlichmachung über den Baudouin-Test zu ermöglichen.

Verwendung von Presskuchen

Der bei der Ölgewinnung anfallende Presskuchen, der 40-50% Eiweiß mit hohem Gehalt an Methionin und Cystein enthält, wird als wertvolles Tierfutter verwendet. Da das Öl aus ungeschälten Samen gewonnen wird, enthält der Presskuchen außer vielen Fasern Phytinsäure und Oxalsäure, welche die physiologische Resorption einiger wichtiger Mineralstoffe wie Calcium, Magnesium, Zink und Eisen verhindern. Er ist daher nur nach der Entfernung der Samenschalen für die menschliche Ernährung empfehlenswert (Deshpande et al. 1996; Pickard et al. 1996).

Verwendung von Sesamblättern

Speziell in Westafrika werden Triebspitzen und junge Blätter als Gemüse roh bzw. gekocht verzehrt (Rehm 1976).

II.2 Sesamverarbeitung

Bei Sesamölen unterscheidet man je nach Herstellungsart zwei charakteristische Sorten: ein Öl aus ungerösteter und ein Öl aus gerösteter Sesamsaat, sowie europäisches und asiatisches Sesamöl.

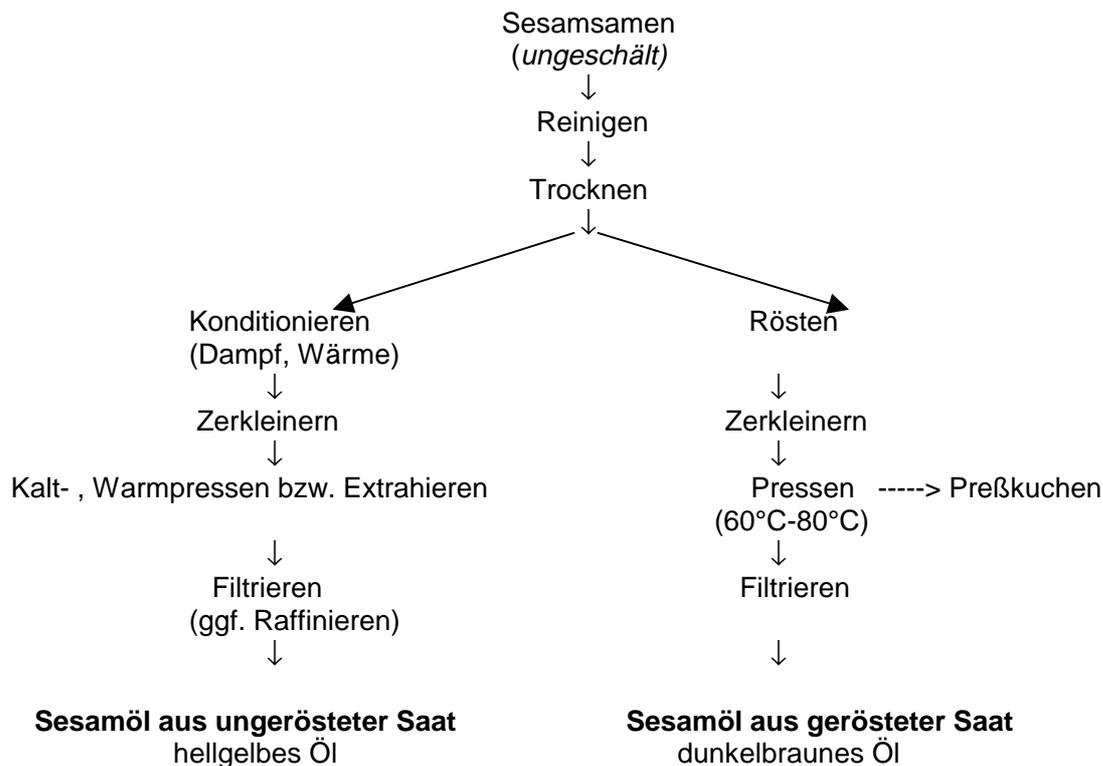


Abb.II-2: Verarbeitungsschema von Sesam zu Sesamöl

Vorbehandlungen

Die Verunreinigungen werden entfernt und die Ölsaaten nach dem Trocknen gelagert. Ölsaaten wie Baumwollsaat, Sonnenblumenkerne und Leinsamen, welche von einer festen Samenschale umgeben sind, werden vorher zur Entfernung der Samenschale auf Walzen gequetscht und die Schalen durch Siebmaschinen abgetrennt, da die Samenschale unerwünschte Ballaststoffe und Wachse enthält (Knopf 1975). Bei Sesam ist dieser Vorgang nicht notwendig.

Die getrocknete Sesamsaat wird ungeröstet zur Verbesserung der Abtrennung des Fettes durch Dampf konditioniert bzw. zur Röstung weitergeleitet.

Rösten

Traditionell werden manche Getreide so wie Gerste und Sesam nach dem Rösten verwendet, und einige Öle wie z.B. Kürbiskernöl, Hanföl und asiatisches Sesamöl werden aus gerösteten Samen gewonnen; zumeist sind diese Produkte sehr aromatisch und charakteristisch. Somit ist der gezielt kontrollierte Röstvorgang der wichtigste Verarbeitungsschritt für die Produktqualität solcher Öle.

In Asien wird die Sesamsaat häufig vor dem Pressen geröstet, wodurch das charakteristisch nussartige und röstige Aroma entsteht. Das Rösten erhöht nicht nur den Genusswert, sondern hilft auch bei der Vermeidung einer gewissen Allergie-Disposition (Kägi et al. 1993; Sporik 1996) gegenüber rohen Sesamsamen. Die Samen werden nach dem Rösten mit Wasserdampf rehydratisiert und zur Öl-Gewinnung weiter gearbeitet.

Yen (1989;1990) berichtete, dass die optimalen Röstbedingungen für Sesamöl bei 200 °C für 30 min im Röstautomat liegen, und von Yoshida (1994) wurden 180 °C für 30 min. im elektrischen Ofen vorgeschlagen.

Chemische Veränderung beim Rösten

Der Röstvorgang verändert die physikalischen Eigenschaften von Sesamöl, z. B. der Brennpunkt des Sesamöls erniedrigt sich nach dem Rösten von 218°C auf 160°C (Fukuda 1988).

Yen (1990) hat das ungeröstete Öl und die unter verschiedenen Bedingungen (180, 200, 220, 240 und 260°C für 30 min.) gerösteten Öle unter verschiedenen Gesichtspunkten verglichen. Eine große Veränderung von Unverseifbarem und im Brechungsindex wurde bei Ölen nach dem Erhitzen über 220 °C registriert. Eine zunehmende Farbbildung wurde auf nichtenzymatische Bräunung und Phospholipid-Zersetzung während des Röstens zurückgeführt. Phospholipide werden durch das Rösten in Farbkomponenten umgewandelt, und dadurch nehmen ihre Gehalte stark ab. Die Fettsäurezusammensetzung und ihr Gehalt sind bis 220 °C fast konstant, aber über 240 °C nimmt der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren wie Ölsäure und Linolsäure ca. um 10 % drastisch ab. Aufgrund der bemerkbaren Abnahme vom Fettsäuregehalt durch Oxidation und Polymerisation kann man erwarten, dass durch das Rösten über 240 °C verstärkt Fettabbauprodukte entstehen und als "Off-Flavor" den Aromaeindruck negativ beeinflussen.

Unter den Fettbegleitstoffen sind γ -Tocopherol und Sesamin bei hoher Rösttemperatur vergleichbar stabil (Yen 1990; Yoshida et al. 1997). Dagegen ist der Zersetzungsgrad von Sesamolin größer als der von Sesamin. Der Gehalt an Sesamolin nimmt mit steigender Rösttemperatur steil ab, während der Sesamol-Gehalt zunimmt. Bei sehr hoher Rösttemperatur baut sich das instabile Sesamol selbst ab (Yen 1989; Yen 1990).

Öl-Gewinnung

Die Öle werden durch Pressen bzw. Extraktion gewonnen, wobei die Öl-Ausbeute sich durch Extraktion mit Lösungsmitteln auf fast 100% steigern lässt. Allerdings bilden sich bei sehr hohen Temperaturen viele sensorisch unerwünschte Produkte, und die meisten Aromastoffe werden durch Lösungsmittelextraktion restlos entfernt. Bei Kaltpressung beträgt zwar der verbleibende Rest-Fettgehalt ca. 20%, aber nach Yen (1986) ist die Qualität des gepressten Öls besser als die des extrahierten.

Unter den Pressverfahren gibt es neben der Kaltpressung die warme Pressung. Dabei arbeitet man bei 60-80°C, um durch Steigerung der Presstemperaturen die Öl-Ausbeute zu erhöhen. Sesamöl aus ungerösteter Saat ist kalt gepresst hellgelb, mild schmeckend und fast geruchsfrei; warm gepresst dagegen dunkler und scharf schmeckend (Baltes 1975). Bei asiatischem Sesamöl wird die warme Pressung bevorzugt durchgeführt, da die Samen bei der Vorbehandlung bereits erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren und die Notwendigkeit einer schonenden Kaltpressung entfällt.

Je nach der Behandlung vor dem Pressen kann die Öl-Ausbeute beeinflusst werden; je feiner gemahlen die Saat und je geringer der Wassergehalt ist, desto größer ist die Öl-Ausbeute (Yen 1988; Ajibola 1993).

Nachbehandlung

Kaltgeschlagenes Sesamöl kann nach einer Filtration ohne weitere Behandlung als Salat- oder Backöl gebraucht werden.

Besonders bei heiß gepressten bzw. extrahierten Sesamölen ist eine Raffination, die aus Entschleimung, Entsäuerung, Desodorisierung, Bleichung und Winterisierung besteht, unerlässlich. Durch die Erhöhung der Ölausbeute sind Zellbestandteile in das Öl gelangt, die negativen Einfluss auf Geschmack, Bekömmlichkeit und Haltbarkeit haben. Dementsprechend müssen pflanzliche Fette einer zusätzlichen Bearbeitung unterzogen werden, ehe sie verzehrfähig sind. Mit Hilfe chemischer und physikalischer Verfahren, die den chemischen Aufbau der Fette nicht verändern, werden die Fettbegleitstoffe entfernt (Knopf 1975), und so enthält man ein sehr helles Speiseöl. Dabei werden nicht nur unerwünschte, sondern auch ernährungsphysiologisch wünschenswerte Stoffe sowie natürliche Antioxidantien, Vitamine, Pigmente und biologisch aktive Stoffe wie Phospholipide teilweise entfernt (Kochhar 1995).

Von Min (1995) wurde festgestellt, dass rohes Sojaöl gegenüber raffiniertem vor Oxidation stabiler ist und die Oxidationsstabilität unter den Raffinationsschritten besonders durch Bleichung verringert wird. Auch in Reisbrandöl wurde nach der Raffination eine verringerte Oxidationsstabilität festgestellt (Yoon & Kim 1994).

In der Regel wird das asiatische Sesamöl nach dem Rösten ohne weitere Nachbehandlung nur filtriert, und nur bei ungeröstetem Sesamöl wird gelegentlich eine Raffination durchgeführt.

Chemische Veränderung bei der Raffination

Das Salatöl aus ungerösteter Sesamsaat wird meistens extrahiert und raffiniert. Dabei wurde festgestellt, dass Sesaminol während des Herstellungsprozesses drastisch zunimmt, besonders während der Bleichung. Sein Gehalt beträgt in den meisten kommerziellen ungerösteten Sesamölen ein Vielfaches von γ -Tocopherol. Daher vermutet man, dass Sesaminol als ein Hauptantioxidans in ungeröstetem Sesamöl enthalten ist, das wirkungsvoll die gezielte induzierte Lipidperoxidation *in vitro* blockieren kann (Namiki 1995).

Von Han et al. (1993) wurde während der Raffination von Öl aus gerösteter Sesamsaat eine starke Farbänderung beschrieben, wobei auch Peroxidzahl und Säurezahl abgenommen hatten. Die Fettsäurezusammensetzung des Sesamöls war dagegen konstant geblieben, aber die sesamöltypische, wertvolle Oxidationsstabilität war verloren gegangen. Dies wäre eine wissenschaftliche Erklärung, wieso das geröstete Sesamöl bisher traditionell gar nicht raffiniert wird.

II.3 Chemische Zusammensetzung des Sesams

Sesam

Sesamsaat enthält ca. 50 % Öl, und der Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren ist besonders hoch.

Tab.II-1: Durchschnittliche Zusammensetzung von *Sesamum indicum* (Samen, trocken; Souci et al. 1994)

<i>Bestandteile</i>	<i>Gehalt g/100g</i>	<i>Bestandteile</i>	<i>Gehalt g/100g</i>
Wasser	5,20	Palmitinsäure	5,70
Eiweiß	17,72	Stearinsäure	1,60
Fett	50,40	Arachidonsäure	0,25
Kohlenhydrate	10,20	Ölsäure	19,90
		Linolsäure	18,70
Balaststoffe	11,18	Linolensäure	0,67
Wasserlösliche	3,22		
Wasserunlösliche	7,96		

Kohlenhydrate

Die ernährungsphysiologisch verwertbaren Kohlenhydrate bestehen hauptsächlich aus Glucose (3,2%) und Fruktose (2,6%) und in geringer Menge aus Saccharose, Raffinose, Stachyose, Planteose und einigen Oligosacchariden.

In der Samenschale ist daneben eine unverwertbare Faser aus Hemicellulose A, welche aus Galakturonsäure und Glucose im Verhältnis von 1: 12,9 aufgebaut ist, und Hemicellulose B, welche aus Galakturonsäure, Glucose, Arabinose und Xylose im Verhältnis von 1:3,8:3,8:3,1 besteht (Wankhede & Tharanathan 1976), enthalten. Die Kohlenhydrate werden beim Rösten allein über Caramelisierung oder zusammen mit Aminosäuren bzw. Proteinen aufgrund der Maillard-Reaktion umgewandelt, wobei das charakteristische Sesamaroma und die rotbraune Farbe entstehen.

Proteine

Sesamprotein besteht überwiegend aus Globulin. Dadurch sind 84% des Gesamtproteins in Wasser bzw. Salz-Lösung löslich.

Tab.II-2: Aminosäurezusammensetzung von *Sesamum indicum* (Samen, trocken; Souci et al. 1994)

<i>Bestandteile</i>	<i>Gehalt g/100g</i>	<i>Bestandteile</i>	<i>Gehalt g/100g</i>
Alanin	1,13	Lysin	0,64
Arginin	2,20	Methionin	0,64
Asparaginsäure	1,37	Phenylalanin	1,25
Cystein	0,26	Prolin	1,13
Glutaminsäure	3,73	Serin	0,99
Glycin	1,48	Threonin	0,91
Histidin	0,49	Tryptophan	0,29
Isoleucin	0,93	Tyrosin	0,72
Leucin	1,54	Valin	1,11

Die Aminosäurezusammensetzung ist für eine Ölsaart ungewöhnlich. Essentielle Aminosäuren wie Threonin, Isoleucin, Lysin und Valin sind nicht ausreichend enthalten, dagegen ist Sesam reich an schwefelhaltigen Aminosäuren (Deshparde et al. 1996). Außerdem ist Tryptophan, welches in anderen Ölsaaten limitiert ist, in Sesam ausreichend enthalten. Als nicht-essentielle Aminosäuren sind Glutaminsäure, Prolin und Serin reichlich enthalten (El-Adawy 1997).

Fett und Fettbegleitstoffe

Nach Taschiro et al. (1990) ist der Ölgehalt von Sesam innerhalb der Spezies weißer, brauner und schwarzer Varietäten aufgrund der Dicke der Samenschale unterschiedlich.

Tab.II-3: Unterschiede in dem Ölgehalt verschiedener Sorten Sesam

%	<i>Weiß</i>	<i>braun</i>	<i>schwarz</i>
Samenschale	6	8	14
Ölgehalt	51,8-58,8	etwa 50	43,4-51,1

Somit weist die weiße Sesamsaat die höchsten Ölgehalte auf.

Die Ölcharakteristik der Varietäten ist, mit Ausnahme der Säurezahl, vergleichbar ähnlich: Bei Iodzahl, Verseifungszahl, Farbe und Aroma wurden keine großen Unterschiede beobachtet (Yen 1987).

Andere Spezies des Sesams, wie *S. radiatum*, *S. alatum* und *S. angustifolium*, wurden von Kamel-Eldin (1994a; 1994b) zum Vergleich auf Ölgehalt, Fettsäurezusammensetzung, den Gehalt an Fettbegleitstoffen sowie Sterol, Tocopherol und Lignanen untersucht.

Tab.II-4: Gehalt an besonderen Inhaltsstoffen in verschiedenen Sesamspezies (Kamel-Eldin 1994)

<i>Inhaltstoffe</i>	<i>S. indicum</i>	<i>S. alatum</i>	<i>S. radiatum</i>	<i>S. angusti-folium</i>
Farbe des Öls	gelb	grün	gelboliv	Gelbgrün
Unverseifbares (%)	1.4-1.8	4.9	2.6	3.7
Gesamt-Tocopherol (mg/kg Öl)	490-680	210-320	750	800
Sesamin (%)	0.55	0.01	2.40	0.32
Sesamolin (%)	0.50	0.01	0.02	0.16
Sesangolin (%)	-	-	-	3.15
2-Episesalatin (%)	-	1.37	-	-

Der Anteil von Unverseifbarem ist aufgrund des hohen Gehaltes an Sesamlignanen sehr hoch. Sesamin, Sesamolin, Sesangolin und 2-Episesalatin sind niedermolekulare Lignanabkömmlinge. Offenbar haben die beiden letztgenannten nach Resorption im Körper die Möglichkeit zu einer Metabolisierung. Sie können sich dabei mit Phenolen verbinden und besitzen dann antioxidative Eigenschaften.

Die Fettsäurezusammensetzung und das Triglyceridprofil sind bei den vier Spezies ähnlich. Nur *S. radiatum* und *S. angustifolium* enthalten etwas mehr gesättigte Fettsäuren im Gesamtfett, besonders Stearinsäure. Außerdem enthalten die Wildsamen mehr Chlorophyll, wodurch die Öle grün aussehen, wenn das Öl aus nicht voll ausgereiften Samen stammt. Die Wildsamenkapseln reifen besonders ungleichmäßig, d.h. der untere gereifte Basalteil öffnet sich schon, wenn das Oberteil noch blüht. Daher stammt das Öl von Wildsamen aus gereiften und nicht voll ausgereiften Samen.

Für die vorliegende Arbeit wurde weiße Sesamsaat von *Sesamum Indicum* eingesetzt, die in der praktischen Anwendung am häufigsten verarbeitet wird und die größte wirtschaftliche Bedeutung hat.

Sesamöl

Öle bestehen überwiegend aus Triacylglyceriden mit zum Teil erheblichen Unterschieden in der Fettsäurezusammensetzung. Begleitstoffe sind bestimmte Acyllipide wie die Phospholipide und die Bestandteile des Unverseifbaren.

Tab.II-5: Durchschnittliche Zusammensetzung von Sesamöl
(*Sesamum indicum*, ungeröstet, raffiniert, Souci et al. 1994)

<i>Bestandteile</i>	<i>Gehalt</i> <i>g/100g</i>
Fett	99,50
Palmitinsäure	8,10
Stearinsäure	4,30
Arachidonsäure	0,50
Ölsäure	40,10
Linolsäure	42,50
Linolensäure	-
	<i>mg/100g</i>
Total Tocopherol	29,10
γ -Tocopherol	25,20

Sesamöl besitzt eine vorzügliche Haltbarkeit und Kochbeständigkeit, die auf der Anwesenheit von Sesamol und Sesamolinsäure beruht. Die phenolischen Antioxidantien verhindern weitgehend die Autoxidation des Sesamöls, obwohl mehr als 80 % der gebundenen Fettsäuren als Ölsäure (18') und Linolsäure (18'') vorliegen, die sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff sind (Benedickt 1976). Diese Oxidationsstabilität vergrößert sich mit Hilfe von γ -Tocopherol.

Tocopherole sind thermostabil und empfindlich gegenüber oxidativen Einflüssen und unterscheiden sich aufgrund der Anzahl und der Stellung von Methylgruppen am Tocol-Ring. Ihre antioxidative Aktivität vergrößert sich von α -, β -, γ - zu δ -Tocopherol, wobei ihre Bioaktivität als Vitamin E in umgekehrter Reihenfolge verstärkt wird. Die Voraussetzung für die antioxidative Wirksamkeit ist dabei die sterische Begünstigung der freien phenolischen Hydroxyl-Gruppen (Baltes 1975).

Tab.II-6: Gehalt an Tocopherol in Pflanzenölen (Namiki 1995)

Pflanzenöl	Tocopherol ($\mu\text{g/g}$)				Gesamt
	α	β	γ	δ	
Olivenöl	179	2	11	<0,5	191
Sesamöl (ungeröstet)	10	<0,5	517	<0,5	528
Sonnenblumenöl	783	25	19	7	835
Sojabohnenöl	107	27	743	356	1233
Maisöl	324	13	749	41	1148

Obwohl in Sesamöl weniger Tocopherole als in anderen Ölen enthalten ist, besitzt Sesamöl durch eine synergistische Reaktion zwischen Sesamantioxidantien und γ -Tocopherol die größere Oxidationsstabilität (Namiki 1995). Diese Erkenntnisse sind sowohl experimentell in Öl als auch physiologisch über Seneszenz-Untersuchungen (Namiki 1995) bewiesen.

In Asien wurden Sesam und Sesamöl schon lange für traditionelle medizinische Zwecke, z. B. gegen den körperlichen Alterungsprozess und, aufgrund des hohen Eiweißgehaltes, auch zur Unterstützung der körperlichen Kondition eingesetzt.

Antioxidantien vom Lignan-Typ in Sesam

Auch in der modernen Medizin ist das Interesse an phenolischen Antioxidantien in der Nahrung stark gewachsen. Die phenolischen Verbindungen können vor peroxidativen Schäden schützen und besonders die durch Lipid-Peroxidation herbeigeführte Kanzerogenität verhindern. Vor diesem Hintergrund wurde eine intensive Forschung auf antioxidative Komponenten in zahlreichen Pflanzenmaterialien durchgeführt. Dadurch wurden neuartige, natürliche Antioxidantien gefunden und identifiziert, z. B. Flavonoide, Ellagsäurederivate und andere Polyphenole in Kräutern, Gewürzen, Heilpflanzen und Tee (Aschbach 1997; Frankel et al. 1997; Xing & White 1997; Wanasundara et al. 1997). Neue Lignantyp-Antioxidantien wurden in Sesamsaat und Sesamöl sowie einige Phenolglukoside in der Sesampflanze gefunden (Namiki 1995).

Seit langer Zeit wurde vermutet, dass die oxidative Stabilität von Sesamöl aus gerösteter Saat auf Sesamol beruht (Budowski 1950a; Budowski 1950b), das sich aus seiner nicht-antioxidativen Komponente, dem Sesamolin während des Röstprozesses bildet. Allerdings ist Sesamol im Sesamöl instabil und seine Menge in Sesamöl zu gering, um seine starke antioxidative Aktivität zu erklären. Diese Tatsache hat veranlasst, nach anderen antioxidativen Komponenten im Sesamöl zu suchen. Nach umfangreicher Isolierung und Identifizierung von antioxidativen Komponenten in Sesamsaat konnten zwei Typen von Antioxidantien, nämlich fettlösliche und wasserlösliche Lignane,

identifiziert werden. Ihre chemischen Strukturen sind in den nächsten Abbildungen zu sehen.

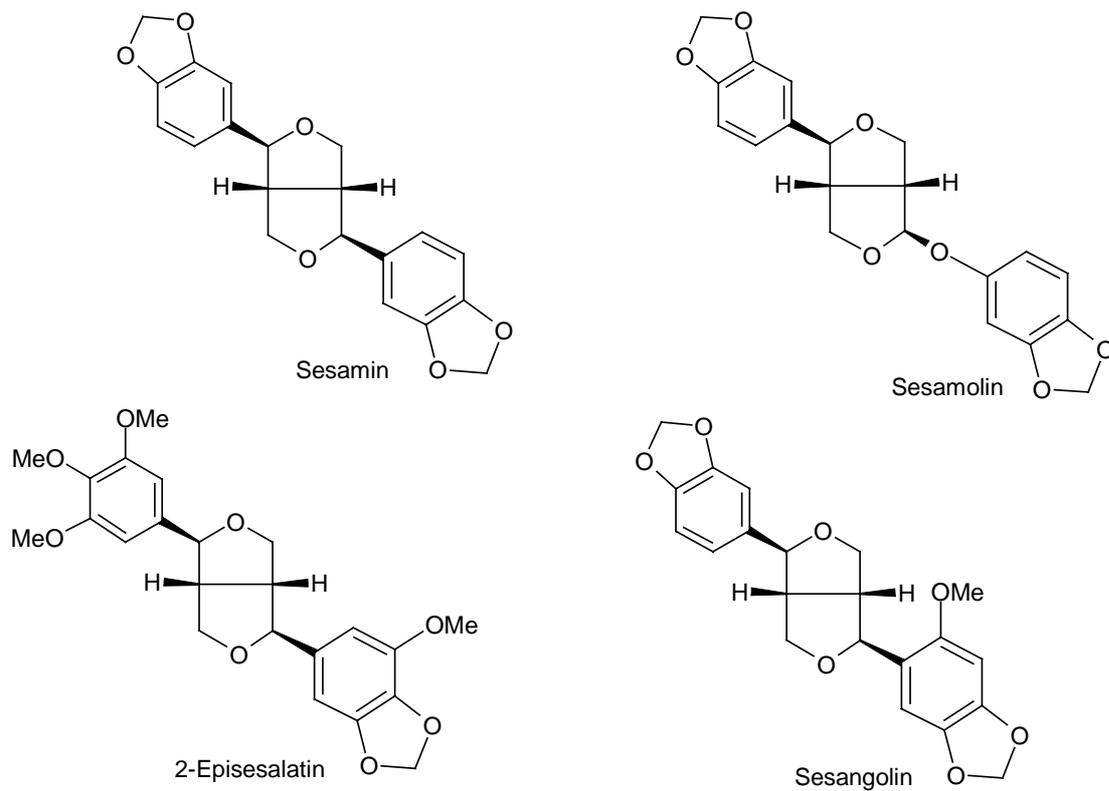


Abb.II-3: Struktur von Lignan in Sesam

Zwei neue fettlösliche Lignantyp-Antioxidantien, Sesamolinol und Sesaminol, wurden zuerst in Sesamseed gefunden, und sie kommen auch in anderen Sesampflanzenteilen vor. Hier wurden auch wasserlösliche Lignane gefunden, die ihre Wasserlöslichkeit durch Glykosidbindungen erhalten (Katsuzaki 1992). Diese Verbindungen sind auf der nächsten Seite dargestellt.

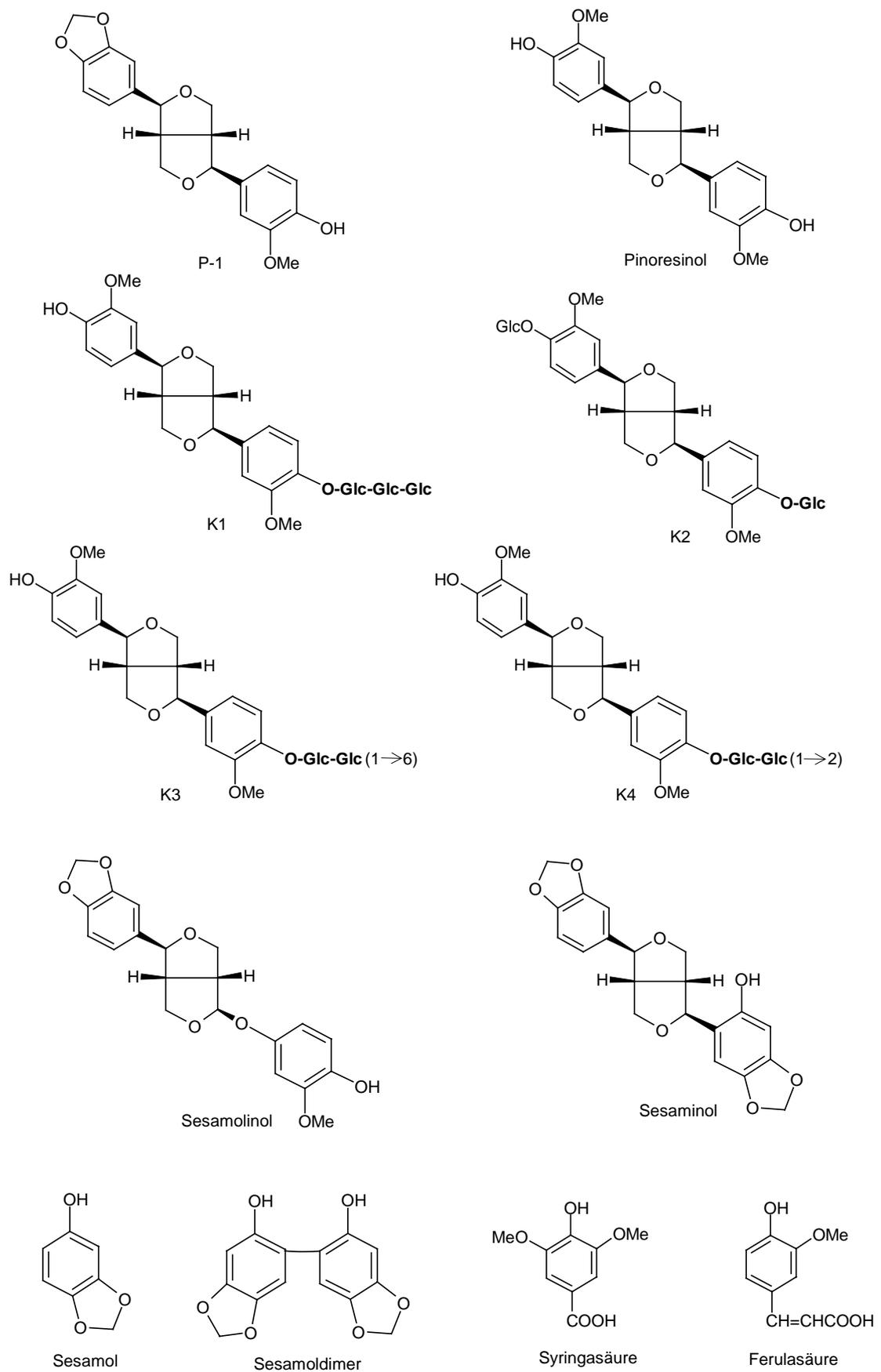


Abb.II-4: Struktur von fettlöslichen und wasserlöslichen Antioxidantien in Sesam

Antioxidantien vom Maillard-Typ in Sesam

Die antioxidative Aktivität von Maillardreaktionsprodukten(MRP) wurde zuerst bei sprühgetrocknetem Milchpulver aus der Erhöhung der Oxidationsstabilität beobachtet (Findley et al. 1946), und Franzke & Iwainsky (1954) stellten Standardmelanoidine unter verschiedenen Bedingungen her, um ihre antioxidative Aktivität zu bestimmen. Dabei wurde die antioxidative Wirkung durch Zusatzversuche in Margarine und Backwaren zum Vergleich mit anderen Antioxidantien wie Dodecylgallat und Nordihydroguajaretsäure bestätigt. Die Wirkung ist von der Kombination der Reaktanten, den Reaktionsbedingungen und dem Bräunungsgrad (Kirigaya et al. 1968; Namiki et al. 1982a) abhängig. Von Itoh et al. (1975) wurde das Reaktionssystem von Leucin, Isoleucin bzw. Valin mit Dihydroxyaceton(DHA) empfohlen, dagegen vom Reaktionsprodukt aus Methionin und DHA trotz ihrer starken antioxidativen Aktivität aufgrund des ungenießbaren Geruches abgeraten. Von Yamaguchi et al. (1981) wurde aus dem MRP von Xylose und Glycin eine antioxidative Fraktion mit MG 5000 isoliert, und nach Kawashima et al. (1977) wurde im Reaktionssystem von weiteren niedermolekularen Zuckern mit Aminosäuren eine starke antioxidative Aktivität festgestellt. Von Namiki et al. (1982a; 1982b) wurde ein Kondensationsprodukt isoliert, das schon in geringer Konzentration wesentlich höhere antioxidative Eigenschaften als z.B. BHA und α -Tocopherol besaß. Die antioxidativen Wirkungen von MRP waren indes noch stärker.

Von Yamaguchi et al. (1986) wurden die durch Oxidation mittels Ozonolyse bzw. Mikroben entfärbten Melanoidine über den Zusammenhang zwischen ihrer antioxidativen Aktivität und dem Bräunungsgrad untersucht. Zwar war die Anzahl an C=O-Gruppen gegenüber der von C=C Gruppen durch Oxidation gestiegen, aber die antioxidative Wirkung wurde nicht deutlich verändert und somit das Ergebnis als nicht signifikant erklärt. Melanoidine wurden von Homma et al. (1997) als Komplexbildner erkannt. Dabei stellten sie fest, dass die Tendenz zur Komplexbildung mit Cu-Ionen durch Oxidation von Glucose-Glycin-Melanoidinen anstieg und durch Reduktion abnahm.

Außerdem werden nach Namiki (1995) die farbgebenden braunen Stoffe von gerösteter Sesamsaat für die starke antioxidative Wirkung von Sesam mit verantwortlich gemacht und eine synergistische Wirkung zwischen Sesamanbraunstoffen, γ -Tocopherol und Sesamantioxidantien beobachtet.

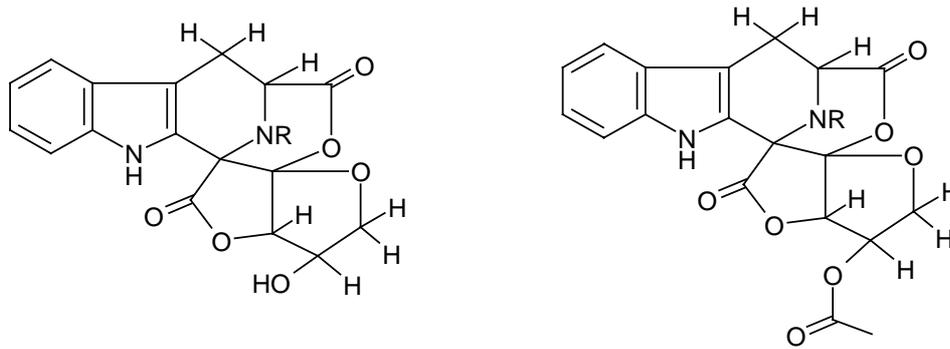


Abb.II-5: Postulierte Struktur von Maillard-Typ-Antioxidantien (Namiki 1982b)

II.4 Sesamaroma

Das Aroma von geröstetem Sesam wird als nussartig, röstaromatisch, ölig, angebrannt und süß beschrieben und beruht hauptsächlich auf Pyrazinen, Furanen und Carbonylverbindungen (El-Sharkawy et al. 1986; El-Sawy et al. 1988; El-Sawy et al. 1989; Manley et al. 1974; Soliman et al. 1975; Soliman & El-Sawy 1986). Neuerdings wurden einige phenolische Verbindungen, Pyrrole, Pyridine und Indole sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Thiole, Thiophene und Thiazole in geringer Konzentration beschrieben (Nakamura et al. 1989; Schieberle 1993; Yoshida 1994). Die Hälfte der Aromaverbindungen besteht aus heterocyclischen Verbindungen (Min et al. 1985). Beim Rösten von Sesamsaat entstehen aber auch Bitterkomponenten, die ins Öl gelangen. Diese negativen sensorischen Einflüsse treten umso stärker hervor, je stärker die Samen geröstet wurden (Yen 1990).

Nach Nakamura et al. (1989) sind insgesamt 221 Aromaverbindungen von geröstetem Sesamöl bekannt geworden. Dabei wurden einige wichtige Aromaverbindungen des Sesams und ihre Entstehungswege kurz erwähnt. Ein wertvoller Beitrag zur Klärung dieser Frage wurde von Schieberle (1993) geliefert.

Von Schieberle (1993) wurde die Aromaaktivität zum ersten Mal für die Untersuchung über Sesamaroma einbezogen, wobei sie nicht wie gewöhnlich in Luft bzw. Wasser, sondern aufgrund des hohen Fettgehaltes (ca. 50 %) in Sonnenblumenöl berechnet wurde. Die FD-Faktoren der Aromaverbindungen unter zwei unterschiedlichen Bedingungen (Röstung der Saat auf 180°C für 10 min und 30 min) wurden durch Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse bestimmt. Die wichtigsten Aromaverbindungen, die den gesamten Aromaeindruck prägen, besitzen sowohl eine hohe Konzentration als auch einen großen Flavor-Dilution-Factor. Demnach wurden 23 von 46 Verbindungen als aromaaktiv identifiziert, wobei die FD-Faktoren zwischen 320 bis 20480 lagen. 2-Acetyl-1-pyrrolin (röstaromatisch) hatte bei kurz geröstetem Sesam eine große, bei lang

geröstetem eine geringe Bedeutung, wobei 2-Methoxyphenol (verbrannt) eine starke Rolle spielte. Die besonders für den Aromaunterschied verantwortlichen Verbindungen waren 2-Acetyl-1-Pyrrolin, 2-Methoxyphenol und 2-Pentylpyridin. Die FD-Faktoren von 8 Verbindungen stiegen mit zunehmender Röstzeit an: Acetylpyrazin, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 2-Furfurylthiol, 2-Methoxyphenol, 2-Phenylethylthiol, 4-Vinyl-2-Methoxyphenol, 2-Pentylpyridin und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin. Der FD-factor von 2-Acetyl-1-pyrrolin nimmt unter gleichen Bedingungen indes ab.

Nach Schieberle (1993) entsteht 2-Pentylpyridin aus ungesättigten Fettsäuren über ungesättigte Aldehyde, 2-Methoxyphenol aus Vanillin, Vanillinsäure und 2-Furfurylthiol aus Furfural mit schwefelhaltigen Aminosäuren.

III PROBLEMSTELLUNG

Zur Nutzung von *Sesamum Indicum* als Gewürzöl ist das Rösten ein Verarbeitungsschritt von großer Bedeutung. Wie bei Kakao, Kaffee und Fleisch laufen dabei zahlreiche Reaktionen aus dem Komplex der Maillard-Reaktion ab, womit gezielt spezielle Geschmacksstoffe, Farbstoffe und Aromastoffe gewonnen werden.

Aus dem gleichen Grund ist leicht bis stark geröstete Sesamsaat aufgrund ihres würzigen und röstigen Aromas im Orient und in Asien sehr beliebt. Das dunkle Sesamöl, welches aus stark gerösteter Sesamsaat gepresst und ohne weitere technologische Behandlung mit guter Lagerfähigkeit verwendet wird, ist als ein asiatisches Gewürzöl bekannt. Außerdem wird dieses Würzmittel auch wegen seiner außergewöhnlichen antioxidativen Wirksamkeit gegen biologischen Oxidationsstress eingesetzt.

Die bisherigen Forschungen über das Aroma vom Sesam und Sesamöl (Manley et al 1974; Nakamura et al 1989; Park et al 1995; Schieberle 1993; Schieberle 1996; Shahidi et al 1997; Shimoda et al 1996; Shimoda et al 1997; Soliman & El-Sawy 1986; Yoshida 1994; Yoshida & Takagi 1997) liefern Auskünfte über eine Vielzahl von flüchtigen Inhaltsstoffen, einige wichtige aromarelevante Verbindungen und einige dafür verantwortliche Aromavorläufer in Sesam. Dabei sind die von den Röstbedingungen abhängigen, sensorischen Aromaunterschiede nicht näher zur Bewertung herangezogen worden. Auch wurden die wichtigsten Aromakomponenten, die einen hohen Aromawert aufweisen, bisher nicht lückenlos aufgeklärt. Daneben fehlen noch Kenntnisse über wertvolle Inhaltsstoffe, welche für die mit ansteigender Rösttemperatur zunehmenden antioxidativen Eigenschaften verantwortlich sind.

Dementsprechend befasst sich diese Arbeit mit den durch das Rösten bewirkten Veränderungen von Sesamöl mit folgenden Schwerpunkten:

1. Ausgehend von sensorischer Untersuchung durch GC/O, GC/MS und Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse sind die wichtigsten und charakteristischen Aromastoffe zu identifizieren.
2. Die antioxidativen Inhaltsstoffe von Öl aus gerösteter Sesamsaat sind zu beschreiben und ihre antioxidativen Eigenschaften näher aufzuklären.
3. Das Aroma und die antioxidativen Eigenschaften sind als Funktion der Röstbedingungen zu diskutieren, um so die optimalen Verarbeitungsbedingungen festzustellen.

IV MATERIAL UND METHODEN

IV.1 Untersuchungsmaterial

Untersucht wurden kommerzielle und selbst hergestellte Sesamöle. Die kommerziellen Öle waren ein Sesamöl der Fa. Rapunzel aus ungerösteter Sesamsaat und ein aus gerösteter Sesamsaat hergestelltes Öl der koreanischen Fa. Hae-Tae. Für die selbst hergestellten Öle wurde direkt in Korea gekaufte, weiße Sesamsaat des Anbaujahres 1995 verwendet.

Um Verunreinigungen zu entfernen, wurde die Sesamsaat mit kaltem Wasser gewaschen, für 2 Tage bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bis zur weiteren Verarbeitung bei -18°C gelagert.

Zum Rösten der Sesamsaat wurde ein **Probenröster, Typ RE1** der Fa. PROBAT verwendet, der hauptsächlich für Kaffee, Kakaobohnen, Nüsse und ähnliche Produkte verwendet wird und zum Rösten kleinerer Probenmengen geeignet ist. Dieses Gerät besteht aus einer rotierenden Rösttrommel mit einer verschließbaren Frontklappe, einer stufenlos regelbaren Elektroheizung mit einem Wippschalter und einem Spezial-Thermometer. Der Temperaturanzeiger ist von 0°C bis 300°C im 5°C-Abstand skaliert. Der Ablesefehler beträgt $\pm 0,25^\circ\text{C}$, und die Heizung ist von 1 bis 10 einstellbar. Aufgrund der geringen Größe der Sesamkörner (2 mm Länge) wurde ein zusätzliches Einsatzteil aus einer rostfreien Siebkugel verwendet, mit dem jeweils Sesamsaat mit einer Füllmenge von ca. 50 g verarbeitet werden konnte.

Für die Öl-Gewinnung wurde ein **Haushaltsölpresse, Kázubu** der Fa. Mama, aus Korea angeschafft. Dieses Haushaltsgerät ist in Korea speziell für das Auspressen gerösteten Sesams und von geröstetem Wildsesam entwickelt worden, um im privaten Haushalt frische und vor allem reine Sesamöle zu gewinnen, da aufgrund des hohen Handelspreises von Sesam oft verfälschtes Sesamöl angeboten wird. Sesamsaat wurde zuerst bei entsprechenden Bedingungen geröstet, auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend portionsweise zur Pressung in das Gerät eingeführt. Für das Pressen wurde die Extrusionsmethode bei leicht erhöhter Temperatur (60-80°C) verwendet.

Auswahl der Röstbedingungen

Beim Rösten sind Temperatur und Zeit die für die Qualität entscheidenden Faktoren, wobei für die gleichmäßige Verarbeitung eine bestimmte Röstzeit vorausgesetzt wird. Somit wurde eine Röstzeit von 30 min festgelegt, und nur die Rösttemperatur wurde

unter Berücksichtigung der vorhandenen Literaturangaben (Yen 1990; Yoshida 1994) variiert.

Der bei 140°C geröstete Sesam ließ eine leichte Bräunung und geringen Röstgeruch erkennen. Dagegen wurde die bei 200°C geröstete, tief braun gefärbte Sesamsaat von den Prüfern geruchlich und geschmacklich als unangenehm beurteilt.

Um zu einem optimal gerösteten Produkt zu kommen, wurde Sesamsaat jeweils 30 Minuten lang bei 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C oder 200°C im Probat-Röster geröstet, wobei die sensorischen Unterschiede der Produkte zusätzlich durch einen Dreieckstest (s. Kapitel IV.2.1) abgesichert wurden. Aus den so gewonnenen Sesamproben wurden die unterschiedlich braun gefärbten Öle mittels des Haushaltsölpessers gewonnen und die Öle bei -18°C aufbewahrt.

IV.2 Sensorische Analytik

Unter einer sensorischen Lebensmitteluntersuchung versteht man die Prüfung der Eigenschaften von Lebensmitteln, die mit den Sinnen erfassbar sind (in diesem Fall besonders mit dem Geruchssinn). Sie ist für die Qualitätseinschätzung auch durch den Verbraucher von besonderer Bedeutung.

Die Aussagen zur sensorischen Qualität lassen sich dadurch objektivieren, dass die Korrelationen zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften berücksichtigt werden (Neumann & Molnar 1991). Somit wurden bei der Untersuchung von Sesamölen die Ergebnisse der sensorischen Analytik mit denen der chemischen und instrumentellen Analysen von flüchtigen Inhaltsstoffen kombiniert.

IV.2.1 Dreieckstest

Dieser Test gehört zu den Unterschiedsprüfungen und ist besonders zur Feststellung von Proben mit geringen sensorischen Unterschieden anwendbar. Daher werden zwei gleiche und eine abweichende Probe in unterschiedlicher Anordnung vorgegeben, wobei die Fragestellung lautet, ob die abweichende Probe von den Prüfern erkannt wird.

In diesem Fall diente der Dreieckstest besonders zur Auswahl der Röstbedingungen, welche zur Untersuchung herangezogen werden sollten. Außerdem sollte festgestellt werden, ob der geruchlich wahrnehmbare Unterschied sowohl in der Sesamsaat als auch den daraus hergestellten Sesamölen vorhanden ist. Die vorbereiteten Sesamsaaten wurden bei 7 verschiedenen Rösttemperaturen (bei 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C und 200°C) 30 min lang geröstet und dann gepresst. Zusätzlich wurden 2 kommerzielle Öle (Rapunzel-Sesamöl als ein Öl vor dem Rösten und ein koreanisches Öl als ein Öl nach dem Rösten) geprüft.

Von den Prüfern wurden jeweils 1,5 g Öl in mit dreistelligen Zahlen codierten, braunen (damit man keinen Farbunterschied bei den Proben erkennen konnte!) Probefläschen von 30 ml Volumen auf ihren Geruch getestet.

Um statistische Signifikanz zu erzielen, wurden 15 Prüfer herangezogen. Jeder Prüfer bekam im Verlauf eines Testes 11 Testreihen. Bei der Auswertung wurde als Signifikanzniveau $\alpha=0,001$ (99,9%) „sehr hoch“ definiert (Fliedner & Wilhelmi 1989). Der verwendete Fragebogen und die Ergebniszusammenfassung werden im Anhang aufgeführt.

IV.2.2 Beliebtheitstest

Diese Methode gehört zu affektiven Tests. Dabei wird die subjektive hedonistische Bewertung des Verbrauchers bzw. Prüfers festgestellt, ob eine Geruchsprobe akzeptiert oder abgelehnt wird. Diese Methode wird häufig für die Produktentwicklung im Lebensmittelbereich verwendet, wobei Akzeptanz und Präferenz gleichzeitig ermittelt werden.

Akzeptanz, Genuss und Präferenz von Objekten sind - ebenso wie Ablehnung und Aversion- in hohem Maße von den Erfahrungen des Beurteilers abhängig (Burdach 1988). Daher wurde dieser Test in diesem Sinne von zwei voneinander unterschiedlichen Gruppen durchgeführt. Die hergestellten Sesamöle wurden durch zwei unterschiedliche Gruppen, einmal von Europäern und zum anderen ausschließlich von Asiaten (den in Berlin lebenden Koreanern), die schon mit dunklen Sesamölen Erfahrung haben, auf ihre Beliebtheit geprüft.

5 unterschiedlich verarbeitete Sesamöle wurden mit Zahlen verschlüsselt zum Rangfolgetest eingesetzt. Die beliebteste Probe sollte den Rang 1 und die unangenehmste den Rang 5 erhalten. Die Auswertung erfolgte durch die Rangsummenmethode.

Hierbei wurden jeweils 30 Prüfer eingesetzt, um signifikante Ergebnisse zu ermöglichen (Neumann & Molnar 1991). Der verwendete Fragebogen und die Ergebniszusammenfassung werden im Anhang aufgeführt.

IV.2.3 Aromaprofilanalyse

Aromaprofilanalyse ist eine quantitative deskriptive Methode (Stone et al. 1974). Ziel dieser Beschreibungsprozedur ist die Erstellung eines sensorischen Profils, mit dem der sensorische Gesamteindruck eines Produkts nach wesentlichen Empfindungsmerkmalen des Geruchs aufgeschlüsselt wird.

Sie ist bei der Entwicklung neuer Produkte, der Substitution von Rohstoffen oder der Anwendung neuer technologischer Verfahren von großem Nutzen, weil sie eine differenzierte Erfassung der sensorischen Veränderungen möglich macht. Durch Einsatz dieser Verfahren lässt sich z. B. ermitteln, in welchen Dimensionen sensorische Differenzen zwischen Versuchsprodukten auftreten oder welche Produkteigenschaften für die Bevorzugung oder Ablehnung des Produkts durch Verbraucher von Bedeutung sind. Wenn es außerdem durch instrumentelle Analyse (z.B. gaschromatographische Verfahren) gelingt, die Beziehungen zwischen den mit deskriptiven Methoden identifizierten sensorischen Dimensionen und chemisch-physikalischen Produktmerkmalen aufzudecken, so eröffnet sich für den Hersteller prinzipiell die Möglichkeit, das sensorische Profil seines Produkts bereits im Entwicklungsstadium entsprechend den Qualitätsvorstellungen des Verbrauchers zu gestalten (Pangborn 1981).

Der geruchliche Gesamteindruck der jeweiligen Probe wurde in ausgewählte, charakteristische Geruchsnoten unterteilt und deren Intensität von geschulten Prüfern auf einer Skala von 0 (nicht wahrnehmbar) bis 5 (sehr stark) benotet. Die daraus gewonnenen Informationen wurden auf einer graphischen Darstellung, dem sogenannten Aromaprofil, zusammengefasst. Zuerst wurden alle von den Prüfern bisher beschriebenen Geruchsnoten gesammelt. Unter Berücksichtigung von Literaturdaten wurden dann 10 charakteristische Geruchsnoten zum Test ausgewählt. Diese wurden definiert als: *pflanzlich/grün, nussartig, süßlich, aromatisch, würzig, ölig/fettig, ranzig, röstaromatisch, brenzlich/stechend, angebrannt*. Diese Analysen wurden mit einem Team aus 10 geschulten Prüfern durchgeführt, die vorher bei dem Dreieckstest und dem Beliebtheitstest besondere Eignung gezeigt hatten. Der verwendete Fragebogen und die Ergebniszusammenfassung werden im Anhang aufgeführt.

IV.3 Analytik der Aromastoffe

IV.3.1 Extraktion von flüchtigen Inhaltsstoffen des Sesamöls

Seit Mitte der 70iger Jahre wurde das Sesamaroma mit Methoden der modernen instrumentellen Analytik sowie der Kapillargaschromatographie /Massenspektrometrie strukturell bearbeitet. Dabei war die Wahl der Aromaextrakt-Gewinnungsmethode entscheidend für die Ergebnisse (Jennings et al. 1977; Schreier 1987), und eine Kombination von mehreren Methoden ermöglichte die Erfassung breiter Aromaspektren. Für die Aromastoffgewinnung in Lebensmitteln stehen generell einige Extraktionsmethoden sowie die Headspace-Analytik, Extraktion/Destillation sowie

Destillation/Extraktion (Schreier 1987) zur Verfügung, aber der hohe Fettgehalt von Sesam schränkt die Wahl der Extraktionsmethoden stark ein.

Ein spezielles Destillationsprinzip zur Abtrennung flüchtiger Verbindungen von Ölen oder Fetten wurde von Weurman (1969) entwickelt. Dabei wird die Ölprobe von oben über eine erhitzte Spirale laufen gelassen, die zentrisch in einem Glasrohr angeordnet ist. Wenn an dieser Apparatur Vakuum angelegt wird, entweichen die flüchtigen Verbindungen und werden über eine Kühlfalle abgesaugt.

Die Flüssig/flüssig-Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wird überwiegend zur Isolierung schwer flüchtiger Aromaverbindungen verwendet. Ihr Prinzip beruht auf der dynamischen Verteilung der zu untersuchenden Substanzen zwischen zwei Lösungsmitteln. Diese Methode ist geeignet zur direkten Isolierung der Aromastoffe aus Lebensmitteln, die weder Fett noch andere lipophile Substanzen enthalten (Maarse 1981). Bei dieser Untersuchung ist sie aufgrund der hohen Löslichkeit des Sesamöls in organischen Lösungsmitteln jedoch nicht anwendbar.

Daneben wurden die flüchtigen Verbindungen aus der Mischung von Öl und Lösungsmittel (z.B. Diethylether) schonend durch Hochvakuum-Entgasung über einen Kühlfalle konzentriert (Guth & Grosch 1989).

Stattdessen wurden die dynamische Headspace-Analytik und die simultane Destillation/Extraktion (Likens & Nickerson 1964) zur Gewinnung der Aromaextrakte ausgewählt. Mit diesen Methoden waren zwar nicht alle Verbindungen zu analysieren, aber für die Vergleichsuntersuchung von Sesamölen waren die ausgewählten Extraktionsmethoden ausreichend.

Die Parameter der einzelnen Extraktionsmethoden wurden derart eingestellt, dass sie eine möglichst umfassende Charakterisierung des Sesamölaromas ermöglichten. Demnach wurde ein Optimierungsschritt der Versuchsparameter durchgeführt, um die optimale Konzentration von Aromaextrakten zu erhalten und von leicht bis schwerflüchtig möglichst viele der flüchtigen Verbindungen zu erfassen.

IV.3.1.1 Dynamische Headspace-Analytik (DH)

Bei der Headspace-Technik werden die aufgrund ausreichender Flüchtigkeit in der Gasphase über der Probe vorliegenden Verbindungen erfasst.

Bei der statischen Headspace-Analytik wird die Probe in einem verschlossenen Gefäß temperiert, bis die flüchtigen Verbindungen ihre Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase erreicht haben. Sie stellt das thermodynamische Gleichgewicht dar. Dann wird mit einer Spritze ein definiertes Volumen aus dem Dampfraum über dem Lebensmittel abgezogen und zur gaschromatographischen Analyse verwendet. Hierbei werden nur

die mengenmäßig herausragenden, flüchtigen Verbindungen erfasst, während ein zu großes Probenvolumen die Trennleistung der Gaschromatographie herabsetzt.

Dagegen werden bei der dynamischen Headspace-Analytik die flüchtigen Verbindungen ohne besondere Probenvorbereitung mit einem Inertgasstrom aus der Probe kontinuierlich ausgetrieben und anschließend an einem festen Adsorbens, in diesem Fall an Tenax TA[®][Poly-(2,6-diphenyl-p-phenylenoxyd)], zurückgehalten und dadurch angereichert (Bohnenstengel 1993).

Eine Optimierung der dynamischen Headspace-Analytik war durch Variierung der folgenden Parameter möglich: Probenmenge, Extraktionsdauer, Extraktionstemperatur, Geschwindigkeit des N₂-Stroms, Art der Elution und Art und Menge des Adsorbens. Art der Elution und Wahl von Art und Menge des Adsorbens erfolgten nach Bohnenstengel (1993) und wurden somit nicht variiert. Dagegen wurde die Probenmenge von 30 g und 50 g, Extraktionsdauer von 3 Stunden bis 16 Stunden, Extraktionstemperatur von 40°C bis 70°C und Geschwindigkeit des N₂-Stroms von 18 ml/Std bis 240 ml/Std variiert. Die optimalen Bedingungen werden im Anhang (s. VIII.1.1.1) angegeben.

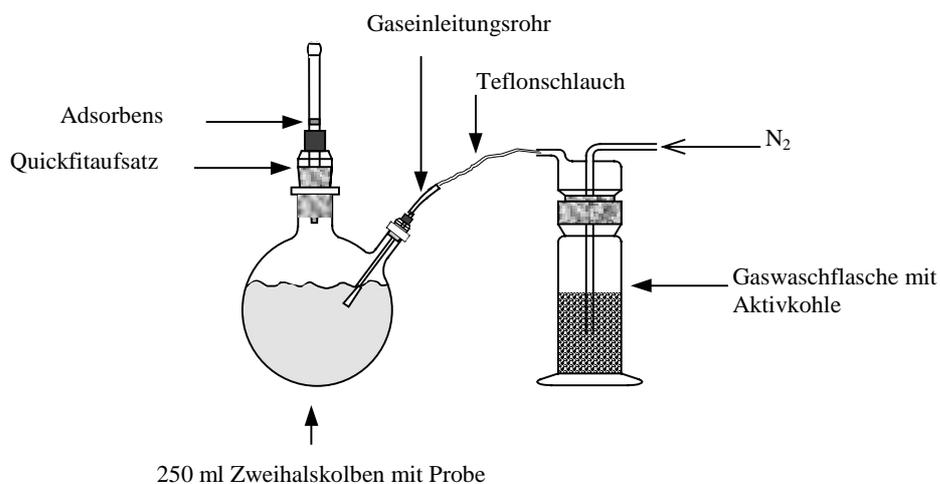


Abb.IV-1 Apparatur für dynamische Headspace-Analyse

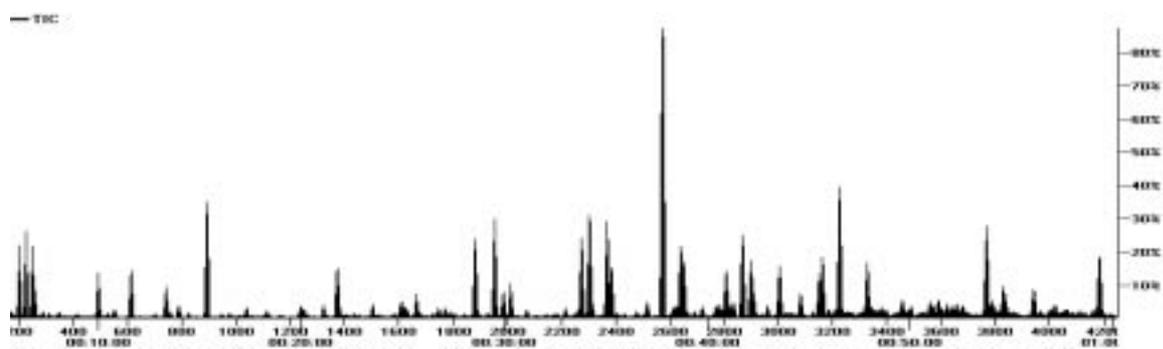
IV.3.1.2 Simultane Destillation-Extraktion (SDE)

Mittels der Likens-Nickerson-Destillationsapparatur (Likens & Nickerson 1964) werden der Destillations- und Extraktionsschritt gleichzeitig durchgeführt. Dazu werden die wässrige Probenlösung und das Lösungsmittel in zwei getrennten Kolben zum Sieden erhitzt. Die von ihrer Matrix getrennten wasserdampf-flüchtigen Verbindungen werden

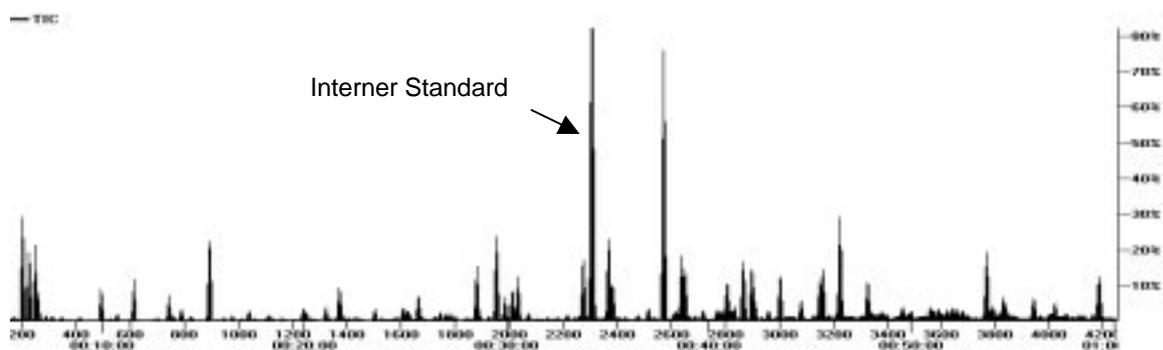
über den modifizierten Destillations-Extraktionskopf (Schulz et al. 1977) mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Diethylether kontinuierlich extrahiert und angereichert. Gegenüber anderen Extraktionsverfahren ist die SDE durch die kurze Aufarbeitungszeit, den geringen Lösungsmittelverbrauch und die relativ hohen Aromakonzentrationen der erhaltenen Extrakte vorteilhaft.

Bei der SDE sollten die Mengen von Probe und Extraktionsmittel optimiert und zusätzlich die Extraktionsdauer variiert werden, um thermische Abbauprodukte zu verringern.

Besonders Artefaktbildungen durch thermische Einwirkung werden bei der SDE als nachteilig angesehen (Siegmond et al. 1996a). Um die optimale Extraktionsdauer zu bestimmen, wurden die Ergebnisse nach 15, 30, 45 und 60 min untereinander verglichen. Der Probelauf von 45 min zeigte hier gegenüber den von 15 und 30 min eine eindeutig bessere Konzentrierung der flüchtigen Stoffe. Eine weitere Konzentrierung bei 60 min erfolgte nicht. Somit wurden zur Untersuchung jeweils 30g Probe in 500 ml Wasser mit 50 ml Diethylether in der modifizierten Likens-Nickerson-Destillationsapparatur 45 min lang erhitzt. Hierbei wurde als interner Standard 4-Ethylpyridin zugegeben, um den Aufarbeitungsschritt zu kontrollieren.



a) 160°C-Sesmaöl ohne internem Standard



b) 160°C-Sesamöl mit internem Standard (4-Ethylpyridin)

Abb.IV-2 : Chromatogramm (Gerät I: GC/Quadrupol-MS) mit internem Standard zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit

Der interne Standard wurde unter Berücksichtigung der folgenden Anforderungen ausgewählt;

- Die Substanz sollte in Sesam nicht vorkommen.
- Ihre Retentionszeit im Gaschromatogramm sollte sich von den in Sesam vorkommenden flüchtigen Verbindungen gut absetzen.
- Da die N-substituierten Verbindungen für das Sesamaroma als die wichtigste Stoffklasse gelten, wurde ein N-haltiger Pseudo-Aromat ausgewählt.

Anschließend wurde die Etherphase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen, auf 200 µl eingengt und bis zur weiteren Untersuchung bei -18°C gelagert.

Die SDE-Aromaextrakte wurden für die Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse und zur Quantifizierung der flüchtigen Verbindungen verwendet, wobei die leicht bis mittel flüchtigen Aromastoffe ausreichend reproduzierbar erhalten wurden.

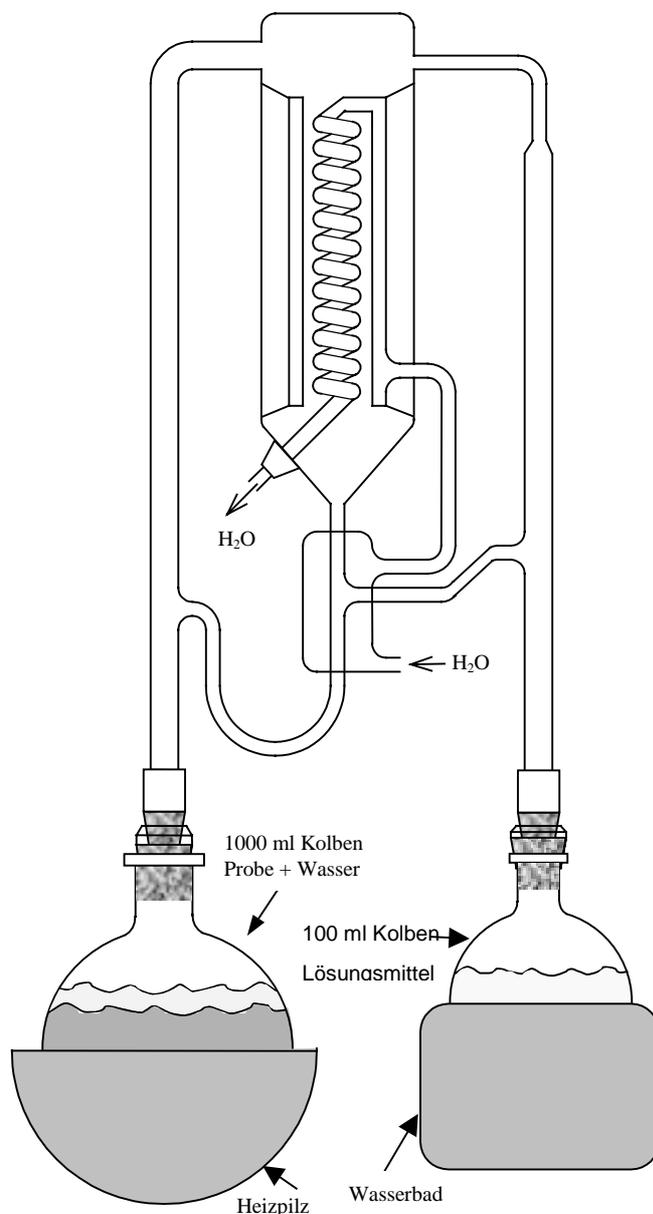


Abb.IV-3: Modifizierte Likens-Nickerson-Destillationsapparatur

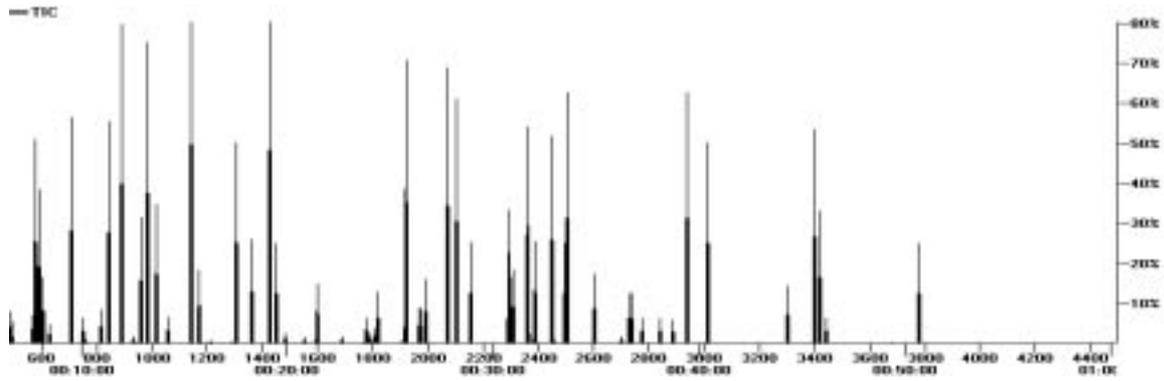
IV.3.1.3 Vergleich der Extraktionsmethoden

Bei der dynamischen Headspace-Analyse sind Qualität und Quantität der flüchtigen Verbindungen in der Gasphase über einer Probe von ihrem Aktivitätskoeffizienten und somit stark von der Probenmatrix abhängig. Besonders bei einer Fettmatrix wie Sesamöl ist die Vielzahl der flüchtigen Verbindungen an einer hydrophoben Matrix stark gebunden und somit ihre Flüchtigkeit nicht ausreichend, um z. B. daraus quantitative Aussagen zu machen. So gelingt es nur in seltenen Fällen, die zu untersuchende Substanz vollständig zu extrahieren (Jennings et al. 1977). Daher wurde zusätzlich die SDE durchgeführt, um die flüchtigen Verbindungen möglichst vollständig zu erfassen.

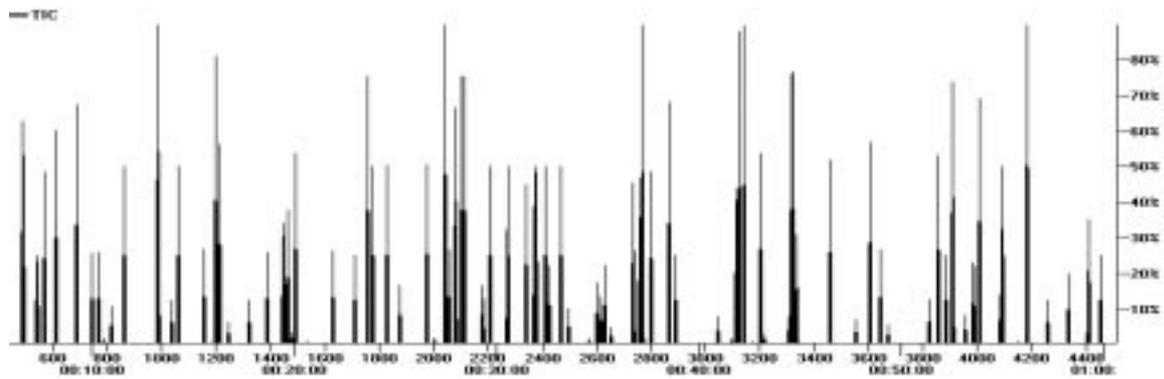
Von Jennings et al. (1977) wurde festgestellt, dass Aromaextrakte aus der SDE die Zusammensetzung der definierten Ausgangslösungen relativ gut wiedergeben. Nachteilig ist dabei die Bildung von Artefakten durch die thermische Belastung des Extraktionsmaterials (Siegmond et al. 1996a). Hydroperoxide oder Hydroxysäuren, die sich in dem an ungesättigten Fettsäuren reichen Sesam leicht bilden können, können das Aromaspektrum verändern, und daher wurden verschiedene Extraktionszeiten erprobt. Bei 60 min war noch keine eindeutige, störende Artefaktbildung nachweisbar, und da die 45 min lang extrahierte Probe gleiche Quantitäten der flüchtigen Verbindungen zeigte, wurde die Extraktionsdauer auf 45 min festgelegt.

Außerdem sind die für das geröstete Sesamaroma verantwortlichen Aromastoffe hauptsächlich durch eine thermische Behandlung entstanden, die zum Vergleich mit anderen natürlichen flüchtigen Verbindungen als thermostabil angenommen werden können. In diesem Sinne wurde diese Problematik als vernachlässigbar angesehen.

Für die Extraktion von flüchtigen Verbindungen in Sesamöl wurden beide Methoden als geeignet bewertet. Dabei war die SDE besonders für die Erfassung der mittel- und schwerflüchtigen Verbindungen geeignet und lieferte sowohl quantitativ als auch qualitativ die bessere Extraktionsausbeute. Demnach wurde die SDE zur weiteren Quantifizierung und zur Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse ausgewählt.



a) mittels DH bei 70°C



b) mittels SDE für 45 min

Abb.IV-4: Vergleich der Aromaextraktionsmethoden (SDE & DH von koreanischem Sesamöl, GC/Ion-Trap-MS/MS)

IV.3.2 Identifizierung von flüchtigen Verbindungen in Sesamöl

IV.3.2.1 Kapillargaschromatographie

Die flüchtigen Verbindungen wurden mit Hilfe der Kapillargaschromatographie aufgetrennt und mittels Flammenionisationsdetektor erfasst. Dabei wurde eine Kapillarsäule mit einer unpolaren Trennphase (DB-1) ausgewählt und für die Absicherung eine zweite Kapillarsäule anderer Polarität (DB-Wax, Polyethylenglykol-Phase) verwendet. An der DB-1 Säule wurden die Verbindungen nach Siedepunkten getrennt und die DB-Wax Säule retardiert aufgrund ihrer polarer Eigenschaft die polaren Verbindungen stärker als die DB-1. Solcher kombinierter Einsatz zweier Säulen bietet den Vorteil, Überlagerungen auf einer Säule und dementsprechend Schwierigkeiten bei der Identifizierung zu beseitigen.

Kapillargaschromatographie / Flammenionisationsdetektor

HRGC1:	Carlo Erba 4100 mit Programmierereinheit Carlo Erba Fractovap Series 4100
Injektor:	Carlo Erba Split/Splitless (Split 1:5), Temperatur 280 °C
Detektor:	FID Carlo Erba Nr. 10, Temperatur 280 °C
Trennsäule A:	J&W DB-1, 60 m x 0,32 mm, Filmdicke 1 µm
Trennsäule B:	J&W DB-Wax, 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Trägergas:	Helium 10 ml/min
Brenngase:	Wasserstoff 0,7 kg/cm ² , Sauerstoff 1,1 kg/cm ²
Temperaturprogramm:	A: 40°C, 5 min isotherm; 2°C/min linear auf 220°C B: 40°C, 5 min isotherm; 2 °C/min linear auf 200°C, 30min
Integrator:	2600 Chromatography Software V.5.1.5, P. E. Nelson Systems

IV.3.2.2 Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie

Zur Identifizierung der flüchtigen Aromastoffe wurde nach der kapillargaschromatographischen Auftrennung ein Massenspektrometer zur Detektion eingesetzt. Dabei wurden Massenspektrometer mit zwei unterschiedlichen Systemen zur Ionentrennung verwendet, nämlich ein Quadrupol- und ein Ion-Trap-System. Das Quadrupolmassenspektrometer besteht aus vier parallel angeordneten stabförmigen Metallelektroden, wo die Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis unter dem Einfluss eines kombinierten Wechsel- und Gleichspannungsfeldes auf einer oszillierenden Bahn durchlaufen werden. Der Ion-Trap-Detektor ist ähnlich dem Quadrupol ein massenspezifischer Detektor und ein stand-alone-Gerät, wobei Ionenerzeugung und Ionentrennung in einem und demselben Raum stattfinden. Die Aufgabe der Stäbe eines Quadrupols wird hier von zwei rotationssymmetrischen Elektroden und der Ringelektrode übernommen. Die Probesubstanz wird von der GC-Säule direkt in die Hochfrequenzkammer eluiert und ionisiert. Die in dieser Zeit gebildeten, geladenen Teilchen werden durch das Hochfrequenzfeld auf eine stabile Flugbahn innerhalb der Zelle gebracht und gefangen. Dann wird der Elektronenbeschuss abgestellt und durch Modifikation der angelegten Spannung werden nun die Ionen in Abhängigkeit von ihrer Masse aus der Falle entlassen und als Massenspektrum registriert.

Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation(EI) mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV angewendet. Die unbekanntes Verbindungen zerfallen dabei in charakteristische Bruchstücke, die mit den Literaturspektren und den Massenspektren von Referenzsubstanzen verglichen werden.

Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie

Gerät I:	GC/Quadrupol-MS
HRGC 3: Injektor:	Hewlett Packard 5890 Splitless, Temperatur 280 °C
Trennsäule A: Trägergas: Temperaturprogramm:	J&W DB-1 60 m x 0,32 mm, Filmdicke 1 µm Helium 2 ml/min (10 PSI) 40 °C, 5 min isotherm; 2 °C/min linear auf 220 °C
Trennsäule B: Trägergas: Temperaturprogramm:	J&W DB-Wax 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm Helium 2 ml/min (16 PSI) 40°C, 5 min isotherm; 2°C/min linear auf 200°C, 30 min
Massenspektrometer:	Quadrupol MS 4500 Finnigan MAT mit Maspec Data System
Transline:	280 °C
Ionisation:	Elektronenstoßionisation (EI) 70 eV
Scan-Range:	35-350 amu
Scanzeit:	0,75 s
Gerät II:	GC/Ion-Trap-MS/MS
HRGC 3: Injektor:	Finnigan MAT GCQ Split/Splitless, Temperatur 280 °C
Trennsäule A: Trägergas: Temperaturprogramm:	J&W DB-1, 60 m x 0,32 mm, Filmdicke 1 µm Helium, constant velocity 35 cm/s 40 °C, 5 min isotherm; 2 °C/min linear auf 220 °C
Trennsäule B: Trägergas: Temperaturprogramm:	J&W DB-Wax, 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm Helium, constant velocity 35 cm/s 40°C, 5 min isotherm; 2°C/min linear auf 210°C, 30 min
Massenspektrometer:	Ion-Trap GCQ Finnigan MAT
Transline:	280 oder 250 °C
Ionisation:	Elektronenstoßionisation (EI) 70 eV
Scan-Range:	35-350 amu
Scanzeit:	0,8 seconds per scan

Die Zuordnung der Verbindungen erfolgte über ihre Retentionsindices nach Kovat's und den Massenspektren von Referenzsubstanzen. Die Berechnung der Retentionsindices erfolgte nach der für temperaturprogrammierte Gaschromatographie modifizierte Formel des **Kovat's-Index** nach van den Dool & Kratz (1963). Dafür wurde die Kovat's-Lösung mit einem Kohlenwasserstoffgemisch C8- C20 mit eingespritzt.

$$KI = 100 i \frac{x - S_n}{S_{n+1} - S_n} 100 n$$

KI	Kovat's-Index
i	Kohlenstoff-Differenz der Bezugssubstanz
x	Retentionswert der gesuchten Substanz
n	Anzahl der Kohlenstoffatome des niedrigeren n-Alkans
S _n	Retentionswert des niedrigeren n-Alkans
S _{n+1}	Retentionswert des höheren n-Alkans

Die Strukturzuordnung erfolgte durch Vergleich der gaschromatographischen und massenspektrometrischen Daten mit denen von Referenzsubstanzen, soweit sie vorhanden waren. In den Fällen, in denen keine Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen, wurden auch Literaturspektren und publizierte Retentionsindices zur Identifizierung herangezogen.

Die relative Quantifizierung erfolgte durch die mit internem Standard kontrollierte Aufarbeitung mittels HRGC/MS durch Peakflächen in counts jeweiliger Verbindungen mit Hilfe eines Integrator-Rechner-Systems.

IV.3.3 Aromaanalytik

IV.3.3.1 Grundlagen

Aroma

Griechisch heißt Aroma "Gewürz", welches Geschmacks- und Geruchsstoffe als würzende oder geschmacksgebende Zutaten besitzt. Im Alltag wird zwischen Aroma und Flavor nicht unterschieden, aber dagegen in der Wissenschaft ist das Aroma vom Flavor zu unterscheiden, da Geruch und Geschmack physiologisch zwei voneinander streng getrennte Sinne darstellen. Nach DIN 10950 Teil2 ist das Aroma definiert als der von den Geruchsnerven wahrgenommene Gesamteindruck an flüchtigen Verbindungen von einem Lebensmittel, und Flavor umfasst den oralen Gesamtsinneseindruck aus

Geruchs-, Geschmacks- und Tastempfindungen, der beim Verzehr eines Lebensmittels entsteht.

In der Regel beeinflussen eine Vielzahl von flüchtigen Komponenten gleichzeitig das Geruchsepithel der Nasenhöhle, wobei einzelne chemische Verbindungen bereits im sub-ppb-Bereich wirksam sein können (Gerhardt 1990).

Bei einigen Lebensmitteln sind die Schlüsselsubstanzen bzw. Character impact compounds, die ihr charakteristisches Aroma ausmachen, bekannt. Hierzu gehören hauptsächlich die Aromen von natürlichen Lebensmitteln, z. B. Himbeer-, Bananenaroma, Gurkenaroma etc. (Maarse 1991; Salunkhe & Do 1976). Demgegenüber ist für das Aroma, welches durch thermische Behandlung von Lebensmitteln über Maillard-Reaktion entsteht (Baltes 1980; Baltes 2000), ein Komplex aus aromaaktiven Verbindungen verantwortlich, und für die annähernde Rekombination des typischen Aromas benötigt man eine Vielzahl von Aromastoffen. Im Sesam konnte bisher kein Aroma einer „Character impact compound“ zugeschrieben werden. Das Röstaroma von Sesam verdankt seine Entstehung vielmehr dem Zusammenspiel zahlreicher aromaaktiver Verbindungen, die besonders nussige, röstige und würzige Geruchsnoten besitzen.

Analytik der flüchtigen Aromastoffe

Die Entwicklung der Aromaanalytik wurde instrumentell durch die Verwendung von Kapillarsäulen, Einführung der Headspace-Technik, Verwendung von Temperaturprogrammen, Einsatz selektiver Spezialdetektoren und Kopplung der GC mit dem Massenspektrometer rasch voran getrieben. Somit konnte eine Vielzahl von flüchtigen Verbindungen, die meistens in geringer Konzentration in Lebensmitteln vorliegen, erfasst und identifiziert werden. Die tatsächlichen aromaaktiven Verbindungen sind dabei je nach ihrer Flüchtigkeit unterschiedlich wirksam, wobei dies wiederum von ihren chemischen Eigenschaften, der Art der Lebensmittelmatrix, z. B. von einem kohlenhydratreichen oder fettreichen Lebensmittel (Godshall 1997; Roos 1997), abhängig ist und sie somit zum unterschiedlichen Sinneseindruck beitragen. Daraus können bestimmte stoffspezifische Geruchsschwellenwerte (Rhychlik et al. 1998) in unterschiedlichen Matrices abgeleitet und die aromaaktiven Stoffe, welche in ihrer Konzentration über dem jeweiligen Geruchsschwellenwert liegen, tatsächlich wahrgenommen werden (Belitz & Grosch 1992). Somit wird zur Beurteilung der Aromaaktivität der sogenannte „Aromawert bzw. odour value“ (Rothe & Thomas 1963; Mulders 1973) herangezogen, der als Stoffkonzentration/Geruchsschwelle der Verbindung im Lebensmittel definiert ist. Die Aromastoffe werden dabei von den übrigen

flüchtigen Verbindungen abgegrenzt. Nachteilig ist dabei, dass alle Aromastoffe quantitativ analysiert werden sollten. Dieser Aufwand ist durch eine weitere Entwicklung, die sogenannte Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEVA), unnötig geworden. Dabei werden die flüchtigen Fraktionen, die schrittweise mit einem Lösungsmittel verdünnt werden, jeweils gaschromatographisch getrennt und durch Abriechen des Trägergasstromes analysiert. Auf diese Weise wird für jeden Aromastoff der Verdünnungsfaktor(FD-factor) bestimmt (Ulrich & Grosch 1987; Grosch 1990), und ohne ihre absolute Quantität bestimmen zu müssen, können so die wichtigsten Aromastoffe erkannt werden.

Für die Untersuchung von Sesamaroma spielte die AEVA als Auswahlverfahren bzw. Näherungsverfahren, das auf die Hauptaromastoffe konzentriert ist, eine wichtige Rolle.

IV.3.3.2 Kapillargaschromatographie/Olfaktometrie(GC/O)

Am GC/O wird die empfindliche menschliche Nase als Detektor für die Kapillargaschromatographie eingesetzt. Der Trägergasstrom wird nach Verlassen der Trennsäule mit Hilfe eines Y-Stückes im gleichen Verhältnis gesplittet, wobei ein Teil zu einem Flammenionisationsdetektor und ein anderer durch eine Transferkapillare zu einem Sniffing-Port geleitet wird. Wird die eingeatmete Luft durch „Schnüffeln“ bewegt, so können intensivere Geruchsreize empfunden werden. Die wahrnehmbaren Geruchseindrücke werden möglichst zeitgleich auf dem FID-Chromatogramm des Schreibers notiert. Somit kann die Aromaaktivität der flüchtigen Verbindungen ermittelt und die einzelnen flüchtigen Verbindungen nach ihrer charakteristischen Geruchsnote zugeordnet werden.

HRGC 2:	Carlo Erba 5300 Mega Series
	mit Programmierereinheit Carlo Erba MFC 500 mit Y-Stück: Eluatteilung 1:1
Injektor:	Carlo Erba Split/Splitless (Split 1:5), Temperatur 280 °C
Injektionsvolumen:	1 µl Aromastoff-Extrakt
Detektor A:	FID Carlo Erba Nr. 10, Temperatur 280 °C
Detektor B:	Sniffing-Detektor mit Heizung Herastat 1678 auf Stufe 3
Trennsäule:	J&W DB-1, 60 m x 0,32 mm, Filmdicke 1 µm
Trärgas:	Helium 150 kpa
Brenngase:	Wasserstoff 70 kpa, Sauerstoff 110 kpa
Temperaturprogramm:	40 °C, 5 min isotherm; 2 °C/min linear auf 220 °C
Schreiber:	BBC Goerz Servogor 220, 10 mV, 1 cm/min oder Shimadzu C-R6A

Um das Austrocknen der Nasenschleimhäute zu verhindern, wird dem heißen Trärgasstrom des Gaschromatographen befeuchtete Luft beigemischt, und, um die Kondensation der flüchtigen Verbindungen zu vermeiden, werden dabei die Teile des Sniffing-Ports beheizt.

Die Geruchseindrücke der zu identifizierenden Verbindungen werden mit den jeweiligen Referenzsubstanzen verglichen, und jede Probe wird zweimal abgerochen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

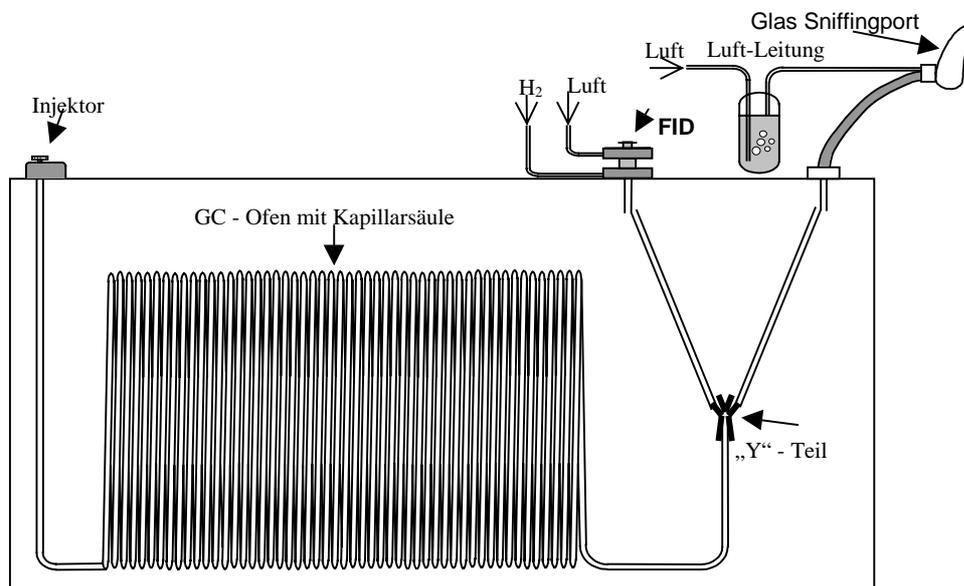


Abb.IV-5: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen/Olfaktometers (Ritter 1999)

IV.3.3.3 Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse

Zur Ermittlung der Geruchsaktivität der flüchtigen Verbindungen wurden die Originalextrakte oder deren Verdünnungen kapillargaschromatographisch getrennt und am Sniffing-Port des Gaschromatographen von Prüfpersonen abgeschnüffelt. Um den Verdünnungsfaktor einzelner charakteristischer Geruchsstoffe von geröstetem Sesamöl zu bestimmen, wurden die Aromaextrakte mit einem bestimmten Faktor, in diesem Fall in Dreierpotenzen, schrittweise weiter verdünnt, bis man die zu untersuchende Geruchsnote nicht mehr wahrnehmen konnte (Grosch 1990). Durch die Verdünnung wurden auch die von konzentrierteren Verbindungen verdeckten Aromastoffe erfasst.

In dieser Arbeit wurden zwar keine absoluten Aromawerte der Geruchsstoffe berechnet, aber gerade durch FD-Werte über einem großen Bereich konnten die Aromaunterschiede zwischen den Ölproben deutlich beschrieben werden. So wurden die wichtigsten aromaaktiven Verbindungen, die einen großen Einfluss auf den gesamten Aromaeindruck besitzen, identifiziert.

IV.4 Analytik der Antioxidantien

Um die außergewöhnlich starke antioxidative Stabilität des Sesamöls aufzuklären, wurden Untersuchungen über ihre Inhaltsstoffe durchgeführt.

IV.4.1 Fettsäurezusammensetzung

Die antioxidative Stabilität der Öle ist stark von ihrer Zusammensetzung abhängig, besonders von ihrer Fettsäurezusammensetzung. Dementsprechend war zu untersuchen, ob die Röstbedingungen einen Einfluss auf die Fettsäurezusammensetzung des Öls haben.

Fettsäuren wurden hierbei mittels Trimethylsulfoniumhydroxid(TMSH) methyliert und damit ihre Flüchtigkeit erhöht. Dann wurde mittels HRGC/FID ihre Zusammensetzung bestimmt. Diese Analyse wurde mit der von Mörsel (Pardun 1976) optimierten Methode durchgeführt.

Kapillargaschromatographie/Flammenionisationsdetektor

HRGC 4:	Shimadzu GC-14A mit Autosampler, Shimadzu AOC-14 auto injector
Injektor:	Shimadzu C-R4AX chromatopac Split 1:5, Temperatur 250°C
Detektor:	Flammenionisationsdetektor(FID), Temperatur 250°C
Integrator:	Shimadzu C-R4AX chromatopac
Trärgas:	Helium 10 ml/min
Brenngase:	Wasserstoff 0,7 kg/cm ² , Sauerstoff 1,1 kg/cm ²
Trärgas	He; 21,34 PSI
Trennsäule	SP 2380; 30 m x 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm
Temperaturprogramm	100°C, 5°C/min linear auf 175°C, 10 min isotherm, 8°C/min linear auf 220°C, 10 min isotherm

IV.4.2 Antioxidantien in Sesamölen

Von Kamel-Eldin et al. (1994a) wurden zur Lignananalyse die verschiedenen chromatographischen Analysemethoden (TLC, GC, GC/MS und HPLC) erprobt und diskutiert. Demnach ist die HPLC zur quantitativen Bestimmung am besten geeignet, da die Analyse über die direkte Einspritzung einfach und kurz durchgeführt werden konnte. Die vom Verfasser beschriebene Schwierigkeit der Trennung zwischen Sesamolin und Sesangolin an der Umkehrphasen-HPLC war irrelevant, da eine HPLC mit normaler Phase verwendet wurde und in der zu untersuchenden Probe in *Sesamum indicum* Sesangolin nicht enthalten ist.

Aufarbeitung

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Sesamlignane wurde zum Vergleich mit und ohne Verseifungsschritt der Öle durchgeführt. Die Aufarbeitung mit Verseifung zeigte gegenüber der direkten Einspritzung aufgrund der thermischen Behandlung das von Abbauprodukten verursachte ungünstige Rauschen an der Grundlinie der HPLC-Chromatogramme, wodurch die Erfassung von Verbindungen niedriger Konzentration erschwert bzw. erheblich verfälscht wurde. Dagegen zeigte die direkte Einspritzung der Öle eine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit. (s. Abb.IV-6)

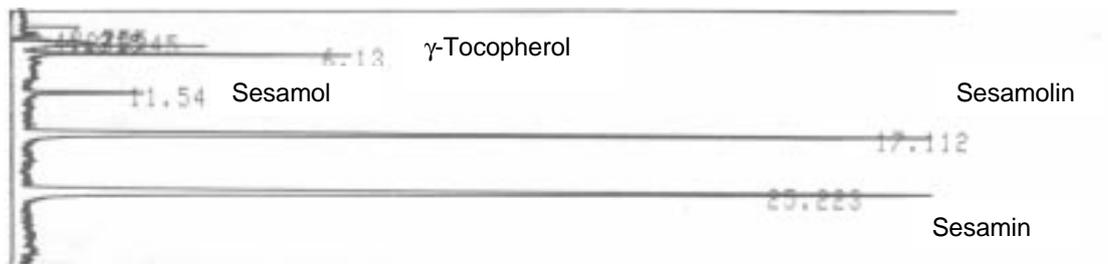


Abb.IV-6: Trennung von Sesamantioxidantien mit der direkten Einspritzung

Somit wurde zur Auswertung das Ergebnis mit der direkten Einspritzung herangezogen, da die Analysendauer kürzer und das Rauschen an der Grundlinie beseitigt war. Außerdem sollte die Veränderung im Gehalt von Antioxidantien bei der am Ranzimaten simulierten Lagerung bestimmt werden (s. Kap. IV.4.4).

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Als stationäre Phase wurde Alkylsilan, das eine stark unpolare Eigenschaft besitzt, angewendet.

Zur Optimierung der Analysenbedingungen wurden besonders die Art des Eluenten und die Fließgeschwindigkeit variiert. Das Eluentengemisch von Isooktan/Ethanol bzw. Isooktan/Ethylester wurde jeweils unter bestimmten prozentualen Zusammensetzungen wie 96:4 und 90:10 erprobt, um eine optimale Auflösung zu bekommen. Die Fließgeschwindigkeit wurde von 0,4 ml/min bis 1,0 ml/min schrittweise erhöht und die entsprechende Trennleistung und die Analysendauer verglichen.

HPLC:	LC-9A Shimadzu Liquid Chromatograph
	DGU-4A Shimadzu degasser
Detektor:	Knauer variable wavelength Monitor
Integrator:	Shimadzu C-R6A chromatopac
Injektionsvolumen	20µl
Trennsäule	Zorbax-Sil normale Phase; 250 x 4,6 mm; Filmdicke 5µm
Mobile Phase	Isooktan / Ethylacetat (90:10)
Fließgeschwindigkeit	1,0 ml/min
Druck	70mbar
Detektion	UV, 295 nm

IV.4.3 Sesamoldimere und Stoffe mit chinoider Struktur

IV.4.3.1 Inkubationsbedingung und Charakterisierung

100 mg Sesamolkristalle wurden in 2 ml Paraffinöl bei 200°C für 10 min, 30 min, 60 min und 120 min erhitzt. Die von gelb bis braun gefärbten Proben wurden jeweils mit 5 ml Ethanol dreimal ausgeschüttelt und die Ethanolfraktionen für die weitere Untersuchungen zur Charakterisierung eingesetzt.

Ultraviolett-Spektroskopie

Gerät Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-260

Jede Fraktion wurde im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 600 nm gemessen und somit ihre Extinktionsmaxima wurden bestimmt. Dabei wurde die Veränderung der Extinktionsmaxima betrachtet. Die Extinktionen jeweiliger Ethanolfraktionen wurden bei 540 nm verglichen.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

HPLC:	LC-9A Shimadzu Liquid Chromatograph DGU-4A Shimadzu degasser
Detektor:	Knauer variable wavelength Monitor
Integrator:	Shimadzu C-R6A chromatopac
Injektionsvolumen	20 µl
Trennsäule	Zorbax-Sil normale Phase; 250 x 4,6 mm; Filmdicke 5 µm
Mobile Phase	Isooktan / Ethylacetat (90:10)
Druck	70 mbar
Detektion	UV, 300 nm

Bei den inkubierten Sesamolprodukten wurde mittels HPLC die Anwesenheit von Sesamol und weiterer Verbindungen bestimmt.

Auf dem HPLC-Chromatogramm (s. Abb.IV-7) kamen 3 Verbindungen vor. Ihre Retentionszeiten betragen 11,425; 26,617; 31,415. Der Peak mit der Retentionszeit 11,425 wurde über Standards als Sesamol identifiziert. Um zwei unbekannte Verbindungen strukturell näher zu charakterisieren, wurden LC/MS und LC/MS/MS-Messungen durchgeführt.

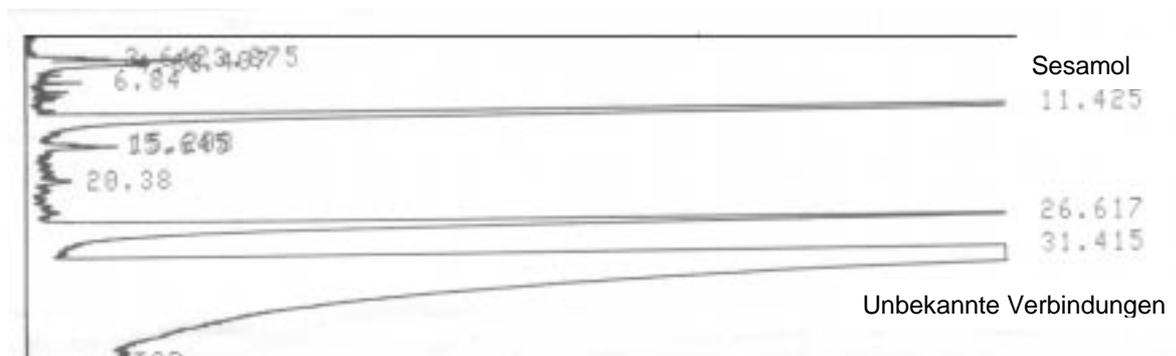


Abb.IV-7: Trennung der thermischen Abbauprodukten von Sesamol

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie / Massenspektrometrie (LC/MS) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie / Tandem-Massenspektrometrie (LC/MS/MS)

LC/MS/MS:	HP 1090A Liquidchromatography PE+-Sciex: AP/2000 LC/MS/MS System
Trennsäule	RP-18
Mobile Phase	Methanol / Wasser (99:1 bzw. 80:20) Modifier mit NH ₄ -Acetat
Fließgeschwindigkeit	300 µl/min bzw. 600 µl/min
Injektionsvolumen	20 µl
Messzeit	25 min bzw. 10 min
Scan-Range	50-300 mass bzw. 220-300 mass
Scanzeit	0,1 amu 500 msec

IV.4.3.2 Ranzimat-Messungen

Um die antioxidativen Aktivitäten von Inkubationsprodukten zu bestimmen, wurden die Paraffinöle direkt oder aufbereitet mittels Zusatzversuch am Ranzimaten gemessen. 100 mg Paraffinöl wurden mit 20 ml Ethanol ausgeschüttelt, 0,7 ml (entspricht 3,5 mg Sesamol) davon getrocknet und dann in 3,5 g kommerziell ungeröstetem Sesamöl gelöst. Davon wurden 3 g zur Ranzimat-messung eingesetzt. Somit wurde jeweils ein 1-%iger Zusatzversuch unter den gleichen Bedingungen nach IV.4.4 Bestimmung der antioxidativen Wirkung am Ranzimaten durchgeführt.

IV.4.4 Braunstoffe des gerösteten Sesams

Um die Wirkung von Braunstoffen auf die antioxidative Stabilität der Öle zu überprüfen, wurden Braunstoffe aus geröstetem Sesam isoliert und ihre chemische Charakteristik und ihre antioxidative Wirksamkeit untersucht.

IV.4.4.1 Isolierung und Charakterisierung der Braunstoffe

Die Isolierung von Braunstoffen erfolgte aus einem heißen Wasserauszug nach Filtration über einen Büchnertrichter, dann mittels Ultrafiltration mit der nominellen Ausschlussgrenze von $> 1,000$ Da aus dem wässrigen Auszug vom bei 200°C gerösteten Sesampressrückstand. Die gefriergetrockneten Braunstoffe wurden mit der nominellen Ausschlussgrenze von > 5000 Da, $>10,000$ Da und $>100,000$ Da weiter fraktioniert. Mit den vier isolierten Fraktionen wurden Molekulargewichtsverteilung und Farbverdünnungsfaktor bestimmt.

Molekulargewichtsverteilung

<u>Ultrafiltration:</u>	Dynamisch
Gerät	Magnetrührzelle: Amicon 8200
Membran	Diaflo Ultrafilter YM2; YM5; YM10; 10YM10 (Ausschlussgrenze: 1000; 5000; 10,000; 100,000 Da)
Druck	3 bar
Temperatur	40°C

Die braune Lösung wurde über den entsprechenden Membranfilter laufen gelassen, am Ende der Filtration kurz auf 20ml aufkonzentriert und im Gefriertrockner getrocknet.

Farbverdünnungsfaktoren

Die nach Molekulargewicht fraktionierten Braunstoffe wurden jeweils in Zweierpotenzen schrittweise verdünnt, bis die Farbe visuell nicht mehr sichtbar war. Der Verdünnungsfaktor der jeweiligen Fraktion wurde festgehalten.

Zur Charakterisierung der Sesambraunstoffe wurden folgende weitere Untersuchungen durchgeführt:

Tab.IV-1: Fraktion der Braunstoffe

Fraktion (Da)	Molekulargewichtsverteilung (%)	Farbverdünnungsfaktor
1000 < x < 5000	69,4	2048
5000 < x < 10,000	10,5	1024
10,000 < x < 100,000	15,2	512
100,000 < x	4,9	32

Elementar-Zusammensetzung

Die Elementaranalyse wurde als Mikroanalyse durchgeführt. Es wurden die prozentualen Gehalte der Elemente C, H, N und O in Doppelversuchen ermittelt. Der Sauerstoff-Gehalt wurde aus der Differenz zu 100% errechnet. Zur Untersuchung wurden jeweils ca. 2mg der gefriergetrockneten Braunstoffe verwendet.

Tab.IV-2: Elementar-Zusammensetzung der Braunstoffe

Fraktion Der Braunstoffe (Da)	Elemente (%)			
	C	H	N	O
>1,000	41,76	5,04	12,36	40,84
>5,000	39,64	5,81	5,62	48,93
>10,000	38,82	5,80	4,02	51,36

Zuckerbestimmung mittels HPTLC

Nach Kroh (1995) wurden die gebundenen Zucker und ihre Quantität in den Braunstoffen bestimmt. Die Zuckerbestimmung erfolgte nach milder Säure-Hydrolyse der Braustoffe mittels HPTLC.

20mg von jeder Fraktion wurde mit 1 ml 1N HCl eine Stunde bei 105°C in einer 10ml-Ampulle hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurde 1 ml Wasser zugegeben, gemischt und filtriert. Das Filtrat wurde zur Messung am AMD-HPTLC verwendet.

Gerät CAMAG AMD-HPTLC-System

Messbedingung

Adsorbens HPTLC-Platten-Kieselgel 60 (Merck)
Fließmittel Chloroform / Methanol / Wasser : 60 / 30 / 6
Entwicklung Isokratisch, zweifach, zweimal 40 min
Standardlösung 0,01% Zuckerlösung
Arabinose, Galaktose, Glucose, Mannose, Rhamnose, Xylose
Galacturonsäure und Glucuronsäure
Detektion Derivatisierung
mit Anilin-Diphenylamin-Phosphorsäure-Reagenz
Auswertung densitometrisch bei 385 nm mittels CAMAG-TLC-Scanner
und CATS-Software

Tab.IV-3: Zusammensetzung der Zucker in Hydrolysaten von Braunstoffen

Art der Zucker (%)	Fraktion (Da)		
	> 1,000	> 5,000	> 10,000
Mannose	12,73	33,24	44,40
Glucose*	0,39	-	0,02
Arabinose	2,93	4,09	4,05
Galaktose	1,89	2,28	2,73
Xylose	1,01	2,10	2,31
Rhamnose	0,52	0,97	1,07
Galacturonsäure	0,92	0,86	0,59

* Glucose war durch die hohe Konzentration von Mannose überdeckt und wurde daher mittels Glucometer bestimmt.

Ultraviolett-Spektroskopie

Gerät Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-260

Die jeweilige Fraktion wurde im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 400 nm gemessen. Ihre Extinktionsmaxima wurden bestimmt.

IV.4.4.2 Standardmelanoidine

Der Zusatzversuch am Rancimat zeigte keine deutlich antioxidative Wirkung der Braunstoffe von geröstetem Sesam im Öl. Die aus dem Sesam isolierte braune Fraktion enthielt neben Braunstoffen weitere Inhaltsstoffe, welche selbst unterschiedlich oxidierend bzw. reduzierend wirken können. Somit war es notwendig, repräsentative Braunstoffe zur Messung am Ranzimaten heranzuziehen.

Diese Standardmelanoidine wurden vom AK Prof. Kroh zur Verfügung gestellt. Sie waren im Trockenschrank bei 170 °C für 20 min im offenen System mit Zucker und Aminosäure unter äquivalenter Molmasse hergestellt worden. Teilweise wurden sie einer Dialyse mit einer Ausschlussgrenze von 100,000 Da für ca. 11 Std unterzogen, bis kein Zucker mehr

nachweisbar war. Die dialysierten bzw. undialysierten Standardmelanoidine aus Xylose/Glycin (Xyl/Gly), Xylose/Arginin (Xyl/Arg) und Arabinose/Glycin (Ara/Gly) und die Melanoidine aus Galaktose/Glycin (Gal/Gly) wurden nach Cämmerer & Kroh (1995) mit einem äquimolaren Verhältnis trocken bei 170°C hergestellt.

Um ihre antioxidative Wirkung näher aufzuklären, sollte das Ergebnis der Ranzimat-Messung unter Berücksichtigung von dem von Sauerstoff-Aufnahme, Radikalfänger-Eigenschaft und Reduktionsvermögen der jeweiligen Melanoidine diskutiert werden.

Tab.IV-4: Analysendaten der Standardmelanoidine (Cämmerer 1999)

Standard-melanoidine	O ₂ -Aufnahme* (%)	DPPH ** (%)	Fe ^{2+/3+} *** Phenanthrolin-Faktor
Xyl/Arg/undial	91	94	1,4
Xyl/Arg/dial		45	0,79
Xyl/Gly/undial	34	58	1,3
Xyl/Gly/dial		6	0,83
Ara/Gly/undial	36	54	0,50

(undial: undialysiert; dial: dialysiert)

*O₂-Aufnahme:

Jeweils 1%ige Melanoidin-Lösung bei PH5 wurde mit O₂ gesättigt und der Sauerstoffverbrauch über 3 Stunden als Kurven gezeichnet. Die O₂-gesättigte Lösung wurde als 100% angenommen und der O₂-Verbrauch wurde bezogen auf 100% berechnet.

**DPPH(2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl):

Die violette Reaktionslösung wurde bei 520 nm mit einer Extinktion von ca. 2 als 100% vorbereitet. Nach der Zugabe einer definierten Menge von Melanoidin wurde die Lösung für 30 min geschüttelt, dann die Extinktion gemessen, um die Radikal-Aufnahme abzuschätzen.

***Phenanthrolin:

Durch die reduzierende Kraft von Melanoidinen wird Fe³⁺ zu Fe²⁺ reduziert, daraus bildet sich mit Phenanthrolin ein Farbkomplex, der bei 505 nm gemessen werden kann.

IV.4.4 Bestimmung der antioxidativen Wirkung am Ranzimaten

Am Ranzimaten werden die zu untersuchenden Fette/Öle kontrollierten Reaktionsbedingungen einer künstlichen Alterung unterworfen, um eine Aussage über die Oxidationsstabilität bzw. die Haltbarkeit des Fettes machen zu können.

Durch eine derartige dynamische Methode bzw. Swift-Test durch Erhöhung der Temperatur, des Sauerstoffdrucks oder durch Zugabe katalytisch beschleunigender Agentien (Pardun 1976) wird die Zeit bis zum Auftreten der Verderbenheits-

Erscheinungen von Monaten oder Wochen auf Tage oder Stunden reduziert. Als sehr nützlich hat sich die Bestimmung der Induktionsperiode bei bestimmter Temperatur erwiesen.

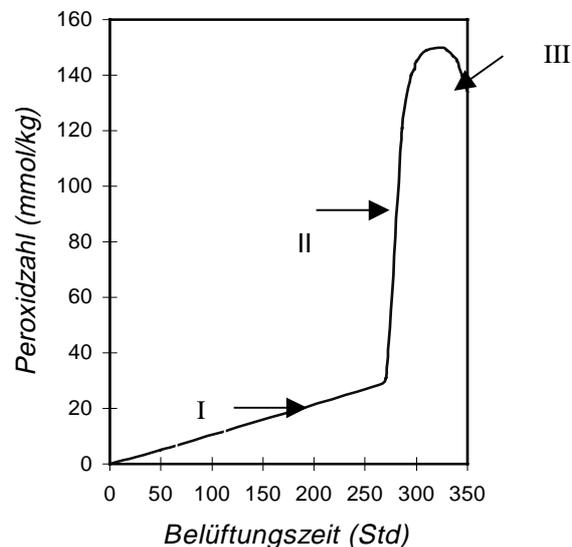


Abb.IV-8: Oxidationskurve von gehärtetem Sojaöl bei 98°C (Pardun 1976)

Wie Abbildung IV-8 veranschaulicht, verläuft die dreistufige Autoxidation von Fetten auch bei erhöhter Temperatur in Stufe I über einen relativ langen Zeitraum ziemlich langsam. Im Verlauf dieses Oxidationsabschnittes, der sogenannten *Induktionsperiode*, werden die natürlichen Antioxidantien allmählich durch Oxidation unwirksam gemacht. Es entstehen Hydroperoxide, die gegen Ende dieser Periode unter Bildung unangenehm schmeckender Abbauprodukte und katalytisch wirkender Verbindungen zerfallen. In Stufe II wird der Oxidationsprozess autokatalytisch erheblich beschleunigt; neben den Hydroperoxiden entstehen Peroxide anderer Struktur, Aldehyde, Ketone, Säuren und viele andere überaus reaktionsfreudige Verbindungen. In Stufe III ist die Konzentration der reaktiven Gruppen so groß geworden, dass Polymerisationsreaktionen überwiegen, die zu einer erheblichen Viskositätszunahme und schließlich zur Verharzung der Fette führen.

Die durch die Länge der Induktionsperiode ausgedrückte Oxidationsstabilität steht in enger Korrelation zur Haltbarkeit eines Öls, bis die ersten Anzeichen von Ranzigkeit wahrgenommen werden (Pardun 1976). Pardun & Kroll (1972) benutzten zuerst das Auftreten niedermolekularer, flüchtiger Säuren zur elektrometrischen Registrierung des Oxidationsverlaufs in der Aktivsauerstoff-Methode. Schon sehr geringe Mengen von

Ameisensäure bzw. Essigsäure und Propionsäure genügen, um einen der Konzentration nahezu proportionalen Anstieg der Klemmenspannung herbeizuführen. Sehr gut bewährt als Detektor hat sich eine konduktometrische Messzelle, bestehend aus zwei Platinblechen, welche an ein Konduktometer angeschlossen wurde. Mittels Schreiber lässt sich die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit registrieren (Hadorn & Zürcher 1974). In Abb.IV-9 wurde die Apparatur schematisch dargestellt.

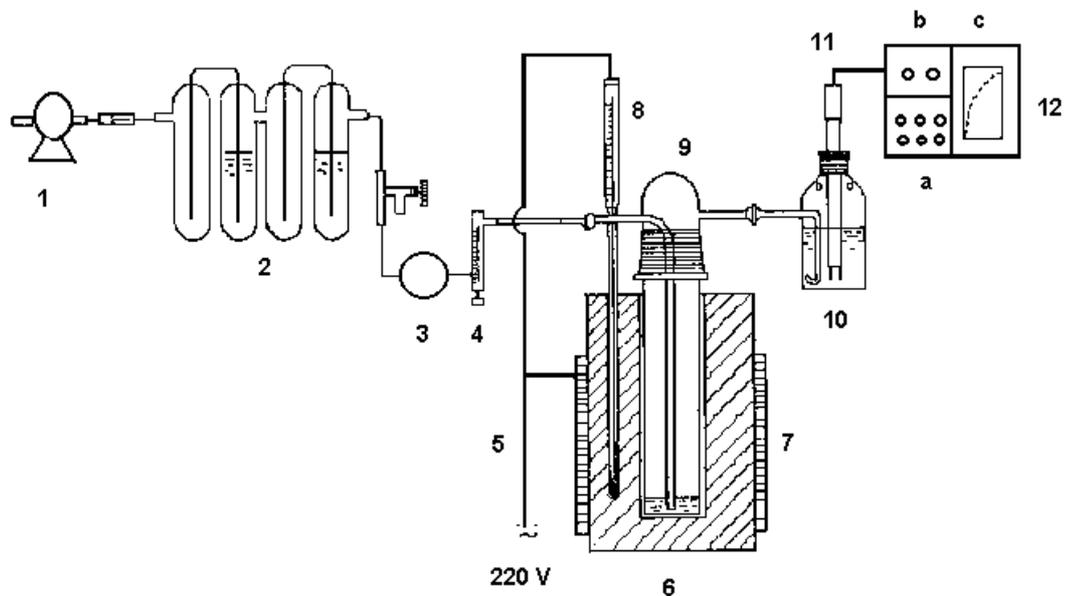


Abb.IV-9: Schematische Darstellung eines Ranzimatens (Hadorn & Zürcher 1974)

1. Membranpumpe mit Filter 2. Waschflaschen mit 20% Schwefelsäure und 20% KOH- + 1% KMnO_4 -Lösung 3. Druckausgleichsgefäß mit 6 Anschlüssen für 6 Reaktionsgefäße 4. Luftströmungsmesser 5. Stromanschluss 6. Aluminiumblock mit 6 Bohrungen für Messzellen 7. Heizbandage 8. Kontaktthermometer 9. Reaktionsgefäße mit Gaseinleitungsrohr und 2 Kugelschliffanschlüssen 10. Steilbrustflasche als Messzelle mit Gaseinleitungsrohr 11. Doppelplatinblech-Elektrode für konduktometrische Messung 12. Mess- und Registriereinheit: a) Messzellenumschalter, Messzellen-Eichpotentiometer b) Konduktometer c) Farbenpunktschreiber

Der Ranzimat besteht aus einem Öl-Heizbad, in das die zu messenden Proben in etwa 100 cm^3 großen Reaktionsgefäßen eintauchen, sowie aus der Messeinheit aus Messgefäßen und Doppel-Pt-Elektroden mit Registriereinheit. Da das Prinzip der Messung in der Bestimmung von Oxidationsprodukten besteht, werden die Reaktionsgefäße zur Messung verschlossen, Sauerstoff in die Fettproben eingeleitet und die Reaktionsprodukte in mit Wasser gefüllte Vorlagen geleitet, wo die quantitative Bestimmung konduktometrisch erfolgt. Dabei werden die flüchtigen Degradationsprodukte von Hydroperoxiden sowie Alkohole, Carbonylverbindungen und Carbonsäuren durch Änderung der elektrischen Leitfähigkeit registriert (Pardun 1976).

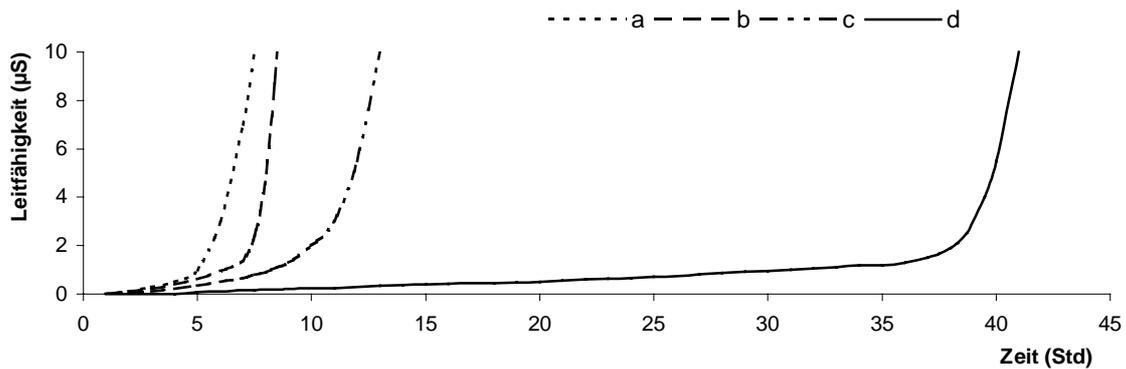


Abb.IV-10: Induktionskurve der Sesamöle am Ranzimat

- a) kommerziell ungeröstetes Sesamöl b) kommerziell geröstetes Sesamöl
 c) Sesamöl aus der 180°C-Röstung d) Sesamöl aus der 200°C-Röstung

Die Ermittlung der Induktionszeiten erfolgt mit einer Tangentenkonstruktion am Punkt stärkster Krümmung der Kurve. Diese Zeit heißt *Induktionszeit* und ist die Kerngröße für die Oxidationsstabilität der untersuchten Öle, ermittelt unter den vorgelegten Temperatur- und Luftdurchsatzbedingungen. Dabei ist die Temperatur der entscheidende Faktor. Nach Zürcher & Hadorn (1979) wurde bei einer Erhöhung um 10°C ein Temperaturkoeffizient von 2,2 ermittelt, d.h. die Autoxidation der Öle läuft bei Erhöhung der Temperatur um 10°C mit 2,2-fach größerer Geschwindigkeit ab. Die Luftströmungsgeschwindigkeit ist praktisch ohne Einfluss auf die Induktionszeit, hat aber einen wesentlichen Einfluss auf die Kurvenform (Hadorn & Zürcher 1974).

Zur Optimierung der Messbedingungen wurde der Versuch bei 100°C, 110°C bzw. 120°C mit Luftdurchsatz von 18 l Luft/Std bzw. 20 l Luft/Std variiert durchgeführt. Die Messung bei 100°C wies in der Praxis nachteilig sehr lange Induktionszeiten (z.B. länger als 50 Std bei dem aus der 200°C-Röstung gewonnenen Sesamöl) auf. Dagegen war die Induktionszeit bei 120°C zu kurz, um den Wendepunkt der Kurve abzulesen. Somit wurde als Versuchsbedingung 110°C mit 18 l Luft/Std festgelegt.

Die Öle wurden mit bzw. ohne Zusatz eingesetzt, jeweils 3 mal die Induktionszeit gemessen und der Mittelwert ermittelt. Als Standards wurden das kommerziell ungeröstete Sesamöl bzw. ein kommerzielles Sonnenblumenöl verwendet und daraus ein relativer Induktionsfaktor ermittelt, um Analysenfehler zu vermindern.

$$\text{Rel. Induktionsfaktor} = \frac{\text{Induktionszeit der zu untersuchenden Probe}}{\text{Induktionszeit des kommerziell ungerösteten Sesamöls bzw. des kommerziellen Sonnenblumenöls}}$$

Die ermittelte Reproduzierbarkeit der Induktionszeit beträgt ± 15 min und entspricht einem Induktionsfaktor von 0,07.

Um die Veränderung der Antioxidantien während der Alterung des Öls zu bestimmen, wurde das bei 200°C hergestellte Sesamöl unter der Ranzimat-Bedingung für 36 Stunden gelagert. Von den nach bestimmten Lagerzeiten entnommenen Ölproben wurde mittels HPLC der Gehalt an γ -Tocopherol und Sesamantioxidantien wie Sesamol, Sesamolin und Sesamin bestimmt.

V ERGEBNISSE UND IHRE DISKUSSION

V.1 Flüchtige Aromastoffe des Sesamöls

V.1.1 Sensorische Eigenschaften von Sesamöl

Mittels zweier sensorischer Untersuchungsmethoden (Dreieckstest und Aromaprofilanalyse) wurde der Aromaunterschied zwischen Sesamsaat und Sesamöl bei gleicher Rösttemperatur begutachtet. Demnach stellte sich dar, dass kein signifikanter geruchlicher Unterschied zwischen Sesamsaat und Sesamöl vorhanden war. Dieses Ergebnis ist im Anhang (s. Kapitel VIII) dokumentiert und in Abb.V-1 durch ein Netzdiagramm dargestellt.

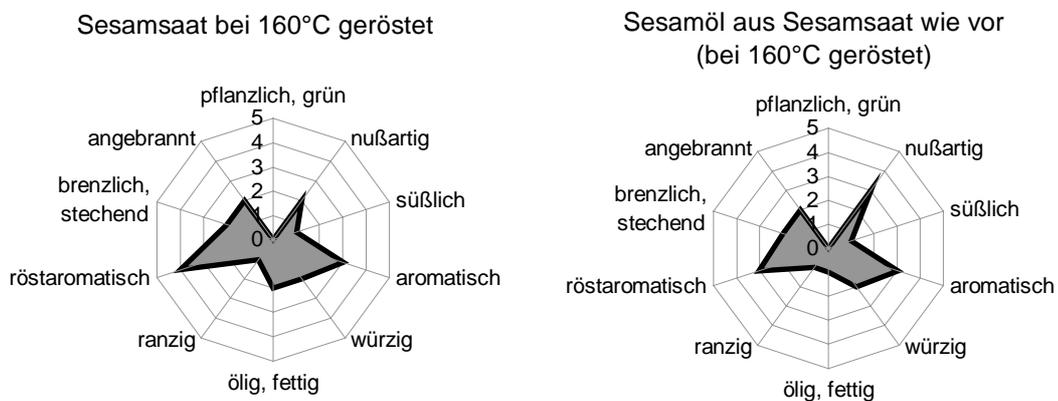


Abb.V-1: Aromaprofil von Sesamsaat und Sesamöl bei gleicher Rösttemperatur

Um einen solchen sensorisch geringen bzw. nicht signifikanten Unterschied zu belegen, wäre eine sehr genaue, absolute Quantifizierung der Aromastoffe notwendig. Da in diesem Fall zuerst die wichtigsten Aromastoffe, die den sensorisch signifikanten Aromaunterschied bewirken, quantitativ bestimmt werden müssen, andererseits schon eine relative Quantifizierung der Aromastoffe ausreichend war, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine absolute Quantifizierung verzichtet. Der Befund gleicher Aromaeigenschaften zwischen Sesamsaat und dem zugehörigen Öl bedeutet nämlich nichts anderes, als dass die prägenden Aromastoffe im Öl gelöst sind. Somit wurde die Unterschiedsanalyse zwischen Sesamsaat und Sesamöl nicht näher gewichtet und die Arbeit auf den Aromaunterschied der aus verschiedenen gerösteten Sesamsaaten gewonnenen Sesamöle konzentriert.

V.1.1.1 Beliebtheitstest

Aus den zusätzlichen Angaben der Dreieckstests ergab sich, dass das Öl aus der 180°C-Röstung als stark geröstet, verbrannt, fischig und brenzlich bezeichnet wurde und besonders das bei 200°C gewonnene Öl als ungenießbar empfunden wurde. Demgegenüber haben die meisten Prüfer die aus der 160°C-Röstung stammenden Öle als angenehm geröstet angegeben. Das bei 140°C gewonnene Öl enthielt zwar wie das ungeröstete Sesamöl eine nussartige Geruchsnote, die aber von der Aromastärke her eindeutig unterscheidbar war, allerdings nur als leicht geröstet bewertet wurde. Das Röstaroma entsteht im Sesam also erst bei Temperaturen oberhalb von 140°C.

Daneben wurde bei der Durchführung der Dreieckstests von Sesamölen die Tendenz beobachtet, dass die Geruchsnote „schwach geröstet“ besonders von europäischen Prüfern bevorzugt wurde, während asiatische Prüfer starke Röstnoten bevorzugten. Daher wurde der Beliebtheitstest mit zwei streng getrennten Gruppen ausschließlich aus Asiaten bzw. aus Europäern durchgeführt.

Aus der Prüferzahl jeweils von 30 Personen konnte man die Ergebnisse der Sinnesprüfungen als statistisch abgesichert auffassen.

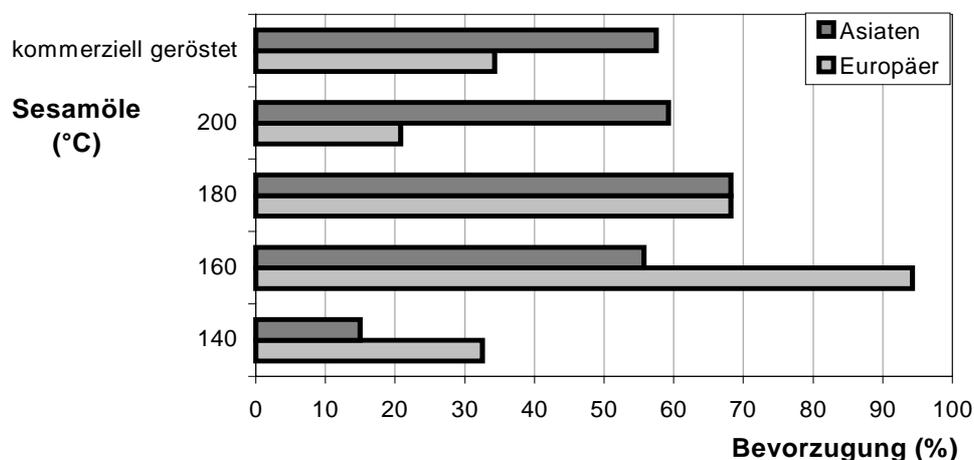


Abb.V-2: Beliebtheitstest

Wie man aus Abb.V-2 leicht erkennen kann, reagierten beide Gruppen bezüglich der Sesamöle eindeutig abweichend. Von den Europäern wurde das auf 160°C geröstete Sesamöl stark bevorzugt und das Öl nach 200°C-Röstung als am unbeliebtesten beurteilt. Besonders die Abneigung zu den stark gerösteten Ölen war eindeutig stärker als bei Asiaten. Die Europäer bevorzugten dagegen leicht geröstete Sesamöle, d.h. das Sesamaroma des Öls wurde dem leicht gerösteten Sesamaroma aus dem Backvorgang gleich gestellt, während das stark geröstete Sesamaroma, das in Asien üblich und für die Sesamöl-Herstellung relevant ist, eher als unangenehm aufgenommen wurde. Dagegen

war bei Asiaten die Tendenz zur Bevorzugung von stark gerösteten Sesamölen zu erkennen. Das bei 180°C gewonnene Sesamöl wurde als das beliebteste Öl beurteilt und an 2. Stelle mit einem kleinen Abstand das Öl aus der 200°C-Röstung, welches bei Europäern als das unbeliebteste beurteilt wurde. Demgegenüber war bei Asiaten das Öl aus leicht gerösteter Sesamsaat (140°C) am unbeliebtesten. Dem kommerziell gerösteten Sesamöl wurde von beiden Gruppen ein mittlerer Rang zugewiesen. Die prozentuale Aufteilung der Bevorzugung war bei Asiaten eher gleichmäßiger als bei Europäern. Dies Ergebnis zeigt, dass bei Asiaten aus der gewohnten Verwendung des Sesamöls eine individuelle Bevorzugung schon ausgebildet war. Dagegen waren Europäer an das leicht nussige Sesamaroma gewöhnt und demnach wurde das leicht röstige Sesamöl bevorzugt. Somit lässt sich feststellen, dass die Tendenz aus der Gewohnheit bei den zwei Verbrauchergruppen unter den subjektiven Beweggründen eine große Rolle spielte.

V.1.1.2 Aromaprofilanalyse

Wie man aus Abb.V-3 erkennen kann, wurde durch Erstellung von Aromaprofilen jeweiliger Sesamölproben der Unterschied einzelner Geruchsnoten, die für das Aroma des Sesamöls wichtig sind, anschaulich gemacht. Daraus konnten die Geruchsnote und ihre Stärke, die besonders für den Gesamteindruck wichtig ist, vermittelt werden.

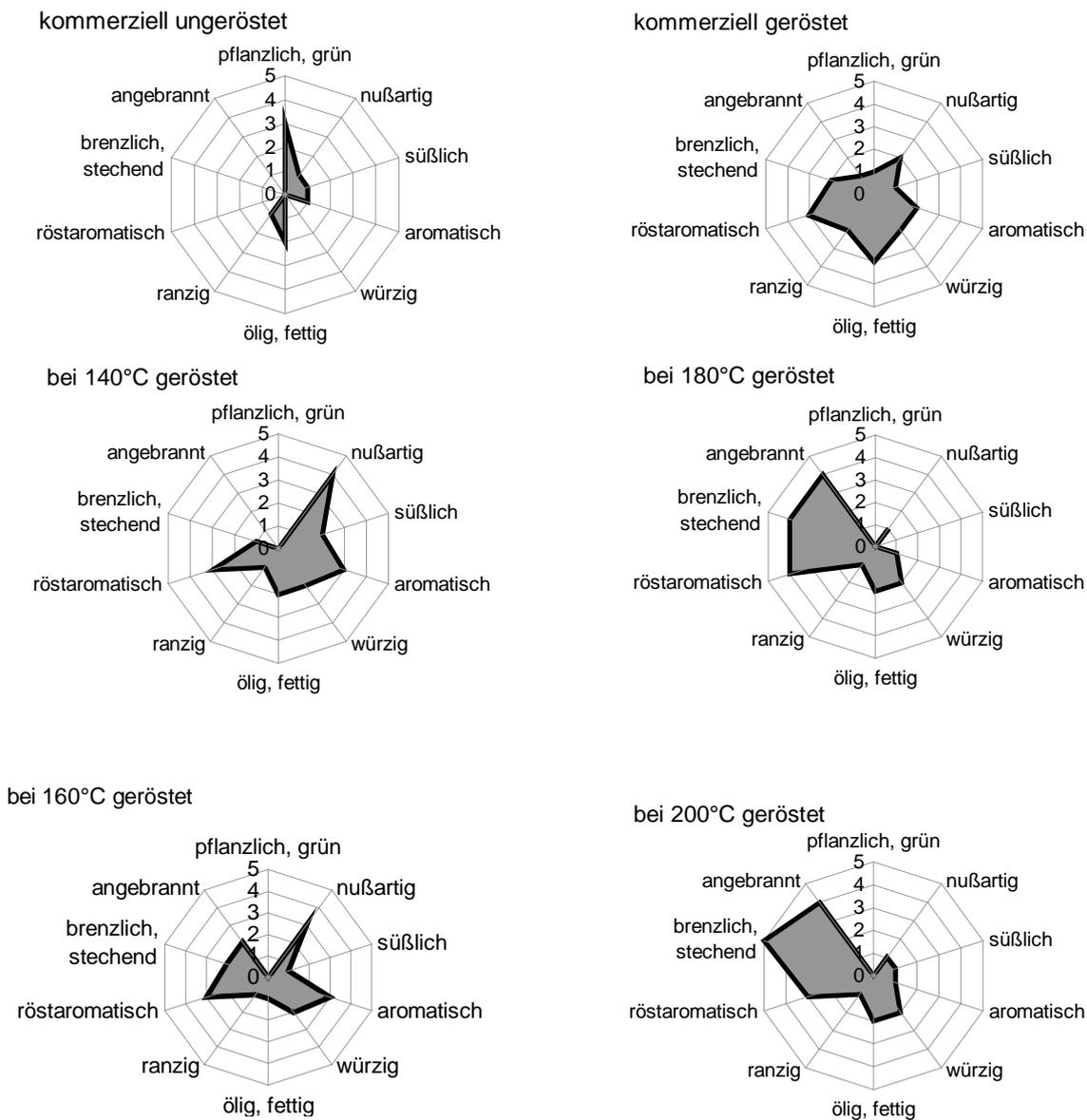


Abb.V-3: Aromaprofile von Sesamölen unterschiedlicher Röstung

Das kommerziell ungeröstete Sesamöl wies pflanzlich grüne, leicht süßliche und ölige Noten auf und besaß insgesamt ein sehr leichtes Aroma. Dagegen roch das kommerziell geröstete Sesamöl leicht nussartig, würzig, ölig, ranzig, röstaromatisch und leicht brenzlich stechend. Die genannten Geruchsnoten waren intensiver, wobei die pflanzlich grüne Note von ihnen überdeckt wurde und fast verschwunden war.

Bei den selbst gewonnenen Sesamölen waren die nussartige und aromatische Note mit zunehmender Rösttemperatur stark zurückgegangen. Stattdessen wurden dann die Öle als röstaromatischer, brenzlich stechender und angebrannter beschrieben. Besonders bei Steigerung der Rösttemperaturen von 160°C auf 180°C war dieser Unterschied stark zu beobachten, wobei die röstaromatischen, brenzlich stechenden und angebrannten Noten auffällig in den Vordergrund gedrungen waren. Die brenzlich stechende Geruchsnote wurde bei dem Sesamöl aus der 200°C-Röstung sehr stark gerochen, wodurch die angenehm röstaromatische Note überdeckt wurde und das Öl eher als unangenehm aufgenommen wurde. Gegenüber dem kommerziell gerösteten Sesamöl rochen die selbst hergestellten Öle weniger ölig und ranzig, wodurch sie von dem kommerziell erworbenen Sesamöl gut unterscheidbar waren. Aber auch mittels der vom Röstgrad abhängigen Geruchsnoten sowie den röstaromatischen, brenzlich stechenden und angebrannten Noten konnten sie unterschieden werden.

Das Aromaprofil der Sesamöle wurde zur Interpretation der Ergebnisse der chemischen Analyse von Aromastoffen herangezogen und über ihre Korrelation diskutiert (s. Kapitel V.1.3).

V.1.2 Flüchtige Verbindungen von Sesamöl

Folgende Öle wurden auf ihre flüchtigen Verbindungen untersucht:

1. Ein kommerziell erhältliches Bio-Sesamöl, das aus nicht gerösteter Saat gewonnen worden und daher kaum gefärbt war.
2. Ein kommerziell erhältliches, aber geröstetes Sesamöl von dunkelbrauner Farbe
3. Verschiedene Sesamölproben, die im Laboratorium durch Pressung aus einer Probeölsaart gewonnen worden waren, nachdem die Ölsaart für eine halbe Stunde
 - a. auf 140°C
 - b. auf 160°C
 - c. auf 180°C
 - d. auf 200°C in einem Probenröster erhitzt worden war.

Im Anhang (Tab.VIII-6) sind die flüchtigen Verbindungen, die mittels SDE aus den verschiedenen Ölproben isoliert und mittels GC getrennt wurden, aufgelistet. Die Verbindungen wurden mittels GC/MS getrennt und soweit identifiziert.

Kohlenwasserstoffstandards wurden für die Berechnung der Kovat's Indices zusätzlich den Extrakten zugefügt. Wenn möglich wurden die Ergebnisse durch Einspritzen von Standardsubstanzen abgesichert. Die Massenspektren der identifizierten Verbindungen sowie die Angaben, ob die Strukturen durch Standardsubstanzen oder Literaturwerte abgesichert wurden, befinden sich im Anhang (s. Kapitel VIII.2.5).

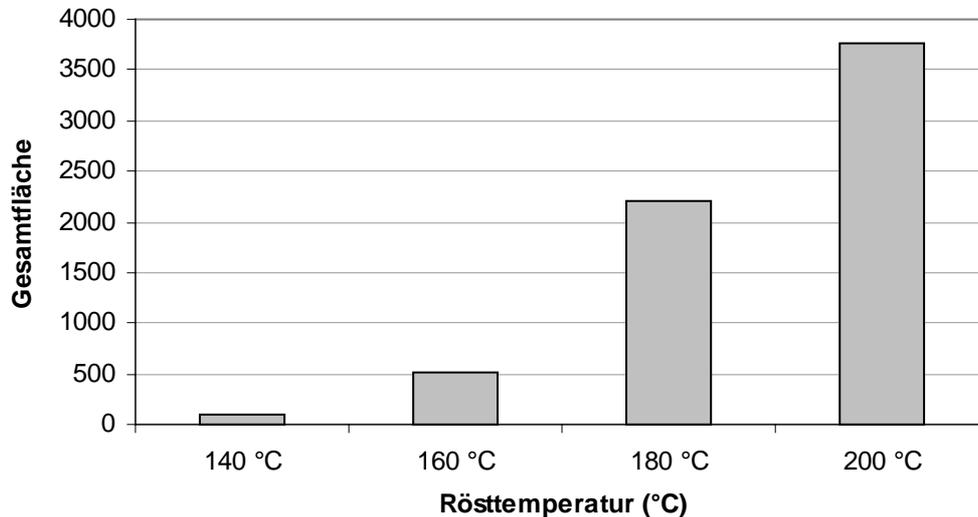


Abb.V-4: Vergleich der Gesamtflächen aller identifizierten Verbindungen, bezogen auf die Rösttemperatur*

* Die Gesamtflächen im Totalionenstromchromatogramm wurden zur jeweiligen Fläche des Internen Standards in ein Verhältnis gesetzt.

In Abb.V-4 wurde eine Quantifizierung versucht. Natürlich müssen Mengenangaben bei flüchtigen Verbindungen aus Naturstoffen mit Vorsicht betrachtet werden. Deshalb wurde mit Hilfe eines internen Standards (verwendet wurde 4-Ethylpyridin, das in Sesamöl nicht vorkommt) lediglich sichergestellt, dass die in den Gaschromatographen eingespritzte Menge an Extrakt stets konstant war. Die Abweichungen betragen $\pm 6,4\%$. Zu einer vergleichbaren Quantifizierung wurde, ausgehend von den Gesamtflächen im Totalionenstromchromatogramm, die relative prozentuale Konzentration der jeweiligen Verbindungen auf die Konzentration von 4-Ethylpyridin bezogen. Hier bedeutet die Zahl in der Abbildung V-4 die Prozentangabe der relativen Konzentration, bezogen auf die Konzentration des internen Standards.

Somit konnten die einzelnen, flüchtigen Verbindungen der sechs verschiedenen Sesamproben ohne die aufwendige absolute Quantifizierung untereinander verglichen werden. Diese Methode verleiht der ausgeführten Vergleichuntersuchung Objektivität und Zuverlässigkeit.

Durch Behandlung der Öle mittels SDE und gaschromatographische Trennung konnten mit Hilfe des angekoppelten Massenspektrometers 136 Verbindungen identifiziert

werden. Von ihnen wurden 90 Verbindungen durch Standardsubstanzen bestätigt. Weitere Verbindungen wurden durch Daten aus der Literatur und durch Vergleich mit Massenspektren einer Spektrenbibliothek zugeordnet.

Ein Blick auf die Abb.V-4 lässt erkennen, dass die quantitativen Werte zwischen den einzelnen Chargen deutlich differieren. Dabei treten diese Differenzen offensichtlich als Funktion der angewandten Rösttemperatur auf; z. B. wird deutlich, dass im Bioöl sowie der auf 140°C gerösteten Charge eine größere Anzahl der im 160°C- bzw. 180°C-Öl vorkommenden, flüchtigen Stoffe offensichtlich nicht vorkommt, wie verschiedene Untersuchungen gezeigt haben. Nach Baltés (1978) ist die Zusammensetzung der Röstaromen durchaus eine Funktion der angewandten Rösttemperatur. Dies macht sich natürlich grob sinnlich bemerkbar, indem die hoch gerösteten Proben mehr und mehr mit zunehmender Rösttemperatur die angenehm röstigen Noten verlieren und dafür brenzlich riechende Verbindungen erzeugen. Dies wird auch in den Aromaprofilen (s. Abb.V-3) deutlich. So nimmt die im 140°C-Öl kräftig ausgeprägte, nussartige Note im 160°C-Öl deutlich ab und ist im 180°C-Öl fast verschwunden. Dafür nehmen in dieser Reihe die röstaromatischen, brenzlich stechenden und angebrannten Geruchsnoten zu. Eine Erörterung der damit zusammenhängenden stofflichen Eigenschaften ist durchaus reizvoll und wird im Kapitel V.1.4 durchgeführt.

Die bei 160°C geröstete Charge besitzt nur wenige flüchtige Verbindungen zusätzlich zu der 140°C-Charge, während bei der 180°C-Charge zahlreiche Verbindungen neu erscheinen. Da ihre Konzentrationen in der 200°C-Charge deutlich ansteigen, kann geschlossen werden, dass die Mengen an flüchtigen Verbindungen auch in den untersuchten Ölen ganz offensichtlich als Funktion der Rösttemperatur aufzufassen sind. In Abb.V-4 wurde zwischen den Sesamölen aus verschiedener Röstung ein Vergleich der Gesamtflächen der identifizierten Verbindungen dargestellt. Die einfache Quantität der flüchtigen Verbindungen zeigt schon unter den Probeölen eine starke Abweichung. Das Öl aus der 200°C-Röstung besitzt ca. die 1,5-fache Quantität der flüchtigen Verbindungen der 180°C-Charge, das Siebenfache der 160°C-Charge und ca. das Fünfunddreißigfache der 140°C-Charge. Diese grobe Abschätzung wurde durch Vergleich unter den einzelnen Substanzgruppen erweitert, um so die wichtigsten Substanzgruppen zu bestimmen.

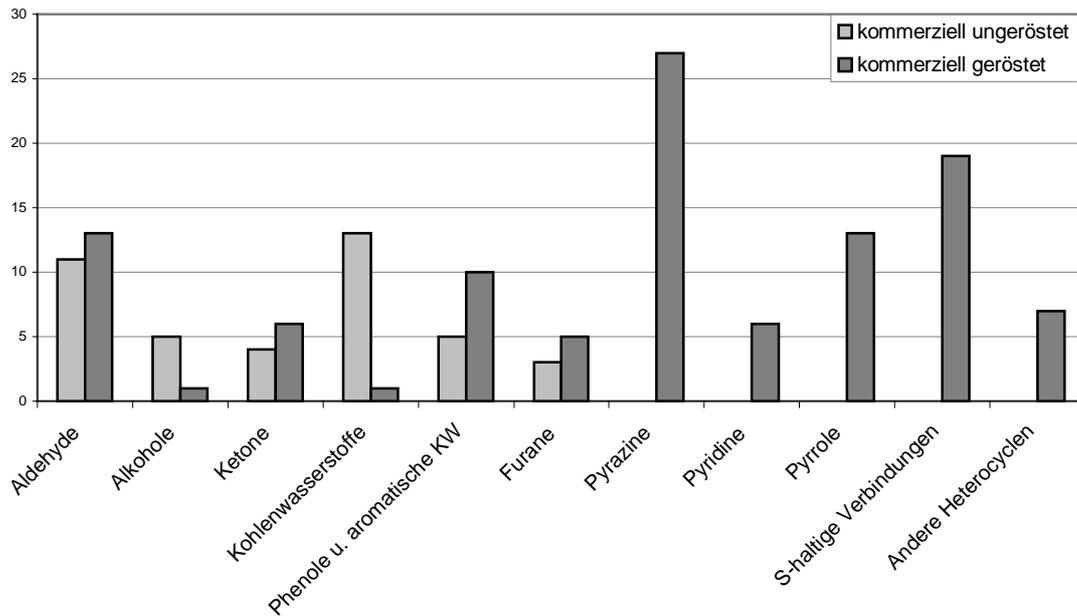


Abb.V-5: Anzahl der identifizierten Verbindungen aus zwei kommerzielle Sesamölen, aufgelistet nach Substanzgruppen

Die Verteilung der Substanzgruppen wurde in Abb.V-5 und V-6 mit den kommerziellen Sesamölen mit oder ohne Röstung verglichen. In der ungerösteten Probe eines kommerziellen Öls sind hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Phenole, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone enthalten. Dagegen enthält die kommerziell geröstete Probe eine Vielzahl an Pyrazinen, schwefelhaltigen Verbindungen, Pyridinen, Pyrrolen und anderen heterocyclischen Verbindungen.

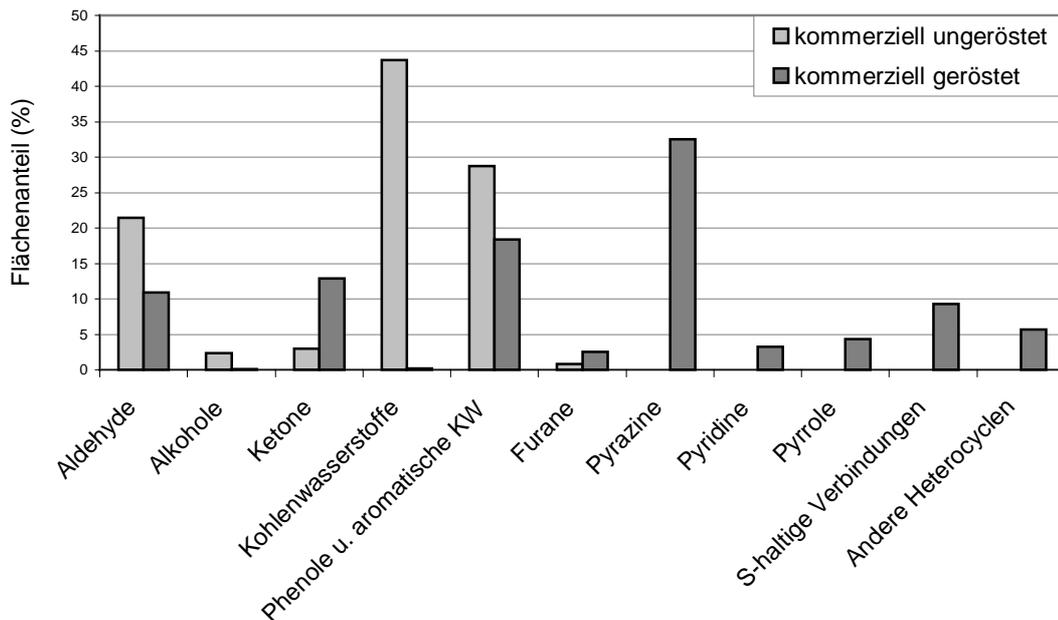


Abb.V-6: Flächenanteile der identifizierten Verbindungen aus zwei kommerziellen Sesamölen, aufgelistet nach Substanzgruppen

Der Vergleich der verschieden stark gerösteten Chargen untereinander zeigt den Einfluss der Röstbedingungen auf die Entstehung flüchtiger Verbindungen. (s. Abb.V-6 und V-8)

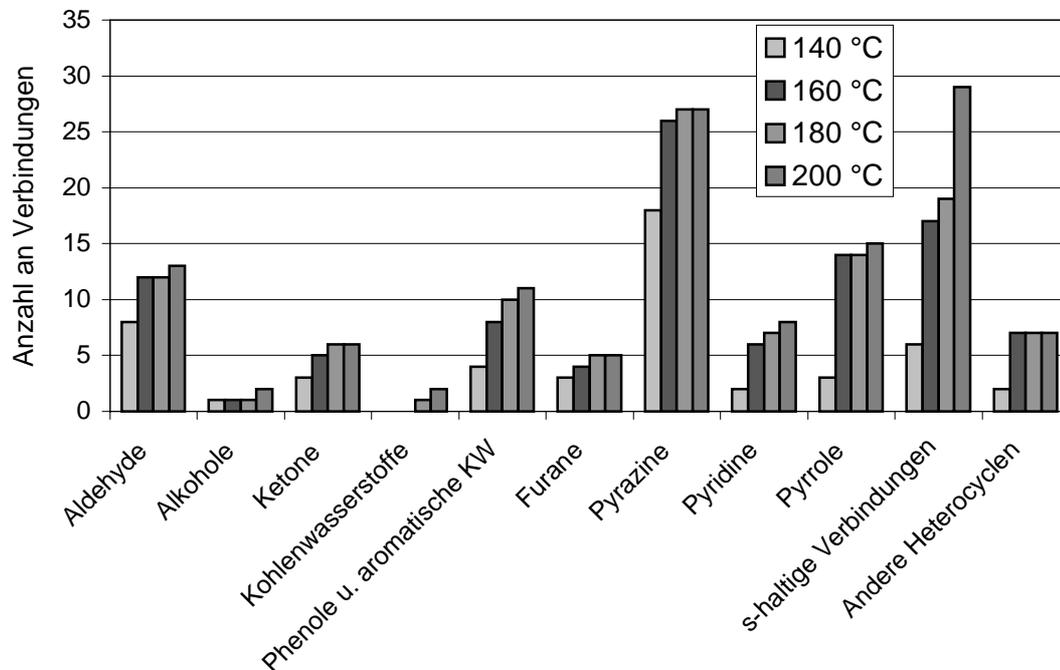


Abb.V-7: Anzahl der aus Sesamölen verschiedener Rösttemperaturen identifizierten Verbindungen, aufgelistet nach Substanzgruppen

Die Anzahl und Konzentrationen der Verbindungen sind mit steigender Rösttemperatur insgesamt stetig gestiegen. Besonders zu erwähnen sind die schwefelhaltigen Verbindungen, die sich zwischen 140°C und 200°C neu bilden sowie Pyrazine, Pyridine und Pyrrole, die zwischen 140°C und 160°C einen starken Anstieg ihrer Anzahl erkennen lassen. Aus den Flächenanteilen, bezogen auf die jeweilige Gesamtfläche, kann man schließen, dass die 140°C-Charge überwiegend aus Aldehyden, Pyrazinen und Furanen und die 160°C-Charge zu über 50% aus Pyrazinen besteht. Die Flächenanteile der Pyrazine gehen dann ab 160°C mit steigender Rösttemperatur zurück. Stattdessen nehmen die S-haltigen Verbindungen, Phenole und Pyridine mengenmäßig stark zu.

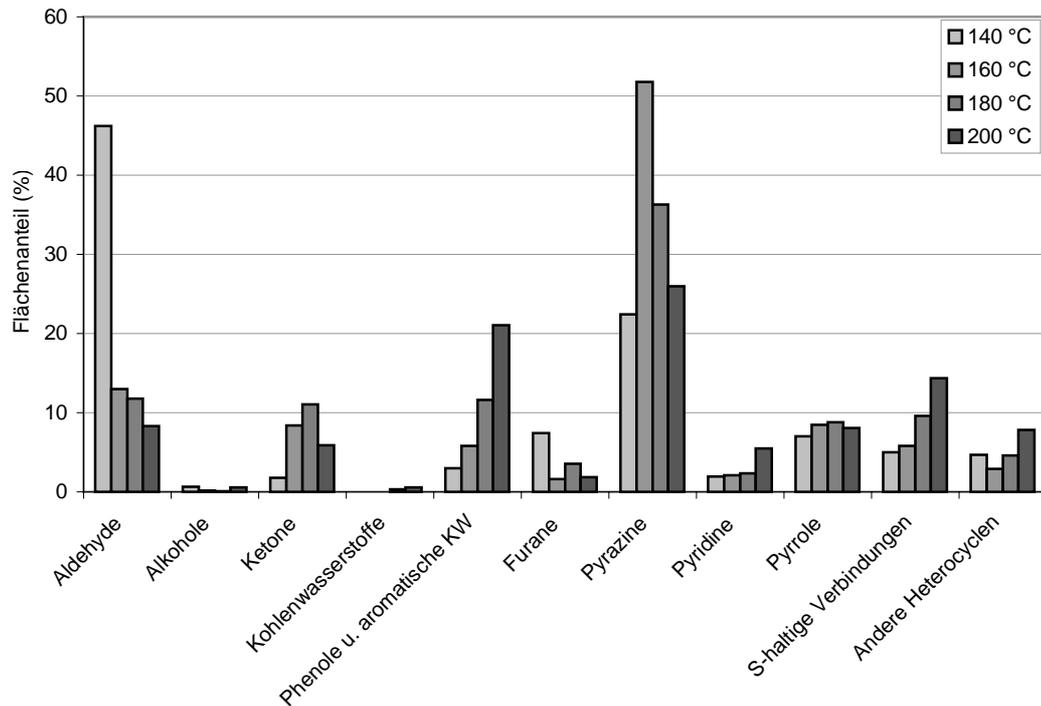


Abb.V-8: Flächenanteile der identifizierten Verbindungen aus Sesamölen verschiedener Rösttemperaturen, aufgelistet nach Substanzgruppen

Die Mengenabschätzungen basieren dabei auf den Ionenstromsignalen, die zum gesamten Totalionenstrom in ein Verhältnis gesetzt und in Prozent ausgedrückt werden. Das hat natürlich zur Folge, dass diese Werte nur grobe Abschätzungen wiedergeben können, die aber dennoch erkennen lassen, dass sowohl die Anzahl der gebildeten Verbindungen als auch ihre Mengen unter anderem eine Funktion der Rösttemperatur sind.

V.1.3 Zuordnung der aromarelevanten Verbindungen mittels AEVA

Die Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) hat sich in den vergangenen Jahren als probates Mittel für die Bewertung von Aromastoffen herausgestellt. Das Prinzip dieser wichtigen Methode wurde bereits auf Seite 39 beschrieben.

Die bisherigen Versuche haben erkennen lassen, dass die größten Unterschiede im Aroma zwischen solchen Sesamölen auftreten, die

- aus ungerösteter Ölsaart
- aus einer auf 160°C gerösteten Ölsaart
- aus einer auf 200°C gerösteten Ölsaart stammten.

Hinzu kommt, dass die Öle aus auf 160°C gerösteter Ölsaat den höchsten Beliebtheitswert erreichten, während aus 200°C gerösteter Saat negativ bewertete Produkte entstanden (zumindestens nach dem Urteil europäischer Tester).

Die Werte wurden erhalten, als Aromaextrakte aus entsprechendem Öl gaschromatographisch getrennt wurden, wobei durch Zugabe eines internen Standards sicher gestellt wurde, dass die Konzentrationen der Verbindungen den bisher erhaltenen Werten entsprachen. Um allerdings FD-Faktoren (Flavor-Dilution-Factor) zu erhalten, wurde der Gasstrom nach Verlassen der GC-Säule im Verhältnis 1:1 geteilt und somit etwa 50% des Substrates der Sniffinganalyse zugeführt.

Durch Verdünnung der Extrakte im Verhältnis 1:3, 1:9, 1:81, 1:243, 1:729, 1:2187 waren abnehmend nur noch jene Verbindungen sensorisch erfassbar, deren Aromawert besonders hoch war. Dadurch sind jene Verbindungen aromatisch am aktivsten, denen ein hoher Verdünnungswert (Dilution Factor) zugeordnet wurde.

V.1.3.1 Aromastoffe in kalt geschlagenem Sesamöl

In Tab.V-1 sind die aus ungeröstetem Sesamöl extrahierten Verbindungen und ihre Geruchsnoten aufgeführt. Unter ihnen besitzen die Verbindungen mit dem FD-Faktor 81 den jeweils stärksten Aromaeindruck. Zum größten Teil sind diese Verbindungen schon von anderen Aromen bekannt, so zum Beispiel das 4-Octen-3-on mit seiner pilzigen Note, das man unter anderem auch im Champignon nachgewiesen hat. Mit dem gleichen FD-Wert wurde Phenylacetaldehyd gefunden, der als süßlich, blumig riechendes Ingredienz bekannt ist. Auch der (E)-2-Nonenal (talig, staubig, unangenehm), das (E)-3,7-Octadien-2-on (frisch geschnittene Bohnen) und das (E,E)-2,4-Decadienal (stark gebraten, fettig) sind aus der Autoxidation von Fetten bekannt. Die genannten Verbindungen besitzen alle einen FD-Faktor von 81. Dagegen setzten Hexanal (FD-Faktor=9, grün), Octanal (FD-Faktor=3, grün, nach Gras) und (E)-2-Decenal (FD-Faktor=9, grün, leicht fettig) höhere Konzentrationen voraus, um noch sensorisch wahrgenommen zu werden. Es kann aber angenommen werden, dass sie gemeinsam zum stark grünen Aromaprofil dieses Öls (Abb.V-3) beitragen haben und offensichtlich in den gerösteten Ölproben fehlen. (E)-2-Nonenal und (E,E)-2,4-Decadienal, die beide einen talig fettigen Eindruck wiedergeben, sind möglicherweise für das entsprechende Aromaprofil in dem ungerösteten Öl verantwortlich.

Tab.V-1: Geruchlich aktive Verbindungen in ungeröstetem Bioöl
und ihre FD-Faktoren

Verbindung	KI (DB-1)	FD-Faktor	Geruchseindruck
<i>1) Aldehyde (12)</i>			
Hexanal	775	9	grün, nach Gras
Heptanal	878	1	süßlich, spülmittelartig
(E)-2-Heptenal	930	27	gebraten
Phenylacetaldehyd	1009	81	süßlich, lösungsmittelartig, blumig
Octanal	981	3	grün, nach Gras
(E)-2-Octenal	1032	9	malzig
Nonanal	1083	9	duftölartig
Alpha-Campholen aldehyde	1106	81	pilzig
(E)-2-Nonenal	1137	81	talzig, staubig, unangenehm
(E)-2-Decenal	1239	9	grün, leicht fettig
(E,Z)-2,4-Decadienal	1270	9	stark gebraten
(E,E)-2,4-Decadienal	1291	81	stark gebraten, fettig
<i>2) Alkohole (3)</i>			
1-Pentanol	749	3	süßlich
1-Hexanol	852	1	würzig
1-Nonanol	1155	3	verbrannt
<i>3) Ketone (4)</i>			
4-Octen-3-on	956	81	pilzig
(E)-3,7-Octadien-2-on	1077	81	frisch geschnittenen Bohne
Eucarvon	1184	1	nach etherischem Öl
p-Ethylacetophenon	1216	9	blumig
<i>4) Phenole und Aromaten (10)</i>			
(Z)-2-Octen	803	3	lösungsmittelartig
Beta-Terpinen	933	9	lösungsmittelartig, nach Minz
7,7-Dimethyl-2-mehtylen- bicyclo(2,2,2)heptan	946	1	würzig, aromatisch
Beta-Thujen	968	9	spülmittelartig
Beta-Pinen	973	3	duftölartig
Limonen	1023	9	muffig
4-Caren	1051	9	würzig, nach altem Öl
4-Ethyl-2-methoxyphenol	1057	9	nach Ether, medizinisch
Anethol	1264	3	stechend, süßlich, würzig
o-Acetyl-p-Kresol	1285	3	süßlich
<i>5) Furane (2)</i>			
Pentylfuran	980	27	süßlich, metallisch
2-Acetyl-5-methylfuran	1004	9	süßlich, karamelartig

Demgegenüber sind Verbindungen mit brenzlich stechenden Eigenschaften im kommerziell ungerösteten Öl kaum enthalten: das Aromaprofildigramm bestätigt das.

V.1.3.2 Aromastoffe in Öl aus gerösteter Sesamsaat

Die Aromaprofildigramme der gerösteten Öle besitzen starke Ausschläge zu brenzlich stechend, angebrannt oder röstaromatisch. Die letztgenannte Geruchsnote dominiert bei dem auf 160°C gerösteten Ansatz, wird aber bei dem „200°C-Öl“ offensichtlich von anderen Aromastoffen überdeckt.

In Tab.V-2 sind die Ergebnisse der Sniffinganalyse der Aromaextrakte aus den 160°C- und 200°C-Ansätzen dargestellt. Sie bestätigen, was die Aromaprofile schon ausgedrückt haben: Zahlreiche Verbindungen mit röstigen Noten treten auf, z.B. zahlreiche Pyrazine sowie einige Thioverbindungen wie z.B. Furfurylthiol (FD-Factor=27, röstig, nach Kaffee), Dimethyldisulfid (FD-Factor=9, röstig, aromatisch), Furfurylmethyldisulfid (FD-Factor=27, röstig, fleischig), Thiazol (FD-Factor=9, nussig, würzig), 5-Methyl-2-furfurylmercaptan (FD-Factor=3, nussig, röstig). Gleichzeitig treten eine Vielzahl der Verbindungen auf, deren röstige Noten in Richtung brenzlich dominieren (Furfurylmethylsulfid, 2-Methyl-3-methylthiopyrazin) oder die räucherartige Geruchsnoten besitzen wie Guajacol und Ethylguajacol – Zahlreiche Verbindungen besitzen vorwiegend verbrannte Geruchsnoten wie z.B. 1H-Pyrrol, 2-Acetylfuran, 2,5-Dimethyl-1H-pyrrol, 4,5-Dimethylthiazol oder besonders das 2-Acetyl-5(4)-methylthiazol, das mit einem FD-Wert von 243 als staubig oder nach verbranntem Holz riechend beschrieben wird.

In der Mitte zwischen röstig und verbrannt dürfte das 2-Methyl-3-methylthiopyrazin rangieren, sein FD-Wert liegt hier bei 27. Diese und zahlreiche weitere Verbindungen sind ganz offensichtlich verantwortlich für die stark brenzliche, angebrannte Note besonders des aus dem 200°C-Ansatz gewonnenen Sesamöls. Im Vergleich dazu weist das Aromaprofil des 160°C-Ansatzes einen weitaus kleineren Ausschlag auf.

Tab.V-1: Geruchlich Aktive Verbindungen in Ölen aus gerösteter Sesamsaat und ihre FD-Faktoren

Verbindung	KI (DB-1)	FD-Faktor		Geruchseindruck
		160°C-Öl	200°C-Öl	
<i>1) Aldehyde (9)</i>				
3-Methylbutanal	630	9	9	lösungsmittelartig, nach Banane
2-Methylbutanal	639	9	3	fruchtig, säuerlich
Hexanal	775	9	81	grün, nach Gras
Heptanal	878		3	süßlich
(E)-2-Heptenal	930		9	grün, nach Gras
Nonanal	1083		3	nach Gurke
(E)-Nonenal	1137	81	243	verbrannt, staubig, nach Papier
(E,Z)-2,4-Decadienal	1270		81	verbrannt, stark frittiert
(E,E)-2,4-Decadienal	1291	81	729	stark frittiert, fettig
<i>2) Ketone (1)</i>				
4-Octen-3-on	956	81	243	pilzig, muffig, röstig, nach Kaffee
<i>3) Phenole und Aromaten (7)</i>				
Benzaldehyde	929		81	heuartig
Phenylacetaldehyde	1009	81	243	blumig, süßlich, nach Honig
Acetophenon	1035	27	243	aromatisch, nussig, süßlich
4-Methylacetophenon	1045	81	81	röstig, mandelartig
<i>o</i> -Guajacol	1962		3	verbrannt, geräuchert
Ethylguajacol	1254		3	verbrannt, geräuchert
4-Hydroxy-2-methylacetophenon	1286	81	729	süßlich, nach Vanille
<i>4) Pyridine und Pyrrole (5)</i>				
1H-Pyrrol	731	3	9	verbrannt, alkoholisch
2-Methylpyridin	792		3	unangenehm, stechend
2,5-Dimethyl-1H-pyrrol	898		3	verbrannt
3,4-Dimethylpyridin	919		3	stinkig
2-Pentylpyridin	1177		3	fettig, leicht verbrannt
<i>5) Pyrazinen (14)</i>				
Methylpyrazin	795	3	9	röstig, nussig
2,5-Dimethylpyrazin	885	243	2187	röstig, muffig
2-Ethylpyrazin	888	81	729	röstig, nach gebackenem Kuchen
2,3-Dimethylpyrazin	892		9	röstig, süßlich
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	973	9	243	Röstig
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	976	9	81	Röstig
Trimethylpyrazin	977	27	81	muffig, verbrannt
2-Ethyl-3-methylpyrazin	981	9	27	röstig, würzig, nussig
1-Acetylpyrazin	987		243	aromatisch, stark röstig
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	1063	27	243	erdig, nach Kaffee

Verbindung	KI	FD-Faktor		Geruchseindruck
		(DB-1)	160°C-Öl	
2,6-Diethylpyrazin	1057	243	2187	röstig, würzig, süßlich
5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazin	1111		3	aromatisch, stark röstig
3(2), 5-Dimethyl-6,7-dihydro-5(H)-cyclopentapyrazin	1194		3	aromatisch, malzig, ranzig
3,5(6)-Dimethyl-2-isobutylpyrazin	1295		3	röstig, aromatisch
<i>6) Schwefelhaltige Verbindungen (18)</i>				
Thiophen	649	3	3	Scharf
Thiazol	706	3	9	nussig, würzig, scharf
Dimethyldisulfid	723	3	9	röstig, aromatisch
2-Methylthiophen	753		1	aromatisch, gebrannt
3-Methylthiophen	760	3	9	Scharf
2-Methylthiazol	778	9	27	nach Fäkalien
Methylethyldisulfid	815		27	malzig, aromatisch
2,4-Dimethylthiazol	860		9	leicht verbrannt, nach Kaffee
Furfurylthiol	883	9	27	pilzig, muffig, röstig, nach Kaffee
4,5-Dimethylthiazol	906		3	Verbrannt
Dimethyltrisulfid	945		729	nach Gemüse, Gras
Furfurylmethylsulfid	976		9	verbrannt, nach Kaffee
2-Acetylthiophen	1053		1	Verbrannt
2-Acetyl-5(4)-methylthiazol	1076		243	staubig, nach verbranntem Holz
Isopropyl-2-methylthiazol	1091		3	nach verbranntem Fleisch
2-Methyl-3-methylthiopyrazin	1145		27	aromatisch, stark röstig, verbrannt
Furfurylmethyldisulfid	1188	9	243	röstig, fleischig
5-Methyl-2-furfurylmercaptan	1245	3	3	nussig, röstig
<i>7) Andere Verbindungen (6)</i>				
Furfurylalkohol	830	9	9	ranzig, nach gekochtem Zucker
2,4,5-Trimethyloxazol	829	9	27	Heuartig
2-Acetylfuran	879		3	Verbrannt
Pentylfuran	980	9	27	süßlich, fruchtig, blumig
2-Acetyl-5-methylfuran	1004		9	süßlich, karamelartig
2,3-Dihydro-1H-Indol	1087		3	nach Holz
4,5-Dihydro-2(phenylmethyl)-1H-imidazol	1190		729	malzig, herb

Die Tab.V-2 gestattet einige weitere interessante Einsichten. So beträgt der FD-Faktor des 2,5-Dimethylpyrazins mit 243 im 160°C-Ansatz einen sehr viel niedrigeren Wert, als beim 200°C-Ansatz gemessen wurde (FD-Faktor=2187). Der Grund hierfür sind Konzentrationsunterschiede. (s. Tab.V-3) So ergibt das Totalionenstromchromatogramm beim 200°C-Ansatz für diese Verbindung einen mehr als 4-fachen Flächenanteil. Diese Lösung des Problems ist plausibel, denn natürlich sind die Konzentrationen der Röststoffe temperaturabhängig.

Ein zweites Beispiel kann dies belegen: Für 2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin wurde im 160°C-Ansatz ein FD-Faktor von 9, im 200°C-Ansatz indes von 243 gemessen. Diese Verbindung wird als ausgesprochen röstig beschrieben.

In Tab. V-3 sind die Konzentrationsunterschiede der aromaaktiven Verbindungen aufgelistet.

Tab.V-3: Vergleich der Quantität von aromaaktiven Verbindungen

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)		
		ungeröstet	160 °C	200 °C
<i>1) Aldehyde (15)</i>				
3-Methylbutanal	86		1,7	1,8
2-Methylbutanal	86		4,4	3,5
Hexanal	100	4,1	1,7	8,2
Benzaldehyd	106		19,5	83,3
(E)-2-Heptenal	112	42,2		20,0
Heptanal	114	1,1		
Phenylacetaldehyd	120	7,0	5,8	37,8
(E)-2-Octenal	126	2,1	2,4	20,1
Octanal	128	30,0		
(E)-2-Nonenal	140		11,7	15,2
Nonanal	142	5,5	4,4	30,8
alpha-Campholen aldehyd	152	6,0		
(E,Z)-2,4-Decadienal	152	11,4	2,2	13,0
(E,E)-2,4-Decadienal	152	26,0	7,3	55,2
(E)-2-Decenal	154	11,2	2,6	15,6
<i>2) Alkohole (3)</i>				
1-Pentanol	88		0,8	1,9
1-Hexanol	102	1,0		
1-Nonanol	144	2,4		
2-Heptanon	114		0,2	3,6
<i>3) Ketone (7)</i>				
Acetophenon	120		2,9	34,6
(E)-3,7-Oktadien-2-on	124	0,2		
4-Okten-3-on	126	3,3		
4-Methylacetophenon	134		0,8	67,8
p-Ethylacetophenon	148	4,5		
Eucarvon	150	12,2		
4-Hydroxy-2-methylacetophenon	150		37,7	113,9
<i>4) Kohlenwasserstoffe (7)</i>				
(Z)-2-Octen	112	4,2		
beta-Terpinen	136	197,1		
7,7-Dimethyl-2-methylen-bicyclo(2,2,1)heptan	136	3,7		
beta-Thujen	136	23,0		
beta-Pinen	136	10,0		
Limonen	136	3,9		
4-Caren	136	5,9		

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)		
		ungeröstet	160 °C	200 °C
<i>5) Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe (4)</i>				
o-Guajacol	124		5,8	476,9
Anethol	148	53,1		
o-Acetyl-p-kresol	150	125,3		
Ethylguajacol	152		0,9	30,7
<i>6) Pyridine (3) und Pyrrole (2)</i>				
1H-Pyrrol	67		11,8	54,9
2-Methylpyridin	93		1	20,5
2,5-Dimethyl-1H-pyrrol	95		2	39,9
3,4-Dimethylpyridin	107			1,4
2-Pentylpyridin	149		2,8	109,5
<i>8) Pyrazine (14)</i>				
Methylpyrazin	94		5,9	39,3
2,5-Dimethylpyrazin	108		24,1	84,3
2-Ethylpyrazin	108		10,2	58,8
2,3-Dimethylpyrazin	108		3,3	33,6
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	122		19,5	114,4
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	122		34,4	108,5
Trimethylpyrazin	122		12,5	52,7
2-Ethyl-3-methylpyrazin	122		15,5	56,5
1(2)-Acetylpyrazin	122		1,5	5,7
5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazin	134		4,9	24,5
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	136		80,6	135,2
2,6-Diethylpyrazin	136			111,9
3(2),5-Dimethyl-6,7-dihydro-5(H)-cyclopentapyrazin	148		3,0	21,9
3,5(6)-dimethyl-2-isobutylpyrazin	164		3,4	18,9
<i>9) Schwefelhaltige Verbindungen (18)</i>				
Thiophen	84			spur
Thiazol	85		0,6	8,9
Dimethyldisulfid	94		4,4	35,5
2-Methylthiophen	98		1,1	10
3-Methylthiophen	98		0,8	7,6
2-Methylthiazol	99		0,7	10,3
Methylethyldisulfid	108			25,7
2,4-Dimethylthiazol	113			41,1
4,5-Dimethylthiazol	113			14,9
Furfurylthiol	114		0,9	23,7
Dimethyltrisulfid	126		1,9	38,4
2-Acetylthiophen	126			20,6
Furfurylmethylsulfid	128			5,0
5-Methyl-2-furfurylmercaptan	128		0,2	5,4
2-Methyl-3-methylthiopyrazin	140		2,0	28,2
2-Acetyl-5(4)-methylthiazol	141		4,8	30,1
4-Isopropyl-2-methylthiazol	141		1,5	24,2

Furfurylmethylsulfid	160	3,7	43,9
----------------------	-----	-----	------

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)		
		ungeröstet	160 °C	200 °C
<i>10) Andere Verbindungen (7)</i>				
Furfurylalkohol	98		0,3	8,6
2-Acetylfuran	110		5	18,8
2,4,5-Trimethyloxazol	111		1,4	7,5
2,3-Dihydro-1H-Indol	119		5,4	10,1
2-Acetyl-5-methylfuran	124	1,7	1,4	13,9
2-Pentylfuran	138	2,5	20,1	85,5
4,5-Dihydro-2-(phenylmethyl)-1H-imidazol	160		0,8	49,3

V.1.4 Einfluss der Röstbedingungen auf das Aroma

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass mit steigender Rösttemperatur Anzahl und Konzentration der gebildeten, flüchtigen Röststoffe stark zunehmen. Verleihen sie dem Röstgut bei niedrigen Temperaturen noch grüne, blumige bis röstaromatische Geruchsnoten, so werden diese bei höheren Temperaturen zunehmend von brenzlichen und bitteren Aromanoten überdeckt.

Dies soll im folgenden an einigen Substanzgruppen erörtert werden.

V.1.4.1 Aldehyde

Aldehyde sind als Kohlenhydratabbauprodukte nach Pyrolyse bzw. als Verbindungen aus dem Strecker-Abbau bekannt. Darüber hinaus spielen sie eine wichtige Rolle bei der Fettoxidation.

In Tab.V-3 sind einige wichtige Aldehyde und ihre Flächenanteile im Totalionenstromchromatogramm im Vergleich zum internen Standard aufgelistet.

Phenylacetaldehyd mit seiner blumigen Aromanote ist zweifellos ein Abkömmling des Phenylalanins, der aus dem Strecker-Abbau entstanden sein dürfte. Auf ähnlichen Wegen dürfte Benzaldehyd entstanden sein. Die aus den Flächen abgeschätzte Konzentrationszunahme des Phenylacetaldehyds im Temperaturbereich von 160 °C auf 200 °C beträgt ungefähr das 5 bis 6-fache, die des Benzaldehyds etwa das 4-fache. Allerdings wurde die Konzentration des Benzaldehyds etwa 2-3 mal so hoch gemessen. Möglicherweise ist er auch hier ein Abbauprodukt des Phenylacetaldehyds, wie es schon häufig beschrieben wurde (Baltes 1979).

2- und 3-Methylbutanal sind Strecker-Abbauprodukte des Isoleucins und Leucins (Baltes 2000; Oberparleitner 1996). Ihre Konzentration ist relativ gering.

Die Tabelle enthält eine Reihe von Fettabbauprodukten, die aus der Fettoxidation bekannt sind. Hierzu gehören Hexanal, Octenal, Octanal, Nonenal, Nonanal, die Decadienale, Decenal und Undecenal. Auch sie lassen eine Konzentrationserhöhung mit steigender Temperatur erkennen. (Grosch 1982; Pokorný 1989; Takeoka et al 1996a; Ulrich & Grosch 1987; Whitfield 1992)

Diese Aldehyde treten übrigens auch in deutlich messbaren Mengen im ungerösteten Bioöl auf. Es wird vermutet, dass sie in der Ölsaart durch eine enzymatisch-oxidative Spaltung ungesättigter Fettsäuren entstanden sind. (Grosch 1987b)

V.1.4.2 Alkohole

Mit einer Ausnahme (1-Octen-3-ol) wurden in den gerösteten Ölen kaum Alkohole nachgewiesen, dagegen treten einige Alkohole in den ungerösteten Proben auf.

Der Pinocarveol ist wahrscheinlich ein Inhaltsstoff der Sesamsaat. Nach Rösten wurden Alkohole nur in Spuren gemessen.

V.1.4.3 Kohlenwasserstoffe

Die Liste der identifizierten Kohlenwasserstoffe lässt eine Reihe von meist ungesättigten Verbindungen erkennen, die offensichtlich schon enzymatisch gebildet sind (Salunkhe & Do 1976) und als Inhaltsstoffe der Ölsaart bei der Ölpressung direkt in das Öl gelangten. Das gleiche gilt für einige Terpenkohlenwasserstoffe, die hier aufgelistet sind. Da diese Verbindungen in den Ölen aus gerösteter Sesamsaat nicht gefunden wurden, wird vermutet, dass diese Verbindungen beim Röstprozess verdampft sind.

V.1.4.4 Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe

Schon im ungerösteten Bioöl wurden einige Phenole bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe festgestellt, die dann in den gerösteten Proben nicht mehr nachweisbar waren, so dass angenommen wird, dass sie bei der Röstung abdiffundiert sind.

Daneben wurden aber einige Phenole auch in den gerösteten Proben festgestellt, wobei ihre Konzentrationen mit zunehmendem Röstgrad anstiegen. Hervorstechendes Beispiel ist *o*-Guajacol, dessen GC-Peak den des internen Standards bei weitem übertraf. Es dürfte dem Öl ebenso wie die anderen Phenole eine gewisse Räuchernote verleihen, die bei den sensorischen Tests tatsächlich wahrgenommen wurde. Aufgrund seines geringen Aromawertes konnte dem *o*-Guajacol allerdings nur ein FD-Faktor von 3 zugeordnet werden, wobei Ethylguajacol mit einer viel niedrigeren Konzentration den gleichen FD-Faktor aufwies.

V.1.4.5 Ketone

Ketone sind als Aromastoffe weniger wichtig. Unter den 10 Verbindungen aus dieser Substanzklasse waren nur 4 durch charakteristische Geruchsnoten aufgefallen. Die meisten von ihnen dürften auf dem Wege der Fettoxidation entstanden sein. Daneben kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass diese Verbindungen auf dem Wege der Biosynthese in der Ölsaart entstanden sind. Dieses ist z.B. im Falle des Eucarvons anzunehmen. Carvon kommt bekanntlich in Kümmel und Dill vor.

V.1.4.6 Furane

Es wurden 7 Furane gefunden, von denen 3 auch in ungeröstetem Öl vorkommen. Unter ihnen fallen die strukturell ähnlichen Verbindungen 5-Pentylfuran und Dihydro-5-pentyl-2(3H)-Furanon auf, die anders als die übrigen, in Tab.V-1 aufgelisteten Furane, keine Zuckerabbauprodukte darstellen dürften.

Furane besitzen häufig süßliche bis röstaromatische Geruchsnoten. In Sesamöl wurden Pentylfuran (FD-Factor= 27 in Bioöl bzw. 27 in 200°C-Öl) süßlich, metallisch), 2-Acetylfuran (FD-Factor=3, verbrannt) und 2-Acetyl-5-methylfuran (FD-Factor=9, süßlich, karamelartig) aromaaktiv wahrgenommen. Dabei fällt es auf, dass an dieser Stelle 5-Hydroxy-methylfurfural als klassisches Zuckerabbauprodukt nicht gefunden wurde.

V.1.4.7 Pyridine

Es wurden 8 Pyridine identifiziert, die durch unangenehm verbrannte, stinkige Geruchsnoten auffielen. Es handelt sich durchweg um methylierte Verbindungen (mit Ausnahme von Pyridin und Pentylpyridin). Langkettige Alkylpyridine sowie Pentylpyridin können durch thermische Interaktion von Aminosäuren und 2,4-Decadienal entstehen (Boatright & Crum 1997; Farmer et al 1989; Kim et al 1996).

V.1.4.8 Pyrazine

In den Aromaextrakten der Öle wurden weit über 20 Pyrazine identifiziert und ihre Menge nach dem beschriebenen Flächenvergleichsverfahren abgeschätzt. Die ungerösteten Öle enthielten keine Pyrazine, vielmehr entstanden sie erst nach Rösten der Ölsaart, wobei die Konzentrationszunahme mit steigendem Röstgrad evident war. Es ist bekannt, dass Pyrazine für ihre Bildung Temperaturen von 180 °C aufwärts voraussetzen (Hashim & Chaveron 1996). Das wird auch aus der Tab.V-3 ersichtlich.

Pyrazine sind klassische Produkte der Maillardreaktion und treten auch beim Rösten auf (Maga 1982). Sie entstehen durch Umsetzung intermediär gebildeter α -Dicarbonylverbindungen mit Aminosäuren. Sie sind die wichtigsten Röstaromastoffe mit vorwiegend röstigen Aromanoten. Auch die für Sesam charakteristischen Röstnoten

werden durch Pyrazine bewirkt. In dieser Untersuchung sind 2,5-Dimethylpyrazin, 2,6-Diethylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin, 1(2)-Acetylpyrazin, Trimethylpyrazin und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, das nach Manley (1974) und Schieberle (1993) den stärksten Einfluss auf das Sesamaroma lieferte, stark wahrgenommen.

Die mögliche Bildungswege von einigen wichtigen Alkylpyrazinen sind in Abb.V-9 wiedergegeben.

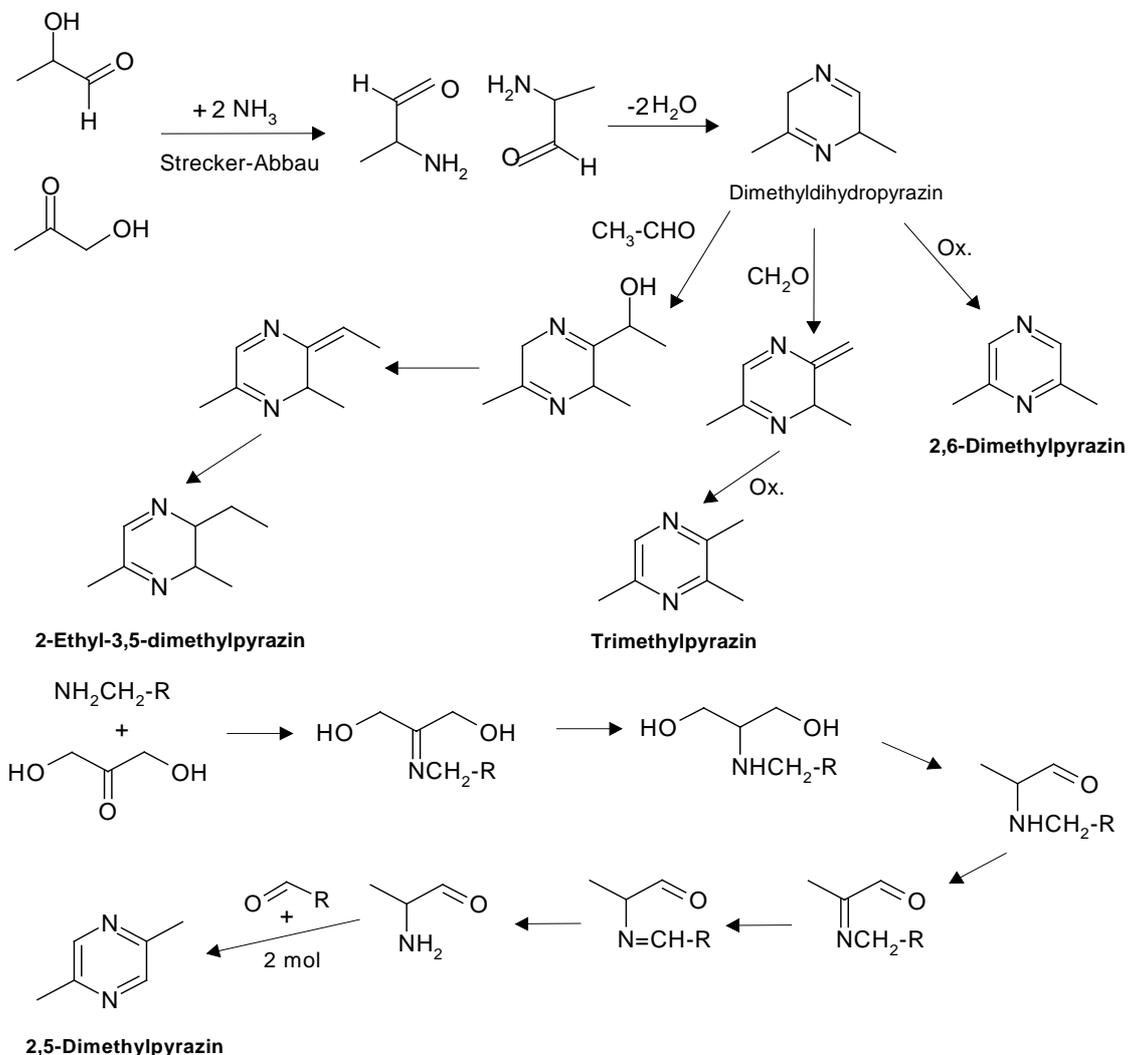


Abb.V-9: Postulierte Bildungswege für 2,5-Dimethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, Trimethylpyrazin und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin (Amrani-Hemaimi et al 1995; Czerny 1996; Hammond 1989)

V.1.4.9 Pyrrole

Pyrrole sind typische Röstprodukte mit brenzlichen Geruchsnoten, die bei Erhitzen des Röstgutes entstehen (Maga 1981). Man findet sie in vielen gerösteten Lebensmitteln, z.B. Kaffee, Tee und Erdnuss etc..

Für ihre Entstehung wird ein Mechanismus diskutiert, dass Pyrrole aus bereits gebildeten Furanen durch nucleophilen Angriff einer Aminokomponente am elektrophilen C5-Atom eines Furanringes mit nachfolgender Dehydratisierung gebildet werden (Kunert-Kirchhoff 1988). Sie können auch entstehen, wenn im Verlauf einer Röstreaktion eine Aminosäure mit einem Desoxyoson über die Strecker-Reaktion zerfallen. Das Ringsystem entsteht dann durch anschließende Kondensation und Ringschluss (Macku & Shibamoto 1992).

Es wurden 13 Pyrrole nachgewiesen, von denen aber nur 1H-Pyrrol und 2,5-Dimethyl-1H-pyrrol geruchlich wahrgenommen wurden.

V.1.4.10 Schwefelhaltige Verbindungen

Schwefelhaltige Verbindungen beeinflussen das Aroma der Sesamöle entscheidend. Die aromarelevanten Verbindungen für das Öl aus einer 160°C-Röstung sind Thiophen, Thiazol, Dimethyldisulfid, 3-Methylthiophen, 5-Methyl-2-furfurylmercaptan und besonders 2-Methylthiazol, Furfurylthiol und Furfurylmethyldisulfid. Bei der 200°C-Charge sind unter anderem Methylethyldisulfid, 2,4- und 4,5-Dimethylthiazol, Dimethyltrisulfid, 2-Acetyl-5(4)-methylthiazol und 2-Methyl-3-methylthiopyrazin gefunden worden. Besonders Furfurylmethylsulfid und 2-Acetyl-5(4)-methylthiazol spielen mit einem FD-Factor 243 eine wichtige Rolle als Aromastoffe für das 200°C-Sesamöl.

Ausgangsprodukte der schwefelhaltigen Aromastoffe sind in erster Linie die in Sesamsaat reichlich vorhandenen Aminosäuren Cystein (Tai & Ho 1997) und Methionin, deren Strecker-Abbau mit dem Thioacetaldehyd bzw. dem Methional relativ leicht zersetzliche Zwischenprodukte liefern. Bei ihrer Zersetzung entstehen dann H₂S und Methylmercaptan, wobei das letztgenannte durch Dimerisierung Dimethyldisulfid liefert. (s. Abb.V-10) Auch Schwefelwasserstoff ist relativ reaktionsfreudig und dürfte für die Bildung von Thiophenen und Thiazolen mit verantwortlich sein.

Die Bildung von Furfurylthiol ist in Gegenwart von Cystein aus Pentosen und Hexosen möglich und hervorgeht bei Erhitzungsprozessen insbesondere aus den Intermediaten Hydroxyacetaldehyd und Mercapto-2-propanon (Hofmann & Schieberle 1996b, 1998; Münch et al 1997)

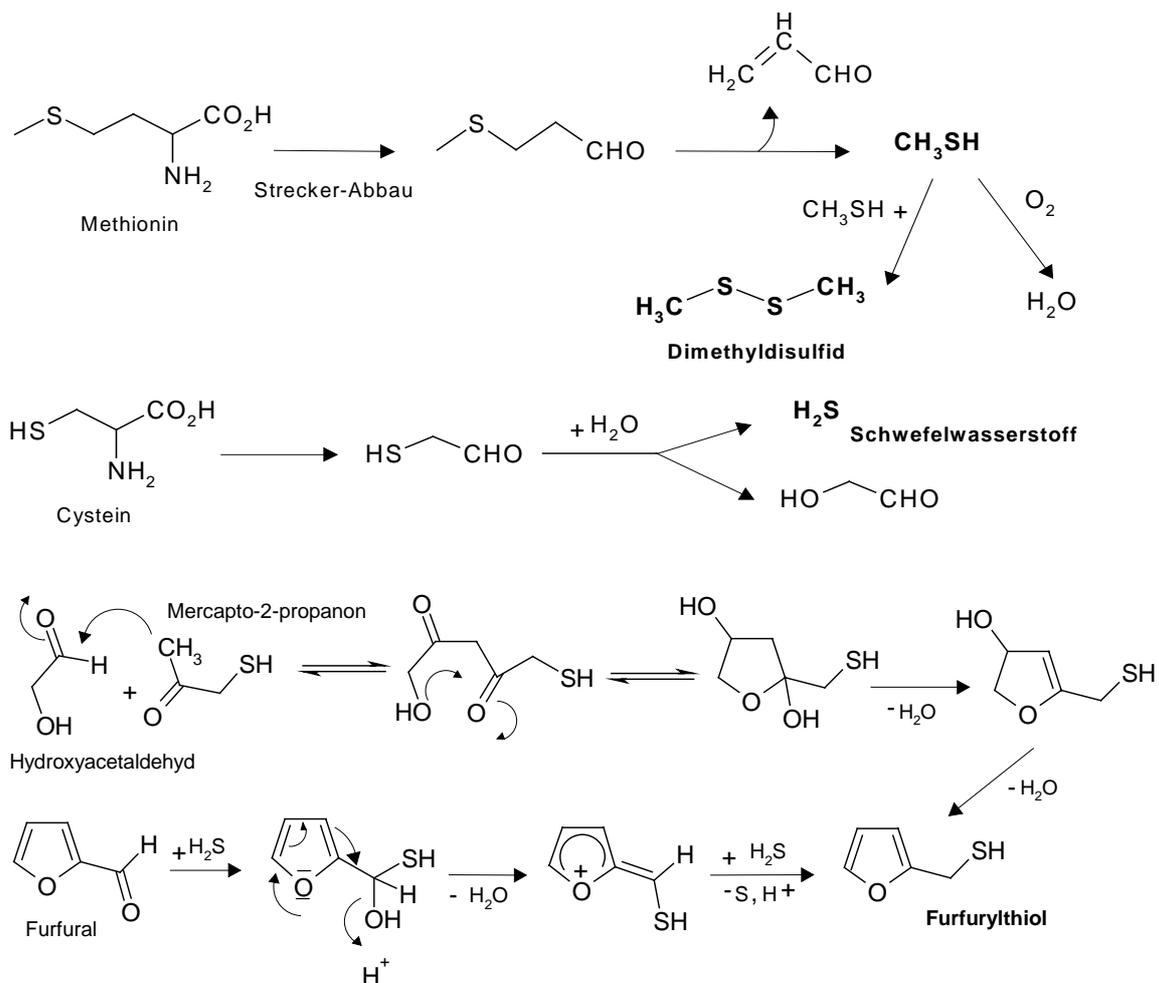


Abb.V-10: Postulierte Bildungswege für Schwefelwasserstoff, Dimethyldisulfid und Furfurylthiol (Baltes 2000; Hofmann & Schieberle 1996b; Münch et al 1997)

Insgesamt wurden etwa 24 schwefelhaltige Verbindungen in den Kondensaten der Sesamöle gefunden. Hierbei überwiegen Thiazole, Thiophene, Mercaptane und Di- und Trisulfide. Thiole, die sogar bei der kühlen Lagerung leicht oxidativ zu Disulfiden übergehen können (Hofmann et al 1996a), wurden in Sesamöl außer Furfurylthiol nicht identifiziert. Demgegenüber beteiligen sich einige Di- und Trisulfide stark für das typischen Sesamaroma.

V.1.4.11 Vergleich der Substanzklassen

Lebensmittel sind aromatisch, weil sie flüchtige Verbindungen enthalten, die bestimmte Aromaeindrücke durch ihre geometrische Struktur entwickeln. Ihre Zahl kann sehr groß sein und nur selten ist eine einzige Verbindung für einen bestimmten Geruchseindruck allein verantwortlich („Character Impact Compound“). Vielmehr werden die Aromaeindrücke meistens durch den gleichzeitigen Beitrag von mehreren Aromastoffen hervorgerufen.

Die Aromaextraktverdünnungsanalyse belegt das sehr anschaulich. So wurden Verbindungen identifiziert, die in großer Menge vorkamen, aber nur einen schwachen Beitrag zum Gesamtaroma leisteten. Ihnen standen andere Verbindungen gegenüber, die in geringen Konzentrationen ein Aroma bereits entscheidend prägten.

Auch wenn es keine Regel für das aromatische Verhalten einer Verbindung gibt, sollte doch versucht werden, einige Gemeinsamkeiten herausstellen. Dazu werden weniger die funktionellen Gruppen angesprochen (mit Ausnahme der Aldehyde aus der Fettoxidation) als vielmehr die Substanzklassen, deren geometrischer Aufbau gewisse Wechselwirkungen mit den Geruchsrezeptoren ahnen lässt (Ohloff et al 1985).

So riechen Pyrazine häufig röstig, nussig und malzig. Verbindungen aus dieser Klasse, die bei höheren Temperaturen entstehen, können auch brenzlich riechen (z.B. Pyrrolopyrazine in Röstkaffee). Dies sind aber Ausnahmen, während der brenzlich, angebrannte und stechende Geruch eine Eigenschaft der Pyrrole darstellt und nicht zuletzt zu ihrer Namensgebung geführt hat. Auch Thiazole besitzen röstige Geruchsnoten. Sie können indes verbrannt (nach Kaffee) riechen. Schwefelhaltige Verbindungen fallen generell durch die Intensität ihrer Aromaeindrücke auf, wobei sie ein riesiges Spektrum von Aromanoten entwickeln können. Unangenehm riechen auch Pyridine, die unter anderem verbrannte, brenzliche und stechende Geruchsnoten besitzen. Schließlich entwickeln Phenole süßliche Geruchsnoten, die aber häufig von raucharomatischen Röstnoten überdeckt werden. Aliphatische und ungesättigte Aldehyde, von denen bestimmte Strukturen bei der Fettoxidation gebildet werden, entwickeln häufig grüne, ranzige Geruchsnoten, wobei die Intensität des Aromas ein Charakteristikum sein kann.

Die hier aufgeführten Geruchsnoten wurden bei der sensorischen Analyse wahrgenommen und beschrieben. Sie wurden auch in den Aromaprofilen auf Seite 56 dargestellt, wobei z.B. auffiel, dass pflanzlich grüne Aromanoten in geröstetem Öl mit zunehmender Rösttemperatur von nussartig aromatischen Geruchsnoten überdeckt wurden und sich schließlich bei den auf 200°C gerösteten Produkten brenzlich stechende Aromaeindrücke entwickelten. Dabei sind insbesondere Hexanal für die grüne, (E)-2-Nonenal für die talgige, 2,5-Dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und Furfurylthiol für die röstige und 2-Acetyl-5(4)-methylthiazol, Furfurylmethylsulfid, 1H-Pyrrol, *o*-Guajacol und Ethylguajacol für die verbrannte Geruchsnote verantwortlich.

Wie Abb.V-8 auf Seite 63 zeigt, steigen die relativen Konzentrationen einiger Substanzklassen bei 200°C an (bei Messung gegen die Summe aller flüchtigen Verbindungen=100). Hierzu gehören Pyridine, Pyrrole und schwefelhaltige Verbindungen wie Thiophene und Thiazole. Bei Pyrazinen, deren nussartiges Röstaroma gesucht ist und für Sesamöl als charakteristisch empfunden wird, liegt das relative Maximum, das im

Vergleich mit der Konzentration anderer Verbindungen gemessen wurde, bereits bei 160°C. Absolut liegen die Pyrazin-Konzentrationen bei 200°C allerdings noch höher als bei 180°C wie aus den Flächenanteilen der Totalionenstromchromatogramme hervorgeht. (Siehe Tab.V-3)

Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Untersuchungen war die Prüfung von Sesamöl auf der einen Seite auf seine antioxidativen Eigenschaften, zum anderen aber auf seinen Genusswert. Wie in Kapitel V.2.1.2 dargestellt ist, nimmt die antioxidative Wirkung von Sesamöl mit steigendem Erhitzungsgrad zu und lieferte bei den hier durchgeführten Untersuchungen optimale Werte bei solchen Produkten, die vor Ölpressung bei einer Temperatur von 200°C geröstet worden waren. Bei dieser Temperatur erhaltene Proben wurden indes mehrheitlich als unakzeptabel beschrieben, wobei Asiaten als Tester solche Öle noch akzeptieren würden, während sie europäischen Testern viel zu verbrannt vorkamen.

Um ein Sesamöl in Europa zu vermarkten, das bei optimaler antioxidativer Aktivität noch akzeptablen Genusswert besitzt, sollte die zur Gewinnung verwendete Ölsaart nicht höher als 180°C geröstet worden sein. Dagegen kann in asiatischen Ländern davon ausgegangen werden, dass auch auf 200°C geröstete Ölsaaten noch Öle liefern, die gut zu vermarkten sind.

V.2 Oxidationsstabilität von Sesamöl

Für die Haltbarkeit und die Oxidationsstabilität eines Öls spielt seine Zusammensetzung an Fettsäuren und antioxidativen Inhaltsstoffen eine entscheidende Rolle. Im Folgenden wurde daher ein Vergleich der Fettsäure-Zusammensetzung verschiedener Pflanzenöle dargestellt.

Tab.V-4: Fettsäurezusammensetzung von Pflanzenölen (Souci et al. 1994)

Fettsäure	Sesamöl	Sojabohnenöl	Maiskeimöl	Sonnenblumenöl	Olivenöl (%)
16:0	8,1	9,6	10,3	6,0	10,7
16:1	Spur	0,5	0,5	0,5	1,2
18:0	4,3	3,5	2,15	4,3	2,4
18:1	40,3	20,4	28,5	20,5	72,4
18:2	42,7	54,2	52,3	62,7	8,1
18:3	Spur	7,7	0,9	0,5	0,9
20:0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Gesamtfettsäure					
Gesättigt	17,0	17,2	17,8	15,8	17,5
Ungesättigt (mono)	40,3	20,9	29,0	21,0	73,6
Ungesättigt (poly)	42,7	61,9	53,2	63,2	8,9

Diese Pflanzenöle enthalten etwa 80% 18:1- + 18:2-Fettsäuren mit Ausnahme des hier dargestellten Sojaöls. (Die Analysenwerte schwanken indes!).

Ein kritischer Vergleich des Sesamöls mit dem Olivenöl lässt erkennen, dass Letzteres eine große Menge an Ölsäure enthält, während der Anteil an Linolsäure im Sesamöl etwa 5 mal so hoch ist. Dennoch gilt Olivenöl als instabiler gegen autoxidative Einwirkungen als Sesamöl, obwohl gerade mehrfach ungesättigte Fettsäuren empfindlich gegen Autoxidation reagieren. Insofern reagieren Fette mit hohem Gehalt in Linol- und Linolensäure als äußerst empfindlich gegen Autoxidation. Da die Autoxidation eines Öls u.a. stark von der Temperatur beeinflusst wird, ist besonders der Einfluss der Röstung auf die Fettsäurezusammensetzung zu beachten.

Abb.V-11 zeigt die Fettsäurezusammensetzung verschiedener Sesamöle, die aus verschieden hoch erhitzter Sesamsaat gepresst worden waren.¹

* Herrn Dr. Th. Mörsel und Fr. Seifert sei für die Durchführung der Fettanalyse auch an dieser Stelle höflich bedankt.

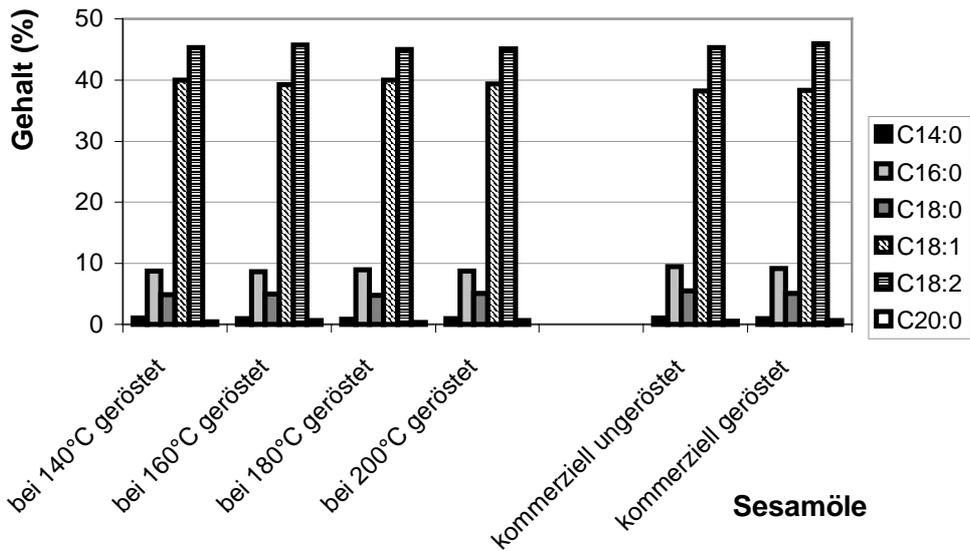
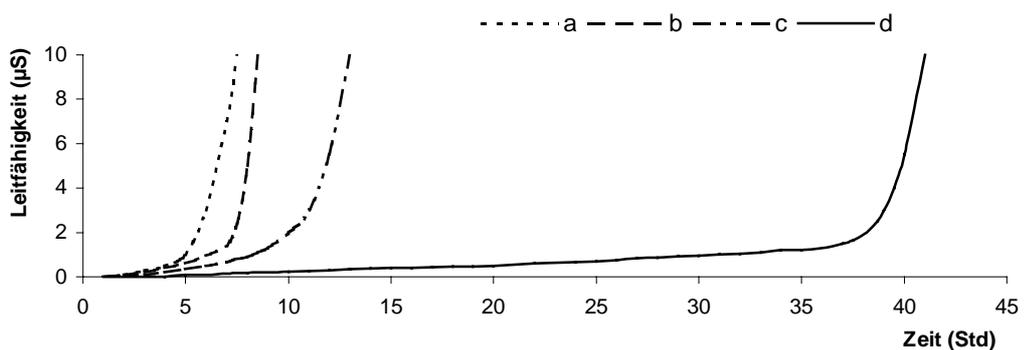


Abb.V-11: Fettsäurezusammensetzung der verschiedenen Sesamöle

Die Ergebnisse zeigen mehr oder weniger eine konstante Fettsäurezusammensetzung (abgesehen von den üblichen Analysenschwankungen), und die verschiedenen Rösttemperaturen spielten offenbar keine Rolle auf die Fettsäurezusammensetzung von Sesam (Yen 1988). Stattdessen lässt sich feststellen, dass die Fettsäurezusammensetzung offenbar kein Faktor ist, welcher für den Unterschied der antioxidativen Eigenschaften der verschieden gewonnenen Sesamöle verantwortlich ist. Trotzdem sind die antioxidativen Eigenschaften außerordentlich unterschiedlich!



- a) Kommerziell ungeröstetes Sesamöl b) Kommerziell geröstetes Sesamöl
 b) Sesamöl aus der 180°C-Röstung d) Sesamöl aus der 200°C-Röstung

Abb.V-12: Induktionskurve der Sesamöle am Ranzimat

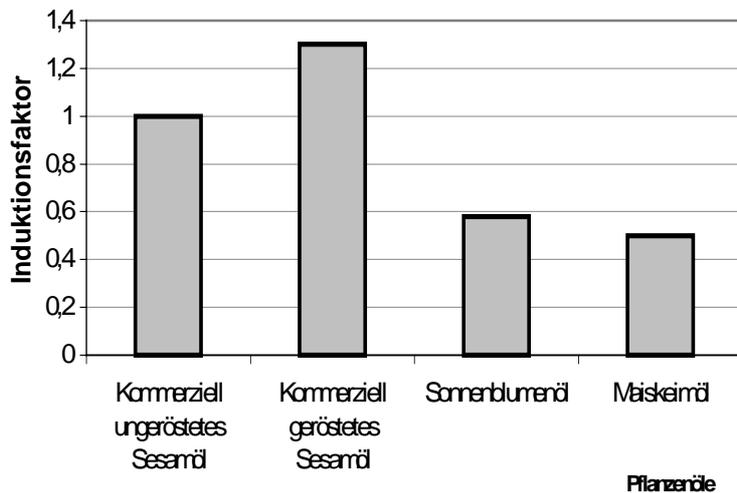
In Abb.V-12 sind die Induktionskurven von 4 Sesamölen dargestellt, deren Fettsäure-Zusammensetzung in Abb.V-11 gezeigt wird. Es ist ersichtlich, dass die Oxidationsstabilität mit der Rösttemperatur stark ansteigt (Siehe Proben c und d).

V.2.1 Antioxidative Wirkung von Sesamöl

Da Sesamöl allgemein wegen seiner Autoxidationsstabilität bekannt ist, wurden verschiedene Proben des Öls vergleichend einer Ranzimat-Alterung unterworfen und die erhaltenen Induktionszeiten untereinander verglichen. Die Resultate für die verschiedenen Öle wurden in Abb.V-13 und Abb.V-14 als Säulendiagramme dargestellt.

V.2.1.1 Vergleich der antioxidativen Wirkung von Sesamölen mit der anderer Pflanzenöle

Abb.V-13: Relative Induktionsfaktoren von Pflanzenölen



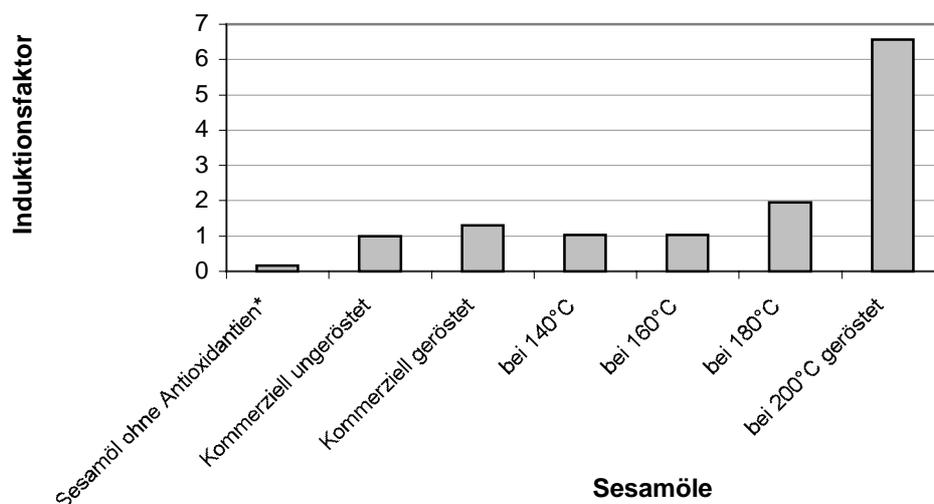
(bezogen auf kommerziell ungeröstetes Sesamöl =1)

Bezugspunkt war ein kommerziell erhältliches, aus ungerösteter Sesamsaat hergestelltes Öl. Seine Induktionszeit lag bei 5,75 Stunden und ist in Abb.V-13 als relativer Induktionsfaktor=1 dargestellt. Zum Vergleich wurden die Induktionsfaktoren von zwei kommerziellen Pflanzenölen bestimmt. Sonnenblumenöl und Maiskeimöl wiesen Induktionszeiten auf, die bis zu 50% tiefer lagen. Dagegen wies ein kommerziell erhältliches, aus gerösteter Sesamsaat hergestelltes Öl eine etwa 25 % längere Induktionsperiode gegenüber dem kommerziell ungerösteten Öl auf. Diese Tendenz wird an Hand mehrerer Sesamöle, die aus selbst gerösteter Saat hergestellt worden waren, näher diskutiert (Siehe Kapitel 2.1.2).

V.2.1.2 Einfluss der Röstbedingungen auf die antioxidative Wirkung

Um den Einfluss der Röstung auf die Induktionszeit darzustellen, wurden selbst hergestellte Öle, deren Ausgangssaat auf 140°C, 160°C, 180°C und 200°C geröstet worden waren, in den Versuch eingesetzt. Überraschenderweise wiesen die Öle aus 140°C und 160°C gerösteter Saat fast identische Induktionszeiten auf, und zwar genauso wie das ungeröstete Handelsprodukt. Dagegen verlängerte sich die Induktionszeit auf das doppelte, als ein aus 180°C gerösteter Saat hergestelltes Öl im Ranzimaten umgesetzt wurde. Die Induktionszeit verlängerte sich aber um fast auf das 7 fache, als ein Öl eingesetzt wurde, dessen Ausgangsölsaart auf 200°C erhitzt worden war. Der Grund hierfür ist ganz offensichtlich die in Sesamöl aus gerösteter Ölsaart enthaltenen Antioxidantien. Als nämlich einem Sesamöl die Antioxidantien mittels Säulenchromatographie entzogen wurden, entstand ein Produkt, das bereits nach 1 Stunde am Ranzimaten autoxidativ vollständig abgebaut war. Dieses Öl zeigte somit extrem niedrige Oxidationsstabilität.

Abb.V-14: Induktionsfaktor der Sesamöle



V.2.2 Antioxidative Inhaltsstoffe in Sesamöl

Sesamöl ist nun besonders durch sein Verhalten nach Rösten der Sesamsaat interessant geworden. Während kalt gepresstes Sesamöl mehr oder weniger normale antioxidative Eigenschaften aufweist, nimmt die autoxidative Stabilität dann besonders zu, wenn die Sesamsaat vor Ölpressung erhitzt worden war. Diese Effekte wurden im Folgenden stofflich näher untersucht.

V.2.2.1 Natürliche Antioxidantien

In Tab.V-5 sind die Tocopherolkonzentrationen einiger Öle zum Vergleich dargestellt.

Tab.V-5: Gehalt an Tocopherolen und Vit. E-Aktivität von Pflanzenölen

(Souci et al. 1994)

Gehalt an	Sesamöl	Sojabohnen- öl	Maiskeimöl	Sonnen- blumenöl	Olivenöl (mg/100g)
Gesamt-Tocopherol	29,07	107,76	106,30	66,28	13,29
α - Tocopherol	0,37	9,30	25,62	61,40	11,91
β - Tocopherol	1,40	1,26	0,92	2,15	0,10
γ - Tocopherol	25,20	69,45	73,07	2,73	1,28
δ - Tocopherol	2,10	27,74	3,25	-	-
Vit. E-Aktivität	3,47	17,03	33,77	62,53	12,08

Wie man leicht erkennen kann, zeigen die Öle gewisse Unterschiede auf. In Sesamöl ist der Gehalt an Gesamt-Tocopherol gegenüber Sojabohnenöl und Maiskeimöl relativ niedrig. Ferner ist eine für Fette etwas atypische Konzentration der Tocopherol-Isomeren zu sehen. Während Sonnenblumenöl und Olivenöl hauptsächlich das biologisch sehr aktive α -Tocopherol enthalten, findet man in Sesamöl relativ wenig davon, dafür aber eine relativ große Konzentration von γ -Tocopherol. Maiskeim- und Sojabohnenöl enthalten noch höhere Konzentrationen an γ -Tocopherol, allerdings auch sehr viel höhere α -Tocopherol-Konzentrationen als Sesamöl. Dieses ist nur mit geringen Mengen α -Tocopherol ausgestattet und enthält auch deutlich geringere Mengen an γ -Tocopherol als Soja- und Maiskeimöl. Dennoch übertrifft Sesamöl alle anderen Nahrungsfette in seiner autoxidativen Stabilität. Hierfür werden Sesamol und Sesamolin verantwortlich gemacht, die lignanartige Struktur enthalten und daher die autoxidative Wirkung sehr stark steigern können. Wegen struktureller Ähnlichkeiten wird auch Sesamin hier zugezählt. Die Art und die Gehalte an sogenannten Sesamantioxidantien sind je nach Varietät und Herstellungsart leicht schwankend, und daher wurden im Folgenden deren Gehalte in verschiedenen Sesamölproben bestimmt. Maiskeim- und Sonnenblumenöl enthalten dagegen nur Tocopherole als Antioxidantien.

Tab.V-6: Gehalte an Antioxidantien und Sesamin in Ölen aus verschiedenen stark gerösteten Sesamsaaten unterschiedlicher Provenienzen

Rösttemperatur	γ -Tocopherol	Sesamol	Sesamolin	Sesamin (mg/100g)
140°C	63,0	-	567,8	549,4
160°C	60,8	1,0	551,9	538,6
180°C	55,2	4,2	507,0	553,2
200°C	38,8	19,4	196,6	449,9
Kommerziell ungeröstet	43,5	-	294,6	588,4
Kommerziell Geröstet	51,6	2,4	334,1	450,5

Kommerziell ungeröstetes Sesamöl und das aus der 140°C-Röstung stammende Sesamöl enthielten ausschließlich γ -Tocopherol und Sesamolin als Antioxidantien, wobei Sesamin nur in vivo (in Leber) antioxidativ umgewandelt wird (Namiki 1995) und nicht für die Oxidationsstabilität des Öls interessant ist.

Die in Tab.V-6 angegebene Werte bedürfen der Diskussion. Zunächst muss darauf hingewiesen werden, dass die kommerziell erhältlichen Proben unabhängige Einzelproben darstellen. Lediglich die 140°C... bis 200°C erhitzten Proben sind von einheitlicher Herkunft. Es kann erkannt werden, dass mit steigender Rösttemperatur die Konzentrationen an γ -Tocopherol, möglicherweise durch Zersetzung, sinken. Auch die Sesamolinkonzentrationen verringern sich mit der angewandten Rösttemperatur. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Konzentrationen an Sesamol ansteigen: Konnte diese Verbindung in der bei 140°C gerösteten Probe gar nicht nachgewiesen werden, so stieg ihr Gehalt mit der Rösttemperatur von 1 mg/100g(160°C) über 4,2 mg/100g(180°C) auf 19,4 mg/100g(200°C) an.

V.2.2.2 Der Einfluss der Röstung auf die antioxidativen Inhaltsstoffe

Um den Einfluss der Röstung auf Veränderung der Antioxidantien aufzuklären, wurden die Gehalte an Antioxidantien der verschiedenen stark gerösteten Sesamölproben bestimmt. In Tab.V-6 wurden die Ergebnisse aufgelistet, und in den folgenden Abbildungen sind die Gehalte der wichtigsten Antioxidantien in Sesamölen, die aus verschiedenen gerösteten Sesamsaaten gewonnen worden sind, anschaulich als Säulendiagramme dargestellt.

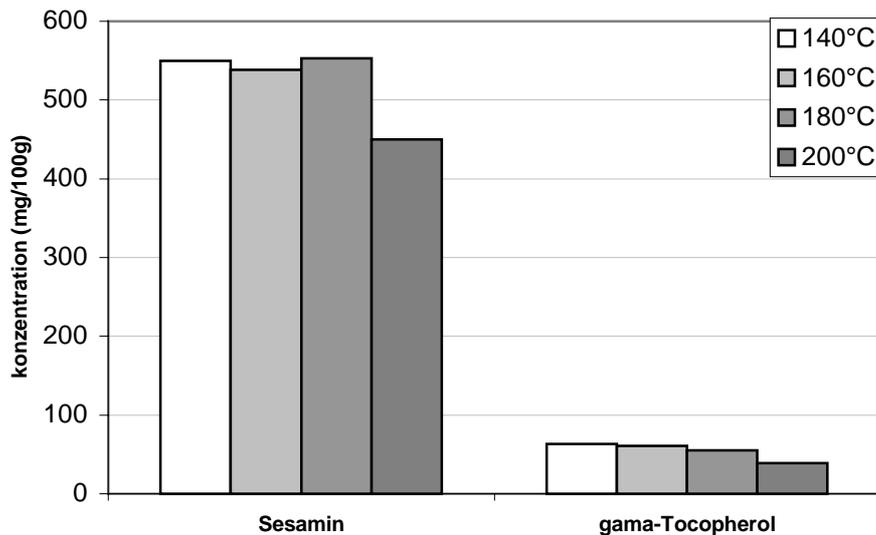


Abb.V-15: Gehalte an γ -Tocopherol und Sesamin in Ölen aus verschiedenen gerösteten Sesamsaaten

Hier stellt sich nun heraus, dass die γ -Tocopherolgehalte nach Erhitzen der Saat auf 140°C kaum abgenommen haben und somit wies γ -Tocopherol gewisse Hitzestabilität auf (Pongracz 1988). Der Tocopherolabbau wird dann allerdings sichtbar nach Rösten auf 160°C oder 180°C. So weist Öl, das aus Sesamsaat nach Erhitzen auf 200°C gepresst worden war, eindeutig niedrigere Werte (ausgedrückt als γ -Tocopherol) auf. In Tab.V-6 beträgt der Gehalt des γ -Tocopherols in dem aus der 140°C-Röstung stammenden Öl immerhin 63 mg/100g, dessen Menge auf 38,8 mg/100g absinkt, wenn die Ölsaart auf 200°C geröstet wurde (Verlust 40 %). Sesamin scheint dagegen relativ hitzestabil zu sein. Allerdings erfährt diese Verbindung bei 200°C auch einen gewissen Abbau.

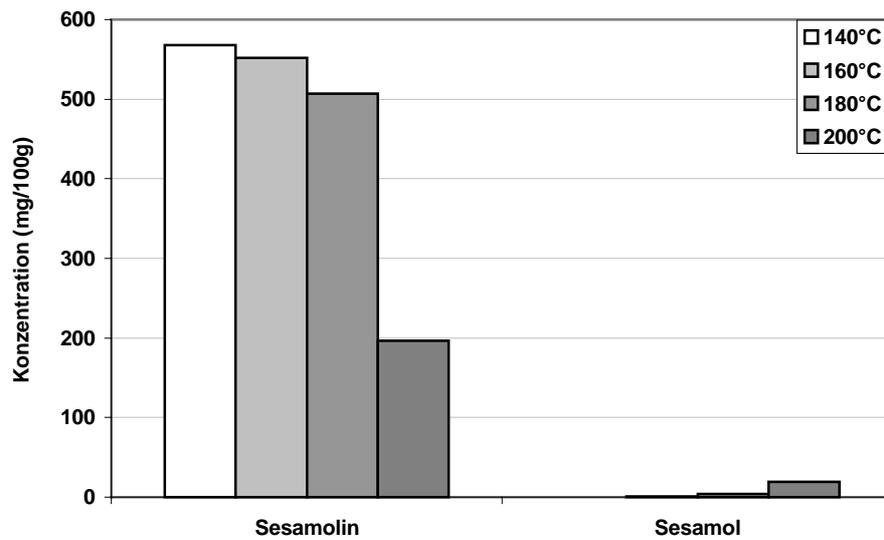


Abb.V-16: Gehalte an Sesamol und Sesamol in Ölen aus verschieden gerösteten Sesamsaaten

In ähnlicher Weise wie die Gehalte des sesamtypischen Antioxidans, des Sesamols von praktisch 0 auf 19,4 mg/100g ansteigen, wird das Sesamol abgebaut.

Hierbei wird ein Zerfall des Sesamols in Sesamol und Samin diskutiert (Deshpande et al 1996, Namiki 1995). Von diesen Produkten wird nur dem Sesamol eine antioxidative Eigenschaft zugesprochen. Der Gehalt an Sesamol beträgt bei Erhitzen auf 200°C 200 mg/100g und lässt einen Verlust von etwa 65 % erkennen. (Siehe Abb. V-16)

V.2.2.3 Sesamoldimere und Stoffe mit chinoider Struktur

Durch quantitative Bestimmung der Sesamantioxidantien wurde festgestellt, dass Sesamol und Sesamolin während der Ranzimat-Alterung abgebaut wurden. Trotzdem blieb etwas Sesamol auch nach dem Ende der Induktionsperiode noch nachweisbar, das offensichtlich beim Sesamolin-Zerfall nachgeliefert wurde. Daher sollte aufgeklärt werden, wie der Abbauvorgang von Sesamol abläuft und ob seine Abbauprodukte auch antioxidativ wirksam sind.

Der Sesamol-Abbau wurde von Kikugawa et al. (1983) und Fukuda et al. (1986) wie folgt beschrieben (Abb. V-17)

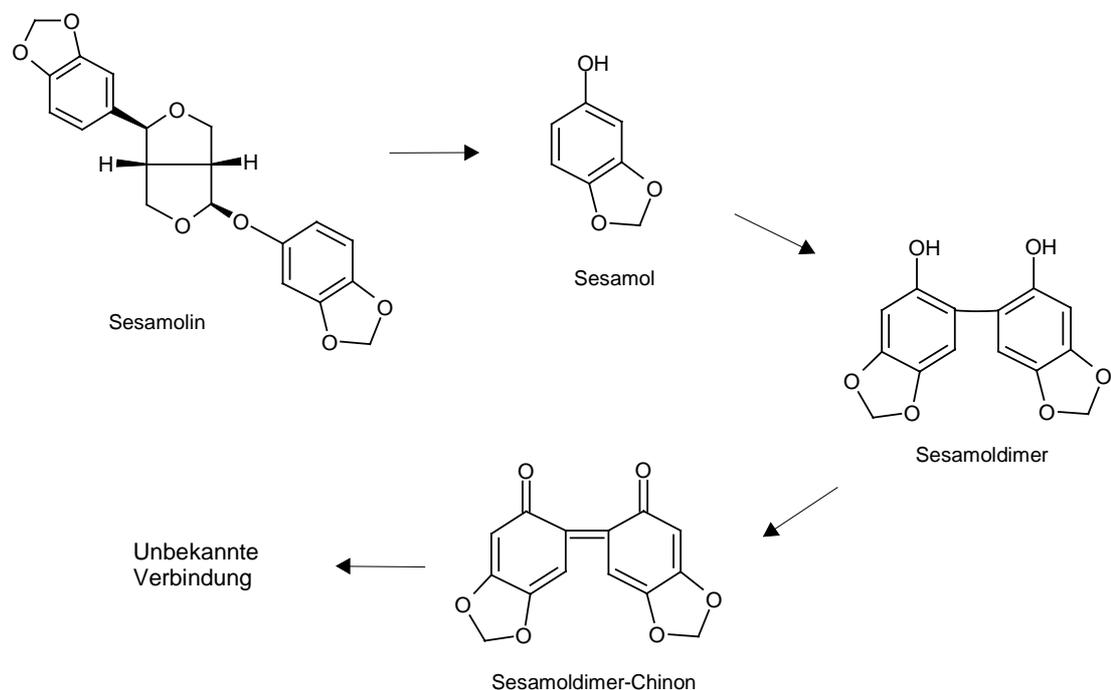


Abb.V-17: Abbauprodukte von Sesamol und Sesamolin (Kikugawa et al 1983)

Danach wird Sesamol bei thermischer Behandlung (Röstung) aus Sesamolin frei gesetzt. Da es selbst nicht hitzestabil ist, reagiert es leicht weiter. Dabei entstehen ein Sesamoldimeres und ein Sesamoldimer-Chinon. Diese Abbauprodukte wurden von den Autoren allerdings nur im Modellsystem bestätigt und in den Sesamölproben selbst bisher nicht gefunden.

Bei dieser Untersuchung wurde nach Hitzebehandlung von Sesamol im Modellsystem eine eindeutige Farbänderung beobachtet, die die Anwesenheit der oben beschriebenen Abbauprodukte andeutet. Die aufbereiteten Ethanolfraktionen waren je nach

Reaktionszeit von farblos über violett bis braun gefärbt, und die spektralphotometrische Untersuchung zeigte folgende Charakteristik:

Tab.V-7: Extinktion und Absorptionsmaxima von Sesamol in Abhängigkeit von der Erhitzung (in Paraffinöl gelöst)

Inkubationszeit von Sesamol (min)	Farbe der Ethanolfraktion	Extinktion bei 540 nm	Absorptionsmaxima (nm)
10	farblos	0,03	298
30	Violett	0,31	299
60	Dunkelviolett	0,36	303
120	Braun	0,64	309

Den Publikationen von Kikugawa et al. (1983) und Fukuda et al. (1986) ist zu entnehmen, dass Sesamoldimer eine Violettfarbe aufweist und das Sesamoldimer-Chinon eine Braunfarbe. Die Färbungen der erhaltenen Ethanolösungen entsprechen dieser Angabe. Ihre Extinktionen bei 540 nm stiegen mit der Inkubationszeit an, und die Absorptionsmaxima verschoben sich zu höheren Wellenlängen.

Um die strukturellen Veränderungen zu bestimmen, wurde die violettfarbige Lösung des 30 min inkubierten Sesamolproduktes zur LC/MS-Messung eingesetzt.

Hier war neben Sesamol (MG 138) ein Peak bei der Retentionszeit von 4,1 min mit Fragmenten von 273 und 274 zu sehen. Da der unbekannte Peak aus dem LC-Lauf wegen seiner Farbigkeit sichtbar war, wurde zuerst angenommen, dass es sich unter dem Peak um 2 Verbindungen handelt. Trotz Variierung des Fließmittels an der HPLC war nur ein Peak zu detektieren. Ob sich zwei Substanzen darunter verbergen, konnte man nicht genau feststellen. Daher wurde versucht, die Verbindungen an Hand der Fragmente nach LC/MS und LC/MS/MS zu zuordnen. Diese sind in Tab.V-8 aufgelistet.

Tab.V-8: Fragmente der Abbauprodukte von Sesamol

Retentionszeit (min)	Fragmente (m/e)	Tochterfragmente (m/e)
4,1	273(M+1)	243 (-30) 215 (-58) 159 (-114)
	243	
4,1	274	216 (-58)

Die zugehörige Molemassen betragen: Sesamol 138, Sesamodimer 274, Sesamodimer-Chinon 272

Während Fragmente des Sesamols nicht aufgezeichnet wurden, da es in den isolierten Peaks nicht enthalten war, ergaben sich wesentliche Fragmente bzw. Tochterionen des Sesamoldimeren bzw. des Sesamodimer-Chinons.

Dagegen wurden Tochterionen (m/e= 77, 78, 79) aus den phenolischen Anteil des Sesamoldimeren nicht abgebildet. Es wird daher postuliert, dass bei Sesamol-Zersetzung in der Hitze besonders Sesamodimer-Chinon gebildet wurde. Beide Substanzen waren als Standards (Standardsubstanz) nicht erhältlich.

Die antioxidative Aktivität der Abbauprodukte des Sesamols wurden mittels Ranzimat-Messung bestimmt und die Ergebnisse in Tab.VIII-14 aufgelistet. Hierzu wurde Sesamol (S. Kapitel VIII.2.11) in Mengen von 0,1% zu ungeröstetem Sesamöl (Bioprodukt) zugegeben.

Die Ergebnisse zeigten mit zunehmender Inkubationszeit steigende antioxidative Wirkung. Ihre Aktivität ist indes mit der von Sesamol in etwa vergleichbar, wobei Sesamoldimere nach Kikugawa (1983) eine stärkere Wirksamkeit als Sesamol aufwies. Die Abbauprodukte sind vermutlich aber von gewisser Wichtigkeit für die antioxidative Wirkung des gerösteten Sesamöls. In den untersuchten Ölproben wurden solche Produkte nicht nachgewiesen. Stattdessen wurde eine andere, unbekannte Verbindung mittels HPLC abgetrennt. Ihre Isolierung und Strukturbestimmung waren nicht das vorliegende Thema dieser Dissertation. Es wird vermutet, dass diese Verbindung möglicherweise durch weitergehende Zersetzung des Sesamols entstanden ist. Leider wurde die Anwesenheit der oben genannten Abbauprodukte in den untersuchten Ölproben nicht bestätigt, dagegen wurde eine andere unbekannte Verbindungen mittels HPLC beobachtet. Daher ist es nicht auszuschließen, dass Sesamodimer und Sesamodimer-Chinon in Sesamöl eine weitere Reaktion eingehen und somit eine unbekannte Verbindung entsteht.

V.2.2.4 Veränderung der Inhaltsstoffe bei der Ranzimat- Alterung

Die wichtigsten Untersuchungen betrafen das Verhalten der Öle während der sogenannten Ranzimat-Alterung. Bei diesem Verfahren werden die Öle im Ranzimaten auf 110°C erhitzt und Luft eingeleitet. Der Luftsauerstoff sowie die Hitze regen nun vor allem die mehrfach ungesättigten Fettsäuren zur Autoxidation an, wobei Spaltprodukte dieser Fettsäuren in eine Vorlage getrieben werden, in der sie eine Leitfähigkeit auslösen. Interessant für unsere Messungen war in jedem Fall die Induktionsperiode, während die autoxidativ ausgelösten Reaktionen durch Antioxidantien inhibiert wurden. Die Messung einer Induktionsperiode ist bereits in Abb.IV-10 (s. Seite 51) dargestellt. Das Ende der Induktionsperiode wurde nach Übereinkunft bei 300 μ S am Wendepunkt der Kurve festgelegt, wo sich die Bildung der Abbauprodukte exponentiell entwickelte. Die charakteristische Induktionszeit wurde durch Anlegen der Tangenten an diesem Punkt bestimmt.

Um das Verhalten der Antioxidantien während der Alterungsprozesse am Ranzimaten zu studieren, wurden Öle zu bestimmten Zeitpunkten während der Alterung entnommen und die Antioxidantien durch HPLC quantitativ bestimmt. In Abb.V-18a und 18b sind ihre relativen Mengen als Säulendiagramme dargestellt, die die auf die Einwaage des Öls bezogenen Konzentrationen darstellen. Nach 40 Stunden hatten die Ölproben eine harzartige Konsistenz angenommen, so dass diese Analyse mit einem größeren Fehler behaftet war. Diese werden hier nicht mit dargestellt.

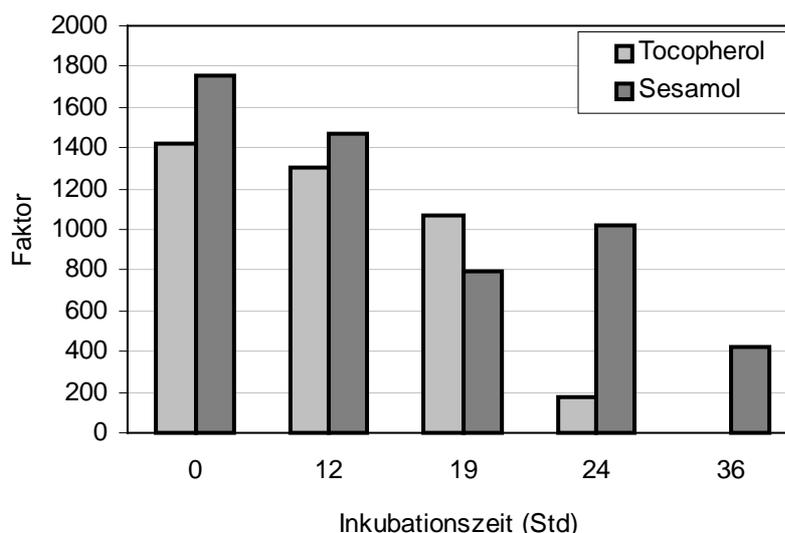


Abb.V-18a: Gehalte von Antioxidantien in Sesamöl (Rösttemperatur 200°C) während der Ranzimat-Alterung*

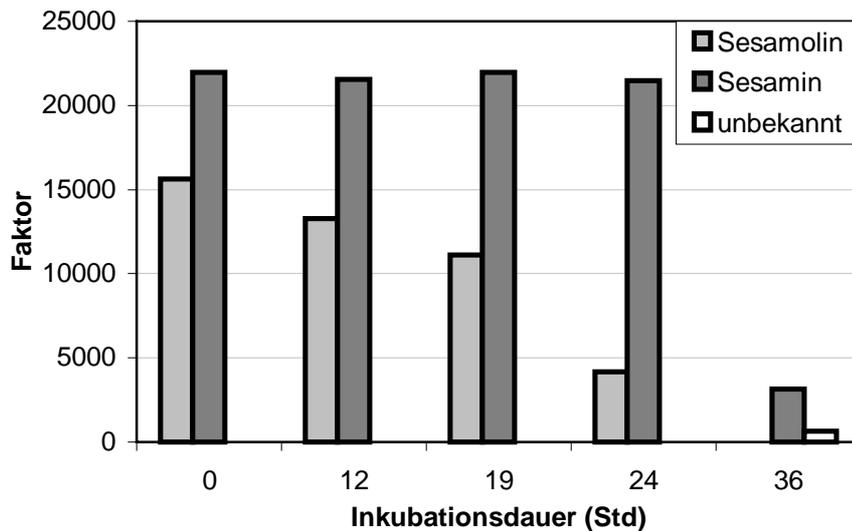


Abb.V-18b: Gehalte von Antioxidantien in Sesamöl (Rösttemperatur 200°C) während der Ranzimat-Alterung*

* Die Faktoren stellen die relative Konzentrationen dar, welche als die Peakfläche, bezogen auf die Öleinwaage, berechnet wurden.

Wie zu erkennen ist, wird das γ -Tocopherol total abgebaut, und zwar lange vor dem Ende der Induktionsperiode. Normalerweise war das Ende der Induktionsperiode „200°C-Sesamöl“ 38 Stunden nach Start der Reaktion erreicht. Anders verhält sich das Sesamol. Zwar weist es 24 Stunden nach dem Start der Reaktion bereits einen Verlust von etwa 40 % auf (Diese Aussage setzt die lineare Proportionalität zwischen den Faktoren in Abb.V-18a/18b und der Konzentration der Antioxidantien voraus). Es stellt sich aber eine Konzentration von etwa 25 % der Ausgangsmenge ein, die auch nach dem Ende der Induktionsperiode unzersetzt übrig bleibt. Dieses Verhalten wird auf die schon erwähnte Zersetzung des Sesamolins zurückgeführt, die ebenfalls vor Ende der Induktionsperiode ihren Abschluss findet und wobei Sesamol entsteht. Obwohl Sesamol ebenfalls einer Zersetzung anheim fällt, wird es durch Zerfallen des Sesamolins nachgeliefert. Dies geht auch aus Abb.V-19 hervor.

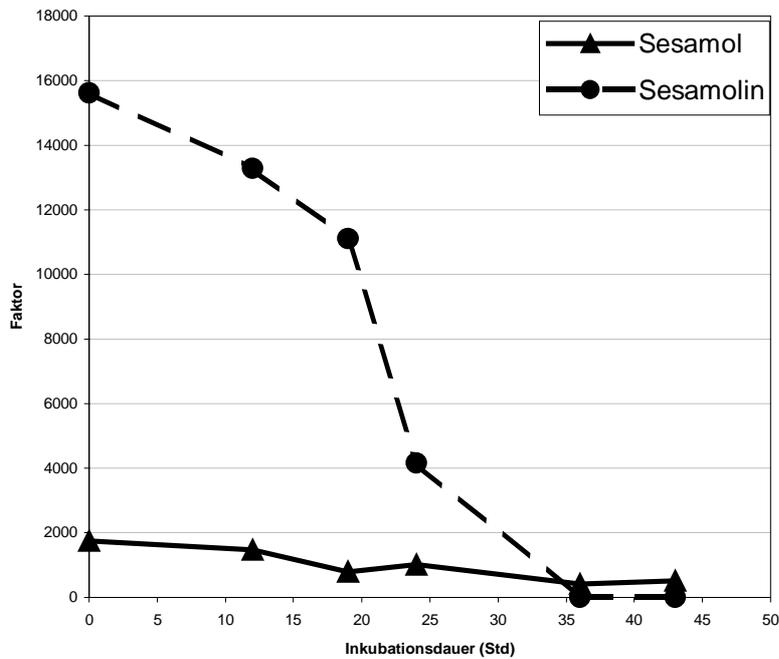


Abb.V-19: Vergleich der Sesamol- und Sesamolin-Gehalte in geröstetem Sesamöl in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

Relativ temperaturbeständig scheint das Sesamin zu sein, obwohl nach Ende der Induktionsperiode auch hier nur geringe Restmengen gemessen wurden. Der Grund für dieses Verhalten könnte eventuell in einer Einbindung der Sesamins in die nach Ende der Induktionsperiode entstehenden Verharzungsprodukte liegen, also auf einem Analysenfehler beruhen. Ein gleichzeitig entstandener Peak eines möglichen Abbauproduktes wurde nicht beobachtet. Der oben beschriebene Peak einer unbekannt Substanz wurde weder durch Inkubation von Sesamol, noch von Sesamolin und Sesamin, die aus Sesamölen durch Chromatographie enthalten worden war, gebildet. Auch in der Fachliteratur war dieser Peak bisher nicht beschrieben worden.

V.2.3 Wirkung von Braunstoffen als Antioxidantien

Öl aus gerösteter Sesamsaat ist braun gefärbt. Das ist nicht verwunderlich, da sich die Saat aus verschiedenen Kohlenhydraten (Zellulosen, Hemizellulosen, Pektinen, Monosacchariden (Xylose etc.) Aminosäuren usw.) zusammensetzt. Diese Stoffe liefern die Voraussetzung für die Entstehung zunächst niedermolekularer Kohlenhydrate und anderer reaktiver Verbindungen, die im Sinne einer Maillardreaktion oder Karamelisierung miteinander weiter reagieren können und so Braunstoffe bilden.

Diese Braunstoffe sind zum Teil öllöslich, und die meisten von ihnen lösen sich in heißem Wasser. Die in Öl gelösten Braunstoffen sind verseifbar und verbleiben bei der Verseifung in der Fettsäure-Fraktion.

Aus dem Pressrückstand von bei 200°C gerösteter Sesamsaat wurden durch Heißwasser-Extraktion etwa 200 mg eines braungefärbten Materials isoliert. Dieses Material wurde durch Behandlung in der Ultrafiltration in 3 Fraktionen aufgetrennt, die Molmassen folgender Verteilung zeigten: Fraktion 1: >1,000 Da, Fraktion 2: >5,000 Da, Fraktion 3: > 10,000 Da.

Wie die dünnschichtschromatographische Auftrennung (Abb.V-20) ergab, lieferten die Braunstoffe nach Hydrolyse einigen Monosaccharide; vor allen Mannose, Arabinose, Galactose und Xylose. Besonders der Mannose-Anteil von Fraktion 3 betrug fast 45 % ihrer Masse.

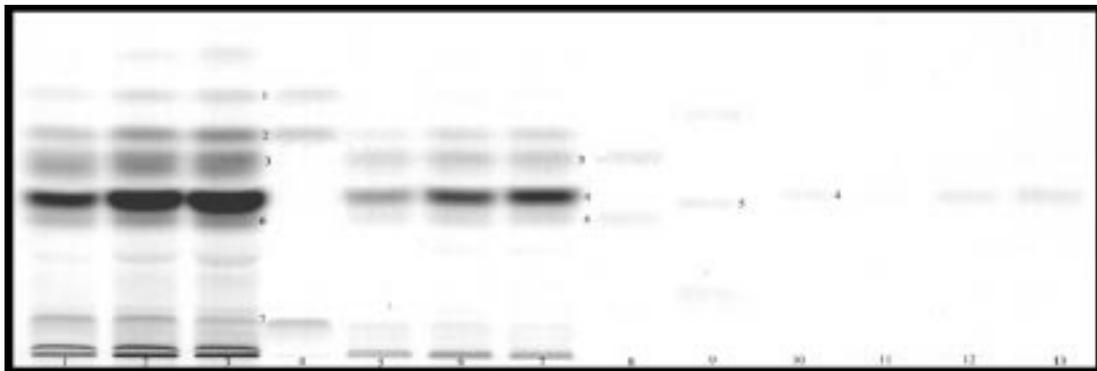


Abb.V-20: Dünnschichtschromatogramm von Fraktion 1,2 und 3

Melanoidine und andere Braunstoffe besitzen antioxidative Aktivität (Namiki 1988; Nienaber & Eichner 1995; Franzke & Iwainsky 1954; Friedmann 1996; Kawashima et al 1977; Lingnert & Lundgren 1980; Rhee & Kim 1975). Deshalb wurden auch die aus gerösteter Sesamsaat gewonnenen Braunstoffe auf ihre antioxidative Eigenschaften untersucht.

So wurden unterschiedlichen Menge von Braunstoff der Fraktion 1 (> 1,000 Da) zu kommerziell ungeröstetem Sesamöl zugegeben und am Ranzimatn vermessen. Das Ergebnis waren Steigerungen der antioxidativen Aktivität bis zu 25%, bezogen auf das Öl, wobei, wie die Abb.V-21 zeigt, eine Proportionalität der antioxidativen Wirkung zur zugesetzten Menge des Braunstoffes erkennbar ist.

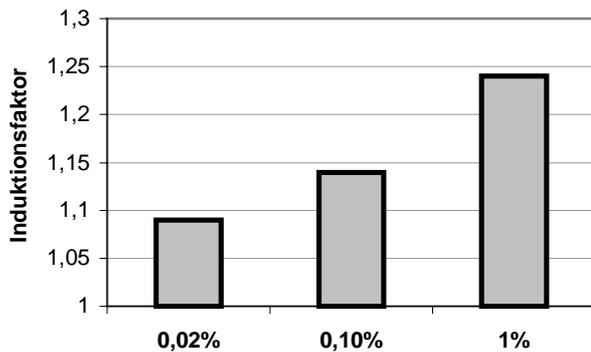


Abb.V-21: Relative Induktionsfaktoren (bezogen auf Bioöl = 1,0) durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Braunstoff, Fraktion 1

In Abb.V-22 ist das antioxidative Verhalten der 3 Braunstofffraktionen an ihren Induktionsfaktoren abzulesen. Hier wurden jeweils 1 % Braunstoffe der Molmassen von 1,000, 5,000 und 10,000 Da zu ungeröstetem Sesamöl gegeben und das antioxidative Verhalten relativ zum Bioöl ausgedrückt. Wie ersichtlich ist, ist die Fraktion 1 am meisten antioxidativ wirksam (relative Zunahme von 25 %). Die Steigerung der antioxidativen Wirksamkeit nach Zugabe von Braunstoffen der Molmassen > 5000 Da und > 10,000 Da bewegte sich rel. bei 15 %.

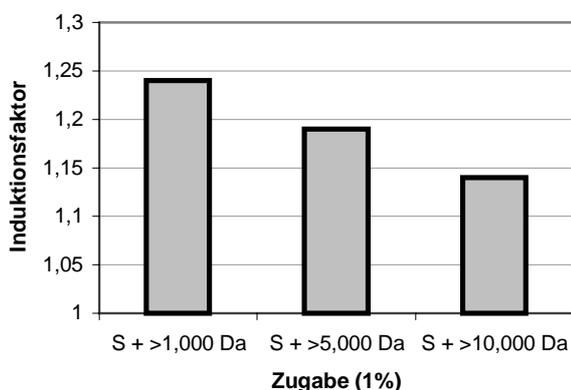


Abb.V-22: Zugabe von Braunstoffen mit verschiedener Molmassen

V.2.3.1 Untersuchung von Standardmelanoidinen

Vom AK Prof. Kroh* wurden 2 Standardmelanoidine zur Verfügung gestellt, die durch Erhitzen äquimolarer Mengen Xylose mit Arginin oder Glycin hergestellt worden waren. Diese Melanoidine wurden als Rohprodukt (undialysiert) und in dialysierter Form mit einer Ausschlussgrenze von 100,000 Da zur Verfügung gestellt. Diese Braunstoffe wurden zu Sonnenblumenöl bzw. Sesamöl in verschiedenen Mengen zugefügt. Wie

Abb.V-23 erkennen lässt, nimmt die antioxidative Aktivität, ausgedrückt als Induktionsfaktor, jeweils mit der Menge des eingesetzten Braunstoffes zu. Dabei werden die höchsten Werte mit dem undialysierten Braunstoff aus Xylose/Arginin (etwa doppelter Wert im Vergleich zum Bioöl) erreicht. Dieser Wert fällt nach Zugabe von 0,2 % des dialysierten Braunstoffs auf etwa die Hälfte. Es wird auch sichtbar, dass Verbindungen der niedrigeren Molmassen die größere antioxidative Aktivität entwickeln. Aber auch die Struktur der Aminosäure ist offensichtlich für die Reaktion des Braunstoffs wesentlich. So lieferten Braunstoffe aus Arginin als Aminosäure-Anteil durchweg sehr viel höhere Werte antioxidativer Aktivität als Glycin. Diese Ergebnisse entsprechen den von Sauerstoff-Aufnahme, Radikalfänger-Eigenschaft und Reduktionsvermögen der jeweiligen Melanoidine. (s. Kapitel IV.4.4.2) Allerdings lösen sich die Braunstoffe umso schlechter, je höher ihre Molmassen sind.

Ein aus Arabinose und Glycin nach dem gleichen Verfahren hergestellter Braunstoff ergab ähnliche Werte.

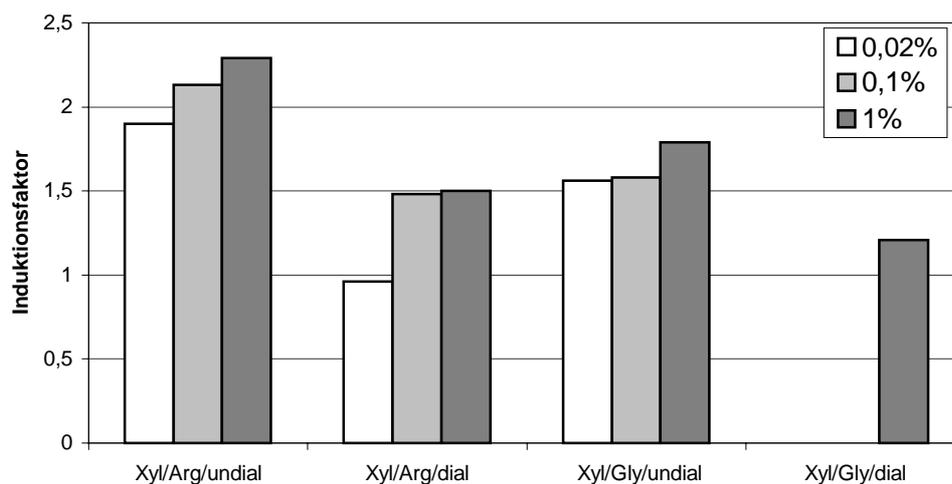


Abb.V-23: Antioxidative Aktivitäten nach Zugabe verschiedener Standardmelanoidine zu Sesamöl aus ungerösteter Saat
 Es bedeuten: Xyl/Arg/undial: Nicht dialysierter Braunstoff aus Xylose und Arginin
 Xyl/Arg/dial: Dialysierter Braunstoff aus Xylose und Arginin
 Xyl/Gly/undial: Nicht dialysierter Braunstoff aus Xylose und Glycin
 Xyl/Gly/dial: Dialysierter Braunstoff aus Xylose und Glycin

Ein interessantes Ergebnis resultierte aus der Zugabe der beiden Standardmelanoidine zu Sonnenblumen- und Sesamöl und Vergleich der Werte. (Abb.V-24)

* Herrn Prof. Dr. L. Kroh und Frau Dr. B. Cämmerer sei für die Überlassung der Melanoidine auch an dieser Stelle höflich bedankt.

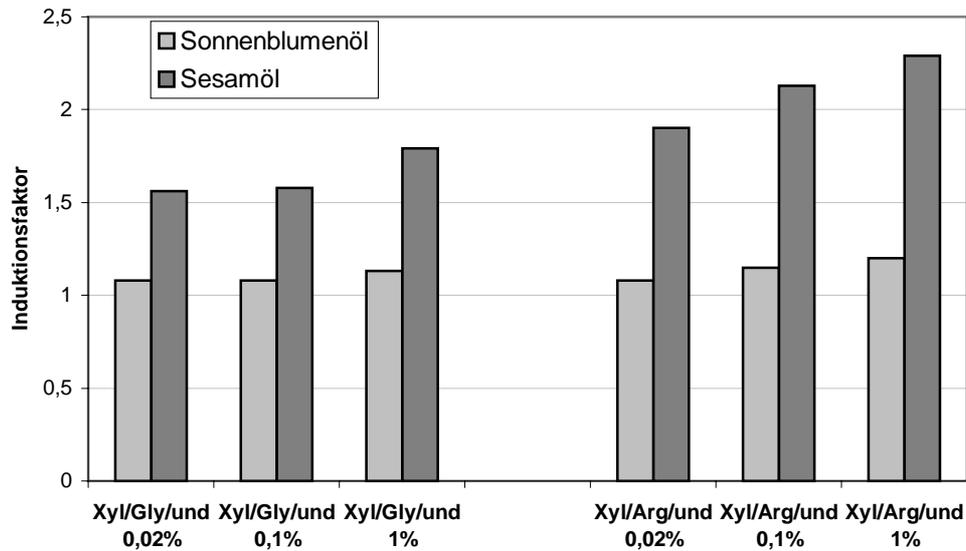


Abb.V-24: Antioxidative Wirkung von 2 Standardmelanoidinen in jeweils 3 Konzentrationen nach Zugabe zu Sonnenblumen- und Sesamöl

Hier zeigte sich, dass die antioxidative Wirkung der Braunstoffe in Sesamöl durchweg höher ausfiel als in Sonnenblumenöl. Es drängt sich die Vermutung auf, dass dies mit den dominierenden Tocopherolen zusammenhängen kann: α -Tocopherol in Sonnenblumenöl, während in Sesamöl γ -Tocopherol dominiert. Eventuell sind die in Abb.V-24 projizierten Werte eine Bestätigung der These Namikis (1995), der einen starken Synergismus von Braunstoffen zum γ -Isomeren des Tocopherols beschrieben hat.

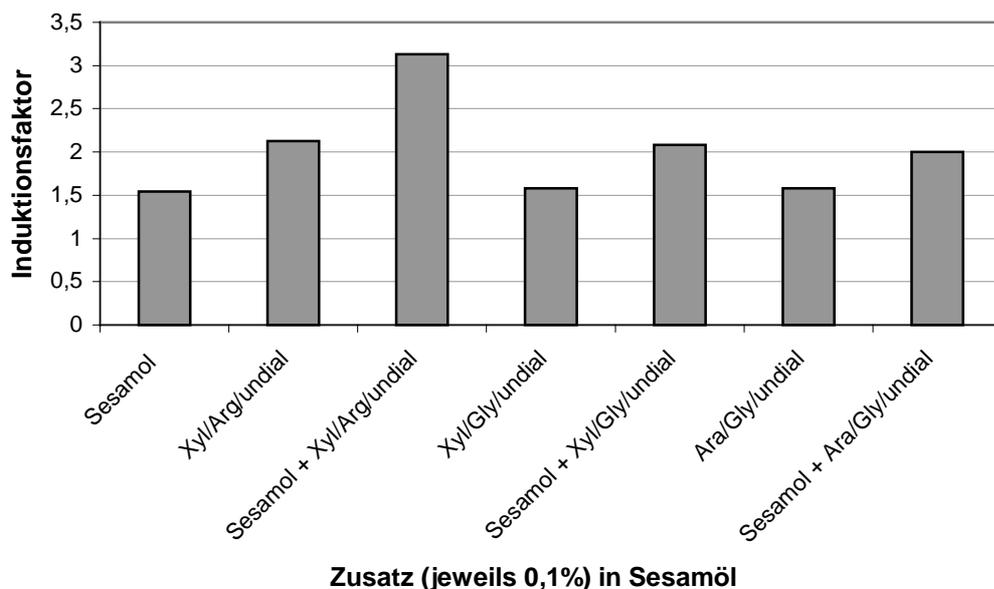


Abb.V-25: Additive Wirkung von Sesamol und 3 Standardmelanoidinen nach Zugabe zu Sesamöl aus ungerösteter Saat

In einem zusätzlichem Versuch wurde auch die Wechselwirkung zwischen Sesamol und Melanoidinen in Sesamöl überprüft.

Abb.V-25 zeigt die Erhöhung der Induktionsfaktoren von Bioöl mit 0,1% Sesamol, wenn zusätzlich 0,1% undialysierte Braunstoffe zugefügt wurden. Hier zeigten alle zugesetzten Melanoidine eine additive Wirkung und besonders jene Melanoidine aus Xylose + Arginin wirkten stärker als Melanoidine aus Pentose + Glycin.

VI Zusammenfassung

Sesamöl ist nicht nur wegen seines milden, nussartigen Aromas bekannt, sondern entwickelt relativ starke antioxidative Wirkungen. Es enthält kaum α -Tocopherol, das im Sonnenblumenöl dominiert, dafür aber das γ -Isomere, dies allerdings auch nur zu $\frac{1}{10}$ der mengen in soja- und Maiskeimöl. Dennoch ist seine Oxidations-Stabilität doppelt so hoch wie in den genannten Ölen. Deshalb wird ein Synergismus zwischen dem γ -Tocopherol und lignanähnlich gebauten Verbindungen in Sesamöl diskutiert.

Es ist reich an Ölsäure und Linolsäure. Offenbar steigt die antioxidative Wirkung in Sesamöl mit der Rösttemperatur an, denen die Ölsaart vor Pressung unterworfen worden war.

Um diese Zusammenhänge näher zu untersuchen, wurden neben Handelsprodukten aus gerösteter bzw. ungerösteter Ölsaart auch 4 Proben Ölsaart auf 140°C, 160°C, 180°C und 200°C erhitzt und die daraus erhaltenen Öle am Ranzimaten mittels ihrer Induktionszeit auf ihre antioxidative Kapazität untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die antioxidative Wirkung bei Röstung auf 180°C auf das doppelte und aus bei 200°C gerösteter Ölsaart auf fast das Siebenfache anstieg. Die letztgenannte Ölprobe verfärbte sich tiefbraun, während bei niedrigeren Temperaturen gewonnene Öle hellgelb bis farblos aussahen. Gleichzeitig haftete dem bei 200°C gewonnenen Öl eine stark brenzliche Geruchsnote an.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die durch Röstung bewirkte antioxidative Wirkung des Produktes in eine Korrelation zum Aroma zu setzen.

Durch Säulenchromatographie wurden die wichtigsten Antioxidantien des Sesamöls identifiziert: Sesamin wirkt im Körper bedingt antioxidativ. Es ist noch bei 180°C stabil, zersetzt sich aber bei 200°C. Sesamol verstärkt seine Konzentration mit steigender Temperatur auch über 200°C. Es wird vermutet, dass es durch thermischen Abbau des Sesamolins entsteht und nachgeliefert wird. γ -Tocopherol ist bis 180°C ziemlich stabil, wird aber bei noch höherer Temperatur abgebaut. Schließlich wurden ein Sesamoldimeres und eine Verbindung, die als Sesamoldimer-Chinon bezeichnet wurde, nach Inkubation von Sesamol in Paraffinöl unter Erhitzen auf 200 °C nachgewiesen. Im Sesamöl selbst gelang dieser Nachweis nicht.

Um die Alterungsbeständigkeit von γ -Tocopherol und Sesamol zu testen, wurden beide bei 110°C im Ranzimaten bis zu 36 Stunden lang erhitzt. Während das Tocopherol nach 24 Stunden fast ganz abgebaut war, konnten in dem Produkt noch etwa 30% des

ursprünglichen Sesamols nachgewiesen werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass Sesamol auch bei der Alterung aus Sesamolin gebildet und nachgeliefert wird.

Nachdem bekannt ist, dass auch Melanoidine aus der Maillardreaktion antioxidative Wirkung besitzen, wurden verschiedene Standardmelanoidine dem Sesamöl zugemischt und ihre Wirkung im Ranzimatentest getestet. Dabei konnte mit der Zugabemenge der zugesetzten Melanoidine eine steigende Wirkung nachgewiesen werden. Sesamöl reagiert aber auch allein viel stärker antioxidativ als Sonnenblumenöl, so dass ein Synergismus mit dem γ -Tocopherol vermutet wird. In einem zusätzlichen Versuch konnte gezeigt werden, dass die antioxidative Wirkung des Sesamols additiv mit der Menge an zugesetztem Standardmelanoidin ansteigt, wobei Melanoidine aus Xylose + Arginin sehr viel stärker wirksam waren als aus Xylose (oder anderen Pentosen) mit Glycin hergestellte Braunstoffe.

Um die Aromaeigenschaften von Sesamöl aus verschiedenen stark gerösteten Ölsaaten zu beschreiben, wurden zwei Sensorikgruppen aus je 30 Europäern bzw. Asiaten eingesetzt. Dabei wurde in einem Beliebtheitstest von europäischen Sensorikprüfern die auf 140°C bis auf 180°C isolierten Proben akzeptiert, während das auf 200°C geröstete Öl wegen seiner stark brenzlichen Geruchsnoten abgelehnt wurde. Dieses Öl wurde aber von den asiatischen Probanden (die hauptsächlich aus Korea stammten) noch akzeptiert. Solche Öle werden dort allerdings gehandelt!

Um die Aromastoffe zu beschreiben, wurden Öle aus nicht gerösteter oder bei 140°C, 160°C, 180°C und 200°C gerösteter Ölsaat zur Gewinnung der Aromastoffe mit den gängigen Verfahren behandelt und die Extrakte durch Anwendung der GC/MS und Sniffinganalyse untersucht. Dabei wurde für jede Probe ein Aromaprofilogramm gewonnen, wobei die Geruchseindrücke meistens durch identifizierte Verbindungen belegt wurden.

Insgesamt wurden mittels GC/MS 136 flüchtige Verbindungen identifiziert, von denen 83 Verbindungen durch AEVA sensorische Wirkungen erkennen ließen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Aldehyde (aus der Fettoxidation), Pyrazine, Pyrrole, Phenole, Thiazole und Disulfide, die jeweils einen Einfluss auf das erstellte Aromaprofil erkennen ließen.

Aus den sensorischen Beschreibungen, der Aromastoffanalyse und dem Verhalten der getesteten Öle ergibt sich, dass für Asiaten durchaus Öle angeboten werden können, die nach Rösten auf 200°C gewonnen wurden. Für den europäischen Markt sollte Sesamsaat dagegen nicht über 180°C erhitzt werden. Beide Öle besitzen charakteristische Aromastoffe und zeichnen sich durch eine deutlich messbare Erhöhung der Antioxidationsstabilität aus.

VII LITERATURVERZEICHNIS

- Ajibola, O.O. (1993)
Expression of oil from sesame seeds
Canadian Agricultural Engineering, 35
- Amrani-Hemaimi, M.; Cerny, Ch.; Fay, L.B. (1995)
Mechanismus of formation of alkylpyrazines in maillard reaction
J. Agric. Food Chem., 43, 2818-2822
- Aschbach, R. (1997)
Pflanzenextrakte als natürliche Antioxidantien Screening-Produktion-Applikation¹
Lebism. Technol., 30, 50-55
- Baltes, J. (1975)
Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten
Berlin: Parey
- Baltes, W. (1978)
Modelluntersuchungen zur Maillardreaktion
Z. Lebensm. Unters. Forsch., 167, 403-409
- Baltes, W. (1979)
Röstaromen
Deutsch. Lebensm.-Rundsch., 75, 2-6
- Baltes, W. (1980)
Die Bedeutung der Maillardreaktion für die Aromabildung in Lebensmitteln
Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem., 34, 39-47
- Baltes, W. (2000)
Lebensmittelchemie
5. Aufl., Berlin: Springer
- Bastl, R. (1999)
Einfluss der Vorbehandlung auf die Genese flüchtiger Aromastoffe beim Braten von Schweinefleisch
Dissertation, TU-Berlin
- Belitz, H.-D.; Grosch, W. (1992)
Lehrbuch der Lebensmittelchemie
4. Aufl., Berlin: Springer
- Benedickt, G. (1976)
Sesam als Rohstoff für das Backgewerbe, Ursprung, Charakteristik, Einsatzmöglichkeiten
Getreide, Mehl und Brot, 30, 323-325

- Boatright, W.L.; Crum, A.D. (1997)
Odor and flavor contribution of 2-pentylpyridine to soy protein isolates
JAOCS, 74, 1575-1581
- Bockisch, M. (1993)
Nahrungsfette und Nahrungsöle
Stuttgart: Ulmer
- Bohnenstengel, C. (1991)
Modellreaktion zur Maillard-Reaktion. Umsetzung von Asparaginsäure bzw. Asparagin mit Glucose bei drei für die Lebensmittelherstellung relevanten Temperaturen
Dissertation, TU-Berlin
- Bohnenstengel, F. (1993)
Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die gaschromatographische Spurenanalyse von flüchtigen Verbindungen am Beispiel von Modellsystemen und industriell produzierten Fleischaromen
Dissertation, TU-Berlin
- Budowski, P. (1950a)
Sesame oil. III. Antioxidant properties of sesamol
JAOCS, 27, 264-267
- Budowski, P.; Menezes, F.G.T.; Dollear, F.G. (1950b)
Sesame oil. V. The stability of sesame oil
JAOCS, 27, 377-380
- Burdach, K.J. (1988)
Geschmack und Geruch
Stuttgart: Verl. Hans Huber
- Cämmerer, B.; Kroh, L.W. (1995)
Investigation of the influence of reaction condition on the elementary composition of melanoidins
Food Chem., 53, 55-59
- Cämmerer, B. (1999)
Persönliche Mitteilung
- Czemy, M.; Wagner, R.; Grosch, W. (1996)
Detection of odor-active ethenylalkylpyrazines in roasted coffee
J. Agric. Food Chem., 44, 3268-3272
- Deshpande, S.S.; Deshpande, U.S.; Salunkhe, D.K. (1996)
Sesamöl, in: Bailey's industrial oil and fat products, Vol 2
Chichester/UK: Wiley, 457-495

- Dool, van den; Kratz, R. (1963)
A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography
J. Chromatogr., 11, 463-469
- El-Adawy, T.A. (1997)
Effect of sesame seed protein supplementation on the nutritional, physical, chemical and sensory properties of wheat flour bread
Food Chem., 59, 7-14
- El-Sawy, A.A.; Soliman, M.M.; Fadel, H.M. (1988)
Identification of volatile flavour components of roasted red sesame seeds
Grasas y Aceites, 3,160-162
- El-Sawy, A.A.; Osman, F.; Fadel, H.M. (1989)
Volatile components of roasted black sesame seeds
SÖFW, 18, 677-679
- El-Sharkawy, A. A. et al. (1986)
Changes in main components of raw and roasted peanut and sesame seeds
Egyptian Journal of Food Science, 14, 13-22
- Farmer, L.J.; Mottram, D.S.; Whitfield, F.B. (1989)
Volatile components produced in Maillard reactions involving cysteine, ribose and phospholipid
J. Sci. Food Agric. 49, 347-368
- Findley, J.D.; Higginbottom, C.; Smith, J.A.B.; Lea, C.H. (1946)
The effect of the preheating temperature on the bacterial count and storage life of whole milk powder spray-dried by Krause process
J. Dairy Res., 14, 378
- Flidner, I.; Wilhelmi, F. (1989)
Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik
Hamburg: Behr
- Frankel, E.N.; Huang, Sh.-W.; Aeschbach, R. (1997)
Antioxidant activity of green teas in different lipid systems
JAOCS, 74, 1309-1315
- Franzke, C.; Iwinsky, H. (1954)
Zur antioxidativen Wirksamkeit der Melanoidine, 1. Mitteilung
Deutsch. Lebensm.-Rundsch., 50, 251-254
- Friedmann, M. (1996)
Food browning and its prevention: An overview
J. Agric. Food Chem., 44, 631-653

- Fukuda, Y.; Nagata, M.; Osawa, T.; Namiki, M. (1986)
 Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil, and the effect of using the oil for frying
 Agric. Biol. Chem., 50, 857-862
- Fukuda, Y.; Namiki, M. (1988)
 Recent studies on sesame seed and oil
 Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaish, 35, 552-562
- Gerhardt U. (1990)
 Gewürze in der Lebensmittelindustrie: Eigenschaften-Technologien-Verwendung
 Hamburg: Behr
- Godshall, M.A. (1997)
 How carbohydrates influence food flavor?
 Food Technol., 51, 63-67
- Grosch, W. (1982)
 Lipid degeneration products and flavors, in: Food Flavors, Morton, I.D.; McLeod, A.J. (ed), Amsterdam: Elsevier Science Publishing Comp., 325
- Grosch, W. (1987b)
 Enzymatische Bildung von Aromastoffen aus Lipiden
 Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. 41, 40-46
- Grosch, W. (1990)
 Analyse von Aromastoffe
 Chemie in unserer Zeit, 24, 82-89
- Guth, H.; Grosch, W. (1989)
 3-Methylnonane-2,4-dione – An intense odour compound formed during flavour reversion of soya-bean oil
 Fat Sci. Technol., 91(6), 225-230
- Hadorn, H.; Zürcher, K. (1974)
 Zur Bestimmung der Oxydationsstabilität von Ölen und Fetten
 Deutsch. Lebensm.-Rundsch., 70, 57-65
- Hammond, E.G. (1989)
 The flavors of dairy products
 In: Flavorchemistry of lipid Foods, Min, D.B.; Smouse, Th.H. (ed.)
 Champaign, Illinois: Amer. Oil Chem. Society, 1989, 222-236
- Han, J.S.; Ahn, S.-Y. (1993)
 Effects oil refining processes on oil characteristics and oxidation stability of sesame oil
 J. Korean Agric. Chem. Society, 36

- Hashim, L.; Chaveron, H. (1996)
Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting
Food Res. Int., 28, 619-623
- Hofmann, T.; Schieberle, P.; Grosch, W. (1996a)
Model studies on the oxidative stability of odor-active thiols occurring in food flavors
J. Agric. Food Chem., 44, 251-255
- Hofmann, T.; Schieberle, P. (1996b)
Studien zur Bildung der intensiven Aromastoffe 2-Furfurylthiol und 2-Methyl-3-Furanthiol
im Verlauf der Maillard-Reaktion
Lebensmittelchemie, 51, 112-120
- Hofmann, T.; Schieberle, P. (1998)
Quantitative model studies on the effectiveness of different precursor systems in the
formation of the intense food odorants 2-furfurylthiol and 2-methyl-3-furanthiol
Agric. Food Chem., 46, 235-241
- Homma, S.; Terasawa, N.; Kubo, T.;
Yoneyama-Ishii, N.; Aida, K.; Fujimaki, M. (1997)
Changes in chemical properties of melanoidin by oxidation and reduction
Biosci. Biotech. Biochem., 61, 533-535
- Itoh, H.; Kawashima, K.; Chibata, I. (1975)
Antioxidant activity of browning products of triose sugar and amino acid
Agric. Biol. Chem., 39, 283-284
- Jennings, W.G.; Filsoof, M. (1977)
Comparison of sample preparation techniques for gaschromatographic analyses
J. Agric. Food Chem., 25, 440
- Kägi, M.K.; Wüthrich, MD and B. (1993)
Falafel burger anaphylaxis due to sesame seed allergy
Annals of Allergy, 71, 127-129
- Kamal-Eldin, A.; Appelqvist, L. A. (1994a)
Variation in fatty acid composition of the different acyl lipids in seed oils from four
sesamum species
JAOCS, 71, 135-139
- Kamal-Eldin, A.; Appelqvist, L.A. (1994b)
Variation in the composition of sterol, tocopherols and lignans in seedoils from 4
sesamum species
JAOCS, 71, 149-156
- Kamal-Eldin, A.; Appelqvist, L.A. (1995a)
The effects of extraction methods on sesame oil stability
JAOCS, 72, 967-969

- Kamal-Eldin, A.; Pettersson, D.; Appelqvist, L.A. (1995b)
Sesamin increases tocopherol levels in rats fed *ad libitum*
Lipids, 30, 499-505
- Katsuzaki, H.; Kawasumi, M.; Kawakishi, S.; Osawa, T. (1992)
Struktur von neuartigen antioxidativen Lignan-Glucosiden isoliert aus Sesam
Biosci. Biotech. Biochem., 56, 2087-2088
- Kawashima, K.; Itoh, H.; Chibata, I. (1977)
Antioxidant activity of browning products prepared from low molecular carbonyl
compounds and amino acids
J. Agric. Food Chem., 25, 202-204
- Kim, Y.-S.; Hartman, Th.G.; Ho, Ch.-T. (1996)
Formation of 2-pentylpyridine from the thermal interaction of amino acids and 2,4-
decadienal
J. Agric. Food Chem., 44, 3906-3908
- Kikugawa, K.; Arai, M.; Kurechi, T. (1983)
Participation of sesamol in stability of sesame oil
JAOCS, 60, 1523-1533
- Kirigaya, N.; Kato, H.; Fujimaki, M. (1968)
Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products, Part I.
Relation of color intensity and reductones with antioxidant activity of browning reaction
products
Agr. Biol. Chem., 32, 287-290
- Knopf, K. (1975)
Lebensmitteltechnologie - Gewinnung und Verarbeitung der Lebensmittel in Industrie und
Großbetrieben
Paderborn:Schöningh
- Kochhar, S.P. (1995)
An Overview of influence of processing on minor components of oils and fats, in: Oils-
Fats-Lipids, Proceedings of the 21st world congress of the international society of fat
research
Bridgewater: PJ Barnes & Associates
- Kunert-Kirchhoff, J. (1988)
Umsetzungen von Phenylalanin mit reduzierenden Zuckern und ausgewählten
Zuckerabbauprodukten im Laborautoklaven
Dissertation TU-Berlin
- Leitsätzen für Gewürze und andere würzende Mittel (1987)
F. d. Bek. vom 9. Juni 1987

- Likens, S.T.; Nickerson, G.B. (1964)
Determination of certain hop oil constituents in brewing products
Am. Brew. Chem. Proc., 5-13
- Lingnert, H.; Lundgren, B. (1980)
Antioxidative maillard reaction products, IV. Application in sausage
J. Food Processing and Preservation, 4, 235-246
- Linke H. (1983)
Zählen getostete Leinsamen und Sesamkörner zu den Gewürzen?
Fleischwirtschaft 63, 5, 843
- Lyon, C.K. (1972)
Sesame: current knowledge of composition und use¹
JAOCS, 49, 245-249
- Maarse, R. (1981)
Application in other fields of research, in: Isolation, Separation and identification of
volatile compounds in aroma research, Maarse, R; Belz, R.
Berlin: Akademie Verlag, 1-4 und 258-269
- Maarse, H. (ed.) (1991)
Volatile compounds in foods and beverages
New York: Dekker
- Macku, C.; Shibamoto, T. (1992)
Formation of N-alkylpyrroles in corn oil / amino acid model systems
Food Chem., 45, 33-36
- Maga, J.A. (1981)
Pyrroles in foods (Review),
J. Agric. Food Chem., 29, 691-694
- Maga, J.A. (1982)
Pyrazines in foods: an update
Critical Rev. Food Sci. Nutr., 16, 1-48
- Manley, C.H.; Vallon, P.P.; Erickson, R.E. (1974)
Some aroma components of roasted sesame seed
Food Sci., 39, 73-76
- Min, D.B.; Smouse, Th.H. (ed.) (1985)
Flavor chemistry of fats and oils
Champaign, Illinois: AOCS Press
- Mulders, E.J. (1973)
The Odour of white bread IV
Z. Lebens. -Unters. -Forsch., 151, 310-317

- Münch, P.; Hofman, T.; Schieberle, P. (1997)
Comparison of key odorants generated by thermal treatment of commercial and selfprepared yeast extracts: influence of the amino acid composition on odorant formation
J. Agric. Food Chem., 45, 1338-1344
- Nakamura, Sh.; Nishimura, O.; Masuda, H.; Mihara, S. (1989)
Identification of volatile flavor components of the oil from roasted sesame seeds
Agric. Biol. Chem., 53, 1891-1899
- Namiki, M.; Shigeta, A.; Hayashi, T. (1982a)
Antioxidant effect of the reaction mixture of dehydroascorbic acid with tryptophan
Agric. Biol. Chem., 46, 1199-1206
- Namiki, M.; Hayashi, T.; Shigeta, A. (1982b)
Isolation and identification of an antioxidant product from the reaction mixture of dehydroascorbic acid with tryptophan
Agric. Biol. Chem., 46, 1207-1212
- Namiki, M. (1988)
Chemistry of maillard reactions: Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens
Adv. Food Res., 32, 115-184
- Namiki, M. (1995)
The chemistry and physiological functions of sesame
Food Rev. Int., 11, 281-329
- Nelson, D.A.; Hallen, R.T. (1989)
A study of volatiles from the pyrolysis of starch and glucose
J. Anal. App. Pyrolysis 12, 11-19
- Neumann, M.; Molnar, P. (1991)
Sensorische Lebensmitteluntersuchung
2. Aufl., Leipzig: Fachbuchverlag
- Nienaber, U.; Eichner, K. (1995)
The antioxidative effect of maillard reaction products in modelsystem and roasted hazelnuts
Fat Sci. Technol., 97, 435-444
- Oberparleitner, S. (1996)
Untersuchungen zu Aromavorstufen und Aromabildung von Kakao
Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München

- Ohloff, G.; Flament, I.; Pickenhagen, W. (1985)
 Flavor Chemistry
 Food Rev. Int., 1, 99-148
- Pardun, H.; Kroll, E. (1972)
 Bestimmung der Oxydationsstabilität von Ölen und Fetten mit Hilfe einer automatischen
 Version des Swift-Testes
 Fette, Seifen, Anstrichmittel. Die Ernährungsindustrie, 74, 366-375
- Pardun, H. (1976)
 Analyse der Nahrungsfette
 Berlin: Parey
- Pangborn, R.M. (1981)
 A critical review of threshold. Intensity, and diskriptive analyses in flavor research; in:
 Flavour 81, Schreier, P. (ed.)
 Berlin: Walter de Gruyter, 3-32
- Park, D.; Maga, J.A.; Johnson, D.L.; Morini, G (1995)
 Major volatiles in toasted sesame seed oil
 J. Food Lipids, 2, 259-268
- Pickard, M.D.; Jones, T.J.; Tyler, R.T. (1996)
 By-products utilization, in: Bailey's industrial oil and fat products, Vol. 4
 Chichester/UK: Wiley, 603-630
- Pittet, A.O.; Huzra, D.E. (1974)
 Comparative study of flavour properties of thiazole derivates
 J. Agric. Food Chem., 22, 264-269
- Pokorny, J. (1989)
 Flavor chemistry of deep fat frying in oil, in: Flavor chemistry of lipid foods Min, D.B.;
 Smouse, Th.H. (ed.), Champaign, Illinois: AOCS
- Pongracz, von G. (1988)
 Hitzestabilität der Tocopherole
 Fat Sci. Technol. 90, 247-251
- Rehm, S.(1976)
 Die Kulturpflanzen der Tropen und Subtropen
 Stuttgart: Ulmer, 108-110
- Rhee, C.; Kim, D.H. (1975)
 Antioxidant activity of acetone extracts obtained from a caramelization-type browning
 reaction
 J. Food Sci., 40, 460-462

- Ritter, U. (1999)
Flüchtige Aromastoffe der Kakao- und der Cupuacupulpe
Dissertation, TU-Berlin
- Roos, K. B. de (1997)
How lipids influence food flavor?
Food Technol., 51, 60-62
- Rothe, M. (1978)
Einführung in die Aromaforschung
Berlin: Akademie-Verlag
- Rothe, M.; Thomas, B. (1963)
Aromastoffe des Brots, Versuch einer Auswertung chemischer Geschmacksanalysen mit Hilfe des Schwellenwerts
Z. Lebensm. -Unters. -Forsch., 119, 302-310
- Ruther, J. (1993)
Untersuchungen zur Zusammensetzung handelsüblicher Fleischessenzen
Dissertation, TU-Berlin
- Sachs, H. (1987)
Pyrolytische Untersuchungen an Fructose-Alanin und Fructose-Valin sowie an ihren Ausgangsverbindungen als Beitrag zur Kenntnis der Maillard-Reaktion
Dissertation, TU-Berlin
- Salunkhe, D.K.; Do, J.Y. (1976)
Biogenesis of Aroma constituents of fruits and vegetables
Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 8, 161-190
- Schieberle, P. (1993)
Studies on the flavour of roasted white sesame; in: Progress in flavour precursor studies, Schreier, P; Walterhalter, P. (ed.)
Carol Stream: Allured, 343-359
- Schieberle, P. (1996)
Odor-active compounds in moderately roasted sesame
Food Chem., 55, 145-152
- Schreier, P. (1987)
Isolierung von Aromastoffen.-Entscheidender Schritt bei der Analyse von Lebensmittelaroma
Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem., 41, 25-34
- Schulz, T.H.; Flath, R.A.; Mon, R.; Egging, S.B.; Teranish, R. (1977)
Isolation of volatile compounds from a model system
J. Agric. Food Chem., 25, 446-449

Shahidi, F.; Aishima, T.; Abou-Gharbia, H.A.; Youssef, M.; Shehata, A.A.Y. (1997)
Effect of processing on flavor precursor amino acids and volatiles of sesame paste
(Tehina),
JAOCS, 74, 667-678

Shimoda, M.; Shiratsuchi, H.; Nakada, Y.; Yin, W.; Osajima, Y. (1996)
Identification and sensory characterization of volatile flavor compounds in sesame seed
oil
J. Agric. Food chem., 44, 3909-3912

Shimoda, M.; Nakada, Y.; Nakashima, M.; Osajima, Y. (1997)
Quantitative comparison of volatile flavor compounds in deep-roasted and light-roasted
sesame seed oil
J. Agric. Food chem., 45, 3193-3196

Siegmund, B.; Leitner, E.; Mayer, I.; Farkas, P.;
Sadeka, J.; Pfannhauser, W.; Kovác, M. (1996)
Untersuchungen zur Problematik der Extraktion von Aromastoffen mit der simultanen
Destillation-Extraktion nach Likens-Nickerson
Deutsch. Lebensm.-Rundsch., 92, 286-290

Soliman, M.M.; Kinoshita, S.; Yamanishi, T. (1975)
Aroma of roasted sesame seeds
Agric. Biol. Chem., 39, 973-977

Soliman, M.M.; El-Sawy, A.A. (1986)
Identifikation of volatile flavor components of roasted white sesame seed
Acta Aliment., 15, 251-263

Souci, S.W.; Fachmann, W.; Kraut, H. (1994)
Food composition and nutrition tables
5. Aufl., Stuttgart: CRC Press

Sporik, R.; Hill, D. (1996)
Allergy to peanut, nuts, and sesame seed in Australian children
British Medical J., 313, 1477-1478

Stoll, M.; Winter, M.; Guatschi, F.; Flament, I.; Willhalm, M. (1967)
68. Recherches sur les arômes : I. Sur l'arôme de café
Helv. Chim. Acta, 50, 628-637

Stone, H.; Sidel, J.; Oliver, S.; Woolsey, A.; Singleton, R.C. (1974)
Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis
Food Technol., 28, 24-33

Tai, Ch.-Y.; Ho, Ch.-T. (1997)
Influence of cysteine oxidation on thermal formation of Maillard aromas
J. Agric. Food Chem., 45, 3586-3589

- Takeoka, G.; Perrino, Ch.; Buttery, R. (1996)
Volatile constituents of used frying oils
Agric. Food Chem., 44, 654-660
- Tashiro, T.; Fukuda, Y.; Osawa, T.; Namiki, M. (1990)
Oil and minor components of sesame(*Sesamum indicum L.*) strains
JAOCS, 67, 508-511
- Ulrich, F.; Grosch, W. (1987)
Identification of the most volatile flavour compounds formed during autoxidation of linolic acid
Z. Lebensm. -Unters. -Forsch., 184, 277-282
- Vitzthum, O.G.; Werkhoff, P. (1974)
Oxazoles and thiazoles in a coffee aroma
J. Food Sci., 39, 1210-1215
- Wanasunara, P.K.J.P.D.; Shahidi, F.; Shukla, V.K.S. (1997)
Endogenous antioxidants from oilseeds and edible oils
Food Rev. Int., 13, 225-292
- Wankhede, D.B.; Tharanathan, R.N. (1976)
J. Agric. Food Chem., 24, 655
- Weurman, C. (1969)
Isolation and concentration of volatiles in food odor research
J. Agric. Food Chem., 17, 370
- Whitfield, F.B. (1992)
Volatiles from interactions of maillard reactions and lipids
Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 31, 1-58
- Wu, R.-K. (1991)
Aromatic plant materials in chinese foods and beverages
Food Rev. Int., 7, 417-443
- Xing, Y.; White, P.J. (1997)
Identification and function of antioxidants from oat groats and hulls
JAOCS, 74, 303-307
- Yamaguchi, N.; Koyama, Y.; Fujimaki, M. (1981)
Fraction and antioxidative activity of browning reactionproducts between D-xylose and glycine
Prog. Food. Nutr. Sci., 5, 429-439
- Yamaguchi, N. (1986)
Antioxidative activity of the oxidation products prepared from melanoidins
Dev. Food. Sci., 13, 291

- Yen, G.C.; Shyu, S.L.; Lin, T.C. (1986)
Studies on improving the processing of sesame oil, I. Optimum processing conditions
Food Sci. China, 13, 198-211
- Yen, G.C.; Lai, S.H. (1987)
Comparison of quality of sesam oils from different varieties of sesame
Food Sci. China, 14
- Yen, G.C.; Shyu, S.L. (1988)
Effects of various pretreatments of sesame seed on the oil yield and quality of sesamöl
J. the Chinese Agr. Chem. Society, 26
- Yen, G.C.; Shyu, S.L. (1989)
Oxidative stability of sesame oil prepared from sesam seed with different roasting
temperatures
Food Chem., 31, 215-224
- Yen, G.-Ch. (1990)
Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame
(*Sesamum indicum*) oil
J. Sci. Food Agric., 50, 563-570
- Yoon, S.H.; Kim, S.K. (1994)
Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining
JAOCS, 71, 227-229
- Yoshida, H. (1994)
Composition and quality characteristics of sesame seed oil roasted at different
temperatures in electric oven
Sci. Food Agric., 65, 331-336
- Yoshida, H.; Takagi, S. (1997)
Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristic of sesame
(*Sesamum indicum*) oil
J. Sci. Food Agric., 75, 19-26
- Zhang, Y.; Ho, C.T. (1991)
Comparison of the volatile compounds formed in the thermal reaction of glucose with
cysteine and glutathione
J. Agric. Food Chem., 39, 760-763
- Zürcher, K.; Hadorn H. (1979)
Erfahrungen mit der Bestimmung der Induktionszeit von Speiseölen
Gordian, 7/8, 183-186

VIII. ANHANG

VIII.1 Experimenteller Teil

VIII.1.1 Analytik der Aromastoffe

VIII.1.1.1 Dynamische Headspace-Analyse

Prinzip

Das temperierte Probengefäß wurde von einem Inertgasstrom(N₂) durchspült, der die Probenbestandteile mit ausreichender Flüchtigkeit mitriss. Mittels einer Adsorbentienfalle wurden die flüchtigen Inhaltsstoffe aus dem Gasstrom angereichert und mit Lösungsmittel eluiert.

Materialien

Diethylether (Merck), 2x dest.
Tenax TA 60/80 (Alltech)
Aktivkohle (Merck, 1,5 mm)
Quarzwatte
Stickstoff
Alkalische KMnO₄-Lösung
getrocknetes NaSO₄ (Merck)
250ml Zweihalskolben NS 29/32, NS 14/23
Gasleitungsrohr NS 14/23
Quickfitaufsatz NS 14/23, GL 18 (Schott)
Reduzierstück NS 29/32 auf NS 14/23
Pasteurpipetten
Teflonschlauch (=3,15 mm
Nadelventil SS-SS2 (Nupro Corporation)
Thermostatisiertes Wasserbad

Durchführung

50g Probe wurde in einen Zweihalskolben eingewogen, zur Vorbereitung des Adsorptionsröhrchens die Pasteurpipette mit Quarzwatte abgedichtet und 350mg Tenax TA eingefüllt. Das mit einem weiterem Stück Quarzwatte nach oben hin abgedichtete Adsorptionsröhrchen wurde mit einigen ml bidest. Ether gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Der Kolben wurde bei 40°C im Wasserbad temperiert, und mittels Gaseinleitungsrohr wurde über die zweite Öffnung ein über Aktivkohle gereinigter Stickstoffstrom mit 240ml/min 3 Std. lang durch den Kolben geleitet.

Nach Beendigung der Gasextraktion wurde das Adsorptionsröhrchen mit 2 ml bidest. Diethylether eluiert, auf 200 µl eingengt und das Eluat im GC eingesetzt.

VIII.1.1.2 Simultane-Destillation-Extraktion

Prinzip

Die wässrige Probenlösung und das Lösungsmittel wurden in getrennten Kolben zum Sieden erhitzt. Die aufsteigenden Dämpfe kondensierten am gleichen Kühler und vermischten sich dort. Die ablaufenden Kondensate entmischten sich und flossen in den jeweiligen Kolben zurück, so dass das zur Extraktion benötigte Lösungsmittel immer wieder destilliert wurde. Auf diese Weise kam es zu einer Anreicherung der wasserdampfgefährlichen Inhaltsstoffe in der organischen Phase.

Materialien

Diethylether (Merck), 2x dest.
Alkalische KMnO_4 -Lösung
getrocknetes NaSO_4 (Merck)
Siedesteine, gegläht
1000ml Rundkolben NS 29
100ml Rundkolben NS 29
100ml Fingerkolben NS 14,5
Reduzierstück NS 45/NS 29
Wasserbad

Durchführung

30g Sesamöl wurden mit 500ml dest. Wasser und 50ml bidest. Diethylether an der Likens-Nickerson-Apparatur für 45 min gekocht. Wegen des Vorliegens eines großen Gehalts an Säuren wurde die organische Phase mit 3x 30 ml NaHCO_3 ausgeschüttelt und mit 30 ml H_2O neutral gewaschen. Der auf 200 μl eingeeengte Extrakt wurde am Gaschromatographen untersucht.

Hierbei wurde als Interner Standard; 30 μg 4-Ethylpyridin zugegeben, um diesen Aufarbeitungsschritt zu überprüfen.

VIII.1.2 Analytik der Antioxidantien

VIII.1.2.1 Isolierung der Antioxidantien Sesamin bzw. Sesamol

Die Isolierung von Sesamol und Sesamin erfolgte nach Budowski(1950b).

Säulenchromatographie

Aluminiumoxid als Säulenmaterial	70g
Säule mit Hahn	10 cm x 3,5 cm
Petrolether(S.p. 40-60 °C)	
Ether	
Chloroform	
Alkoholische KOH(2N)	25 ml
KOH	0,5 mol/l
Sesamöl	100 ml

Für Budouintest

Petrolether	5 ml
Alkoholische Furfurallösung(1 %Vol)	0,1 ml
Salzsäure(37%)	10 ml

Sesamöl wurde über eine Aluminiumoxid-Säule ca. 1 Tag laufen gelassen, wobei unterschiedlich farbige Fraktionen adsorbiert wurden. Die oberste Fraktion zeigte eine dunkelbraune Farbe, dann ein dunkelgelbes Band und darunter sammelte sich die gelbliche Fraktion. Das unten wieder aufgefangene Sesamöl zeigte eine hellgelbe Farbe und reagierte im Baudouintest negativ. Mittels der Rosa-Färbung im Baudouintest könnte man die Anwesenheit von Sesamol, in Sesamöl, nachweisen. Somit wurde erkennbar, dass die Braunstoffe über die Säulenchromatographie konzentriert werden konnten und Antioxidantien an der Säule isoliert adsorbiert wurden.

Das an der Säule adsorbierte Fett wurde mit Petrolether eluiert, bis das Eluat im Baudouintest leicht positiv reagierte. Dann wurde der Teil unterhalb eines gelben Bande und mit Ether am Soxletaufsatz für 6 Stunden extrahiert.

Das nach dem Abdestillieren vom Lösungsmittel verbliebene Öl wurde mit 25 ml alkoholischer KOH für 1 Std verseift. Die heiße Lösung wurde dann mit 100 ml dest. Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt, mit jeweils 60 ml Ether dreimal extrahiert und die Etherfraktion gesammelt. Die Etherphase wurde mit 2 x 40 ml KOH, dann mit je 40 ml dest. Wasser gewaschen, bis sie neutral blieb. Ether wurde abgezogen und das übrig gebliebene Resin in 10 ml Ether gelöst und über Nacht kühl gestellt. Aus dem ausgefallenen weißen Niederschlag wurde Sesamin gewonnen.

Die überstehende Etherphase wurde eingeeengt und mit 1ml Chloroform aufgenommen, dann Petrolether in die Lösung zugegeben, bis Trübung eintrat. Die Lösung wurde kühl gestellt, wobei Sesamolin in Form weißer Kristalle ausfiel.

Die isolierten Antioxidantien wurden durch die Retentionsindices der Referenzsubstanzen überprüft und ihre Reinheit mittels ihrem Schmelzpunkt überprüft.

VIII.1.2.2 Quantitative Bestimmung von Sesamantioxidantien

Aufarbeitung mit Verseifung

Jeweils ca. 5g Probe wurde mittels 50ml 2N ethanolischer KOH für 1 Std. unter Rückfluss heiß verseift, und die wasserlösliche Fettsäurephase wurde mit 100 ml dest. Wasser im Scheidetrichter überführt und mit jeweils 100 ml Petrolether(40-60°C) dreimal ausgeschüttelt. Das Unverseifbare in der Petroletherphase wurde mit Ethanol und Wasser neutral gereinigt und anschließend getrocknet. Der gelbe Rückstand wurde in einer definierten Menge des HPLC-Eluenten gelöst, und daraus wurden die Antioxidantien qualitativ und quantitativ am HPLC gemessen.

Direkte Einspritzung

Daneben wurde die direkte Einspritzung der Probe nach der entsprechenden Verdünnung erprobt und deren Ergebnis mit dem nach der Verseifung verglichen.

Zur quantitativen Auswertung wurde das Ergebnis mit der direkten Einspritzung herangezogen.

Die Berechnung der Gehalte an den jeweiligen Antioxidantien erfolgte über externe Eichkurven.

VIII.1.2.3 Fettsäurezusammensetzung

Probenaufarbeitung

Jeweils 10mg Sesamöl wurden in 500µl tert-Butylmethylether gelöst und mit 250µl Trimethylsulfoniumhydroxid(TMSH) versetzt. Nach 30 Sekunden wurde in einen Gaschromatographen injiziert. Im Injektor des Gaschromatographen wurde das überschüssige Reagens bei 250°C zu Methanol und Dimethylsulfid pyrolisiert und gleichzeitig entstanden aus den Salzen die Methylester.

Die Identifizierung der erhaltenen Fettsäure-Peaks erfolgte mittels Referenzsubstanzen. Somit wurde die prozentuale Fettsäurezusammensetzung des jeweiligen Sesamöls mit einem einfachen und kurzen Aufarbeitungsschritt ermittelt und bei den 6 Sesamölen verglichen.

VIII.1.2.4 Bestimmung der Induktionszeit am Ranzimaten

Gerät 617 Rancimat von Metrohm

Meßbedingungen Ölbadtemperatur: 110 °C
Luftzufuhr: 18 l/Std
Probemenge: 3 g

Zusatzmenge:
0,02% = 0,6mg in 2ml Wasser gelöst, zugesetzt
0,1% = 3 mg
1% = 30 mg

Auswertung

Induktionsfaktor = Probe mit Zusatz / Probe ohne Zusatz

Die Ölbad-Solltemperatur (110°C) wurde am Ranzimaten eingestellt. In die Messgefäße wurden je 50 ml dest. H₂O eingefüllt und die Doppelplatin-Messzellen in die Messgefäße eingesteckt. Jeweils 3 g Probematerial, in diesem Fall Sesamöle bzw. Sonnenblumenöle mit oder ohne Zusatz von Antioxidantien, wurden in den Reaktionsgefäß-Zylinder eingewogen.

Das Luftblasenrohr wurde aufgesetzt und in die Heizzellen eingesetzt.

Mess- und Registriereinheit wurden eingeschaltet und das Flow-Meter wurde mit 18 l/Std eingestellt.

Nach deutlichem Anstieg der Induktionskurven erfolgte die Ermittlung der Induktionszeiten mit einer Tangentenkonstruktion am Punkt der stärksten Krümmung.

Die Zeiten wurde auf 15 min genau abgelesen.

Die Induktionszeit der Proben wurde jeweils 3 mal bestimmt und der Mittelwert ermittelt.

Experimentell betrug der Bestimmungsfehler ± 15 min.

VIII.2 Sensorische Testsfragebögen und Messdaten

VIII.2.1 Fragebogen

Fragebogen I: Dreieckstest von Sesamölen

Protokollbogen für Dreieckstest von Sesamölen

Prüfgut: Geruch von Ölen aus geröstetem Sesam

Datum:

Namen des Prüfers:

Welche Probe unterscheidet sich geruchlich von den anderen ?

Bezeichnen Sie die Probe, durch Einkreisen der jeweiligen Schlüssel-Nr.

Paar-Nr.	Proben-Nr.
1	170 / 613 / 229
2	395 / 170 / 189
3	061 / 907 / 079
4	387 / 399 / 268
5	816 / 518 / 215
6	518 / 395 / 189
7	816 / 170 / 613
8	215 / 061 / 399
9	907 / 387 / 268
10	079 / 399 / 305
11	268 / 079 / 387

Fragebogen II:

Dreieckstest für den Unterschied zwischen Sesamsaat und Sesamöl

Fragebogen für Dreieckstest

Prüfgut : Geruch von gerösteter Sesamsaat
und Sesamölen

Prüfdatum :

Name des Prüfers :

Es sind Probenreihen mit jeweils 3 Proben zu prüfen.
2 Proben sind identisch und eine abweichend.

*Welche Probe unterscheidet sich geruchlich
von den anderen ?*

Umkreisen Sie die abweichende Probe.

Paar-Nr.	Proben-Nr.
1	816 / 518 / 215
2	395 / 170 / 189
3	613 / 229 / 907

Fragebogen III: Beliebtheitstest von Sesamölen

Fragebogen für Rangordnungsprüfung nach Beliebtheit

Prüfgut : Geruch von gerösteten Sesamölen

Datum :

Name des Prüfers :

Sie erhalten 5 Proben (A, B, C, D und E).

Bitte ordnen Sie diese in der Rangfolge nach ihrer Beliebtheit.

Die Proben werden in alphabetischer Reihenfolge geprüft.

Schreiben Sie an der 1. Rangstelle die Kennzeichnung der Probe, die Sie am liebsten mögen und an 5. Rangstelle die Kennzeichnung der am wenigsten beliebten Probe. Dazwischen geben Sie die Rangfolge der übrigen Proben an.

Dann geben Sie die entsprechende Geruchsbeschreibung an.

Rangstelle	Kennzeichnung	Begründung
1. Rangstelle		
2. Rangstelle		
3. Rangstelle		
4. Rangstelle		

Fragebogen IV: Aromaprofilanalyse

Fragebogen für die Geruchsprofilprüfung

Prüfgut : Öle aus geröstetem Sesam

Datum :

Name des Prüfers :

Die Proben werden in alphabetischer Reihenfolge geprüft.
Versuchen Sie zuerst den Gesamtgeruchseindruck der Probe zu beschreiben. Dann bestimmen Sie jeweils nach ihrer Wahrnehmung die Intensität der einzelnen Geruchsnoten. Wenn die entsprechende Geruchsnote nicht wahrnehmbar ist, sollten Sie eine 0 angeben. Hierbei wird die Intensitätsskala von 0 bis 5 verwendet und alle Angaben sollten mit diesen Zahlen erfolgen.

- 0 nicht wahrnehmbar
- 1 sehr schwach
- 2 schwach
- 3 mittelstark / deutlich
- 4 stark
- 5 sehr stark

	A	B	C	D	E
pflanzlich, grün					
nußartig					
süßlich					
aromatisch					
würzig					
ölig, fettig					
ranzig					
röstaromatisch					
brenzlich					
angebrannt					

VIII.2.2 Dreieckstest

Tab.VIII-1: Sensorische Unterschiede zwischen verschiedenen gerösteten Ölen mittels Dreieckstest

Paar-Nr.	Art der Öle	Anzahl der Richtigen von 15	Signifikant * (%)
1	140°C / Kommerziell ungeröstet	15	100
2	140°C / 150°C	10	99
3	140°C / 160°C	15	100
4	150°C / 160°C	12	99,9
5	160°C / 170°C	10	99
6	170°C / 180°C	9	95
7	170°C / 190°C	13	99,9
8	170°C / kommerziell geröstet	14	99,9
9	180°C / 190°C	12	99,9
10	180°C / Kommerziell geröstet	14	99,9
11	190°C / Kommerziell geröstet	15	100

*Nach Fliedner & Wilhelmi (1989) beträgt die Mindestanzahl richtiger Urteile wie folgt:.

Prüfzahl von einfachem Dreieckstest	Mindestanzahl richtiger Urteile bei einem Signifikanzniveau von α (%)		
	0,05 (95)	0,01 (99)	0,001 (99,9)
15	9	10	12

Itab.VIII-2: Sensorische Unterschiede zwischen verschiedenen gerösteten Sesamsaaten und deren Ölen mittels Dreieckstest

Paar-Nr.	Rösttemperatur	Anzahl der Richtigen von 30	Signifikanz * (%)
1	140°C	20	99
2	160°C	17	99
3	180°C	17	99

VIII.2.3 Beliebtheitstest

Tab.VIII-3: Ergebnis der Beliebtheitsprüfung von Sesamölen bei Europäern bzw. Asiaten

Probeöle	Europäer			Asiaten		
	Rangsumme	Mittlere Rangstelle	Bevorzugung (%)**	Rangsumme	Mittlere Rangstelle	Bevorzugung (%)**
A. 140°C	111	3,7	32,5	132	4,4	15,0
B. 160°C	40	1,23	94,3	83	2,77	55,8
C. 180°C	68	2,27	68,3	68	2,27	68,3
D. 200°C	125	4,17	20,8	79	2,63	59,3
E. komm. geröstet*	109	3,63	34,3	81	2,7	57,5

* komm. geröstet: ein kommerziell geröstetes Sesamöl

**Mittlere Rangstelle wurde in % umgerechnet; d.h. die Rangstelle 1 wurde als 100% angenommen und die Rangstelle 5 als 0%.

VIII.2.4 Aromaprofilanalyse

Tab.VIII-4: Aromaprofil der verschieden gerösteten Sesamsaaten

Geruchsnote	140°C	160°C	180°C	200°C	Kommerziell ungeröstet
pflanzlich, grün	1	0	0		2
Nussartig	4	2	1		1
Süßlich	2	1	1		0
Aromatisch	3	3	1		0
Würzig	3	2	1		0
ölig, fettig	1	2	2		1
Ranzig	0	1	1		1
röstaromatisch	3	4	4		0
brenzlich, stechend	1	2	4		0
Angebrannt	0	2	5		0

Tab.VIII-5: Aromaprofile der Öle aus verschiedenen gerösteten Sesamsaaten

Geruchsnote	140°C	160°C	180°C	200°C	Kommerziell ungeröstet	Kommerziell geröstet
Pflanzlich, grün	0	0	0	0	3	1
Nussartig	4	3	1	1	1	2
Süßlich	2	1	0	1	1	1
Aromatisch	3	3	1	1	1	2
würzig	2	2	2	2	0	2
ölig, fettig	2	1	2	2	2	3
ranzig	1	1	1	1	1	2
röstaromatisch	3	3	4	3	0	3
brenzlich, stechend	1	2	4	5	0	2
angebrannt	0	2	4	4	0	1

VIII.2.5 Flüchtige Aromastoffe

In der Tabelle sind alle in den Sesamölen identifizierten Verbindungen nach Substanzgruppen geordnet und in der Reihenfolge des Molgewichts sortiert.

Die Identifizierung einiger Verbindungen wurden mit authentischen Referenzsubstanzen und über Angaben aus der Literatur über Massenspektren und Retentionszeiten erfolgt, falls die Referenzsubstanzen nicht vorhanden waren. Die Angaben zur Art der Identifizierung sind in Spalte Ref. Aufgeführt.

R= Identifizierung mit dem Massenspektrum und der Retentionszeit einer authentischen Referenzsubstanz

L= Identifizierung durch Vergleichsspektrum und Retentionszeit aus der angeführten Literatur

1: Bastl 1999

2: Bohnenstengel 1991

3: Farmer et al 1989

4: Nelson & Hallen 1989

5: Pittet & Huzra 1974

6: Ruther 1993

7: Sachs 1987

8: Stoll et al 1967

9: Vitzthum und Werkhoff 1974

10: Zhang und Ho 1991

Lib= tendenzielle Identifizierung mit Massenspektren einer Spektrenbibliothek (Libraries Nist und/oder Wiley)

Tab.VIII-6: Verzeichnis der flüchtigen Verbindungen

Aldehyde (16)

Verbindungen	MG	KI		MS-Daten m/z (rel. Int.)	Ref.
		DB-1	DB-Wax		
3-Methylbutanal	86	630	912	44(100) 41(50) 58(26) 74(10) 71(4)	R
2-Methylbutanal	86	639	916	41(100) 57(60) 58(40) 43(20) 74(16) 86(8)	R
Hexanal	100	775	1078	43(100) 41(52) 56(46) 45(16) 72(10) 82(6) 71(4) 100(2)	R
Benzaldehyd	106	929	1504	77(100) 106(96) 105(90) 51(52) 50(48) 52(32) 78(10) 107(4)	R
(E)-2-Heptenal	112	930	1314	41(100) 55(60) 83(56) 56(44) 97(8) 112(4)	R
Heptanal	114	878	1180	43(100) 41(98) 44(80) 70(80) 55(76) 86(8) 96(6)	R
Phenylacetaldehyd	120	1009	1630	91(100) 92(22) 120(20) 65(18) 63(6) 89(2)	R
(E)-2-Octenal	126	1032	1424	41(100) 83(30) 70(20) 55(18) 43(18) 111(2)	R
Octanal	128	981	1285	43(100) 56(80) 41(72) 81(12) 84(10) 110(4) 100(2)	R
(E)-2-Nonenal	140	1137	1545	41(100) 43(84) 55(40) 70(40) 57(18) 83(12) 39(8) 95(4)	R
Nonanal	142	1083	1393	43(100) 41(68) 57(60) 56(34) 70(32) 98(20) 114(4)	R
alpha-Campholen aldehyd	152	1106		108(100) 93(42) 95(26) 41(24) 67(18) 109(18)	Lib
(E,Z)-2,4-Decadienal	152	1270	1770	41(100) 81(80) 67(24) 55(20) 53(20) 95(8) 152(6) 123(2)	R
(E,E)-2,4-Decadienal	152	1291	1804	81(100) 41(62) 54(38) 67(24) 82(20) 95(10) 152(10) 123(2) 109(2)	R
(E)-2-Decenal	154	1239	1650	41(100) 43(84) 56(52) 55(48) 70(42) 98(6) 111(4)	R
(E)-2-Undecenal	168	1342	1753	41(100) 70(75) 43(70) 55(68) 57(60) 83(38) 69(30) 97(10) 98(9) 126(2)	L1

Alkohole (6)

Verbindungen	MG	KI		MS-Daten m/z (rel. Int.)	Ref.
		DB-1	DB-Wax		
1-Pentanol	88	749	1250	42(100) 55(32) 70(14) 74(6) 57(4)	R
1-Hexanol	102	852	1358	42(100) 55(82) 69(12) 40(22) 84(2)	R
1-Octen-3-ol	128	964	1451	57(100) 72(20) 43(18) 85(15) 53(7) 58(5) 99(2)	R
1-Octanol	130	1056		41(100) 43(86) 56(74) 42(40) 55(34) 69(32) 84(22)	R
1-Nonanol	144	1155	1663	41(100) 55(60) 70(34) 43(30) 42(18) 57(10) 83(8) 84(6) 98(2)	R
1-Undecyn-4-ol	168	1107		69(100) 55(50) 41(38) 43(36) 57(22) 111(6) 83(2)	Lib

Ketone (10)

Verbindungen	MG	KI	MS-Daten	Ref.
		DB-1	DB-Wax m/z (rel. Int.)	
3-Penten-2-on	84	711	1122 69(100) 41(98) 39(57) 84(32) 42(10) 40(5)	R
3-Methyl-2-butanon	86	636	43(100) 86(8) 71(6) 59(6)	R
2-Heptanon	114	869	1178 43(100) 58(48) 71(10) 41(10) 114(6)	R
Acetophenon	120	1035	1638 105(100) 77(82) 51(60) 120(24) 50(19) 78(10) 106(6)	R
(E)-3,7-Oktadien-2-on	124	1077	43(100) 81(82) 54(12) 109(10) 97(8)	Lib
4-Okten-3-on	126	956	55(100) 70(62) 43(38) 97(10) 83(8)	R
4-Methylacetophenon	134	1045	91(100) 119(55) 134(22) 65(18) 75(16) 92(10)	R
<i>p</i> -Ethylacetophenon(1-(4-ethylphenyl)-ethanon)	148	1216	133(100) 105(82) 148(82) 77(24) 79(12) 91(10) 51(10) 119(6)	R
Eucarvon(2,6,6-Trimethyl-2,4-cycloheptadien-1-on)	150	1184	107(100) 79(82) 35(64) 91(48) 150(34) 55(24) 77(18) 122(6)	Lib
4-Hydroxy-2-methylacetophenon	150	1286	150(100) 135(81) 107(32) 77(30) 52(24) 51(18) 79(12) 136(10) 78(4)	Lib

Kohlenwasserstoffe (10)

Verbindungen	MG	KI	MS-Daten	Ref.
		DB-1	DB-Wax m/z (rel. Int.)	
(Z)-2-Octen	112	803	42(100) 55(66) 70(36) 112(14) 83(12)	R
5-Methyl-2-hepten	112	805	41(100) 57(22) 54(20) 42(8) 112(4) 70(4) 83(2)	Lib
(Z)-3-Octen	112	811	41(100) 55(70) 70(24) 112(12) 83(8)	R
beta-Terpinen	136	933	93(100) 91(22) 79(20) 77(18) 41(16) 136(10) 121(10) 105(6)	R
7,7-Dimethyl-2-methylen-bicyclo(2,2,1)heptan	136	946	93(100) 79(60) 121(44) 41(30) 107(28) 136(20) 53(16)	Lib
beta-Thujen(4-Methyl-1(1-methylethyl)-bicyclo(3,1,0)hex-2-en)	136	968	93(100) 77(24) 79(24) 136(22) 41(10) 53(4) 137(2)	R
beta-Pinen	136	973	93(100) 41(60) 69(28) 79(20) 91(12) 121(8) 136(6)	R
Limonen	136	1023	1191 68(100) 67(84) 93(48) 41(30) 79(30) 121(4) 136(4) 107(2)	R
4-Caren	136	1051	93(100) 43(46) 79(14) 136(12) 121(12) 57(8)	R
(Z,E)-alpha-Farnesen(3,7,11-Trimethyl-1,3,6,10-dodecatetraen)	204	1438	41(100) 119(46) 93(42) 55(30) 69(24) 77(12) 79(12) 135(4) 161(4) 204(2)	R

Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe (13)

Verbindungen	MG	KI		MS-Daten							Ref.
		DB-1	DB-Wax	m/z (rel. Int.)							
Toluol	92	752	1033	91(100)	92(66)	40(32)	51(16)	45(16)	63(14)	65(14)	R
Phenol	94	961	2004	94(100)	43(54)	40(38)	66(22)	65(18)	45(14)	95(6)	R
Styrol	104	874	1247	104(100)	103(48)	78(40)	51(18)	105(2)			R
Benzylalkohol	108	1086	1869	108(100)	79(80)	77(48)	107(20)	51(12)	81(12)	109(4)	R
<i>o</i> -Guajacol	124	1062	1859	109(100)	124(92)	81(55)	53(24)	125(8)	110(6)		R
<i>p</i> -Cymol	134	1014	1258	119(100)	134(30)	91(18)	65(10)	77(8)	41(8)		R
Pentylbenzol	148	1146	1408	91(100)	92(80)	41(47)	148(28)	105(14)	65(13)	51(12) 78(8) 133(6) 119(2)	L6
Anethol(1-Methoxy-4-(1-propenyl)-Benzol)	148	1264		148(100)	117(18)	77(18)	105(16)	133(16)	51(10)	103(8) 149(4)	R
<i>o</i> -Acetyl- <i>p</i> -kresol	150	1285		150(100)	135(70)	52(30)	107(28)	77(26)	39(18)	79(16) 136(6)	Lib
4-Ethyl-2-methoxyphenol	152	1254		137(100)	152(34)	77(4)	138(4)	91(4)	51(2)	40(2) 153(2)	R
2,3-Naphtalendiol	160	1328		160(100)	92(57)						R
Eugenol	164	1331		40(100)	164(32)	149(10)	55(10)	77(4)	133(4)	91(2)	R
iso-Eugenol	164	1331		164(100)	77(28)	103(28)	131(27)	121(26)	149(24)	81(15) 165(10) 51(10)	R

Furane (7)

Verbindungen	MG	KI		MS-Daten							Ref.
		DB-1	DB-Wax	m/z (rel. Int.)							
2,5-Dimethylfuran	96	696	946	43(100)	41(60)	40(40)	95(18)	96(16)	45(14)	53(14) 74(8) 81(6)	L4
Furfurylalkohol	98	830		41(100)	98(22)	53(14)	81(10)	97(10)	69(8)		R
2-Acetylfuran	110	879	1498	43(100)	95(94)	110(32)	67(10)	55(10)	70(8)		R
2-Acetyl-5-methylfuran	124	1004	1608	109(100)	123(28)	43(22)	53(20)	44(6)	81(2)		R
2-Pentylfuran	138	980	1228	121(100)	122(95)	67(38)	81(20)	94(18)	122(4)		R
5-Methyl-5-propionylfuran	138	1099	1541	109(100)	138(30)	53(30)	43(15)	81(2)			Lib
Dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanon	156	1320		85(100)	40(60)	43(18)	57(12)	56(109)	100(84)	114(2) 128(2)	Lib

Pyridine (7)

Verbindungen	MG	KI	MS-Daten	Ref.
	DB-1	DB-Wax	m/z (rel. Int.)	
Pyridin	79	717	1179 51(100) 79(56) 40(26) 59(6)	R
2-Methylpyridin	93	792	1214 93(100) 66(60) 40(48) 50(22) 78(10) 94(2)	R
3-Methylpyridin	93	838	1292 40(100) 93(46) 66(36) 92(12) 65(8) 44(6)	R
3,4-Dimethylpyridin	107	919	1455 107(100) 106(52) 39(36) 79(32) 92(26) 51(14) 52(12)	R
3-Methoxypyridin	109	966	109(100) 66(42) 94(23) 43(17) 110(8) 79(8) 78(6)	Lib
2-Acetylpyridin	121	1001	1590 121(100) 78(80) 79(78) 43(44) 51(38) 50(10) 122(10)	Lib
2-Pentylpyridin	149	1177	1572 93(100) 106(22) 120(20) 39(14) 65(10) 51(8) 94(8) 107(6) 149(2)	L3

Pyrrole (13)

Verbindungen	MG	KI	MS-Daten	Ref.
	DB-1	DB-Wax	m/z (rel. Int.)	
1H-Pyrrol	67	731	1513 67(100) 39(72) 41(54) 40(48) 66(6) 68(2)	R
1-Methylpyrrol	81	716	1134 81(100) 40(74) 42(30) 44(26) 53(22) 59(12) 55(10) 74(4)	R
2-Methylpyrrol	81	813	1551 80(100) 81(72) 53(22) 52(10) 40(8) 82(4)	R
2,4-Dimethyl-1H-pyrrol	95	842	94(100) 95(60) 42(22) 53(18) 65(6) 93(4) 80(2)	R
2,5-Dimethyl-1H-pyrrol	95	898	94(100) 80(20) 40(20) 42(8) 96(2)	R
4-Ethyl-2-methylpyrrol	109	902	109(100) 80(38) 53(12) 42(8) 66(4) 110(2)	Lib
1-Methyl-2-pyrrolaldehyd	109	970	1610 109(100) 108(98) 53(22) 80(18) 39(16)	R
2-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol	109	984	94(100) 109(40) 93(28) 67(6) 95(4)	Lib
2,3,5-Trimethyl-1H-pyrrol	109	991	108(100) 109(70) 94(40) 42(32) 67(12) 107(6)	R
1-Butylpyrrol	123	927	1250 81(100) 123(60) 80(44) 41(18) 55(18) 53(14) 43(12) 82(4)	Lib
2-Ethyl-pyrrolaldehyd	123	1018	1596 123(100) 94(80) 39(38) 122(24) 108(20) 106(18) 41(16)	Lib
2-Acetylpyrrol	109	1026	1974 94(100) 109(70) 66(58) 39(10) 43(10) 110(8) 67(6) 95(6)	R
1-Furfurylpyrrol	147	1151	1820 81(100) 147(57) 53(32) 51(5) 148(4) 82(4)	R

Pyrazine (24)

Verbindungen	MG	KI DB-1	DB-Wax	MS-Daten							Ref.		
				m/z (rel. Int.)									
Methylpyrazin	94	795	1261	94(100)	67(46)	52(28)	42(16)	41(12)	95(4)	R			
2,5-Dimethylpyrazin	108	885	1320	42(100)	108(68)	40(60)	41(40)	81(10)	51(4)	109(2)	R		
Ethylpyrazin	108	888	1329	107(100)	108(58)	51(30)	53(30)	80(26)	56(14)	81(8)	109(4)	R	
2,3-Dimethylpyrazin	108	892	1342	108(100)	67(98)	42(20)	40(19)	41(14)	105(8)	68(6)	52(4)	R	
2-Ethenyl-6-methylpyrazin	120	988	1485	120(100)	52(58)	54(25)	39(18)	119(18)	79(10)	40(10)	94(8)	121(5)	L1
2-Ethenyl-5-methylpyrazin	120	993	1488	120(100)	52(65)	54(20)	39(18)	119(12)	79(10)	83(4)			L1
Isopropenylpyrazin	120	1028	1502	119(100)	120(32)	67(10)	53(8)	78(8)	92(4)	94(4)			Lib
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	122	973	1384	121(100)	120(58)	39(25)	56(20)	94(16)	80(4)				R
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	122	976	1390	121(100)	120(56)	39(53)	56(20)	42(16)	94(15)				R
Trimethylpyrazin	122	977	1405	42(100)	122(66)	53(16)	81(13)	52(4)					R
2-Ethyl-3-methylpyrazin	122	981	1402	121(100)	122(95)	67(38)	81(20)	94(18)	122(4)				R
1(2)-Acetylpyrazin	122	987	1622	43(100)	80(52)	122(48)	53(32)	52(26)	79(20)	94(14)	51(6)	123(2)	R
2-Allyl-6(5)-methylpyrazin	134	1074	1535	133(100)	39(41)	134(38)	108(20)	68(10)	42(8)				Lib
5-Methyl -6,7-dihydrocyclopentapyrazin	134	1111	1616	119(100)	134(40)	133(35)	53(15)	78(14)	120(5)	135(5)			R
2-Methyl-6-(1-propenyl)-pyrazin	134	1163		133(100)	134(40)	65(12)	66(10)	39(10)	40(8)	41(8)	108(6)	134(6)	Lib
2-Methyl-3-isopropylpyrazin	136	1023	1464	121(100)	108(80)	136(52)	135(30)	67(21)	42(15)	93(14)	53(10)		Lib
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	136	1056	1444	42(100)	135(87)	55(31)	114(27)	53(25)	45(20)	108(12)			R
2,6-Diethylpyrazin	136	1057	1432	135(100)	136(82)	53(28)	56(24)	108(20)	54(17)	52(12)	120(10)		R
5(6)-Methyl-2-propylpyrazin	136	1070	1464	108(100)	136(20)	121(18)	80(12)	52(6)					L6
2-Acetyl-6-methylpyrazin	136	1088	1676	43(100)	136(80)	93(80)	94(80)	67(22)	52(20)	67(10)	53(8)	108(4)	R
3(2),5-Dimethyl-6,7-dihydro-5(H)-cyclopentapyrazin	148	1194	1680	133(100)	148(45)	147(18)	134(12)	52(10)	65(10)	54(6)	66(4)		L1
2,3-Diethyl-6-methylpyrazin	150	1135	1494	150(100)	135(62)	121(15)	56(12)	133(5)					R
2,6-Diethyl-3-methylpyrazin	150	1138	1492	149(100)	150(40)	53(18)	54(12)	42(10)	56(10)	67(9)	122(6)	135(5)	L2
3,5(6)-dimethyl-2-isobutylpyrazin	164	1295	1549	122(100)	149(25)	164(12)	39(10)	123(8)	121(6)	53(4)	163(4)	80(2)	L7

Schwefelhaltige Verbindungen (24)

Verbindungen	MG	KI DB-1	DB-Wax	MS-Daten					Ref.
				m/z (rel. Int.)					
Thiophen	84	649	1017	84(100)	58(70)	45(40)	39(38)	57(14)	R
Thiazol	85	706	1244	58(100)	85(92)	57(20)	45(18)	43(5) 40(5) 44(5)	L9
Dimethyldisulfid	94	723	1066	94(100)	45(70)	79(42)	46(20)	47(16) 61(6)	R
2-Methylthiophen	98	753	1085	97(100)	45(32)	53(10)	99(6)		R
3-Methylthiophen	98	760	1114	97(100)	45(34)	59(8)	53(4)	69(4) 99(4)	R
2-Methylthiazol	99	778	1265	58(100)	99(46)	45(10)	59(10)	44(8) 42(4)	R
4-Methylthiazol	99	789	1278	71(100)	99(70)	45(36)	80(12)	69(10) 41(6) 100(4)	R
5-Methylthiazol	99	820	1318	99(100)	71(72)	45(44)	72(38)	59(8) 100(4)	L10
2-Methyl-1-butanthiol	104	771		41(100)	57(16)	70(14)	55(12)	45(10) 104(6)	R
Methylethyldisulfid	108	815		108(100)	80(40)	45(36)	107(26)	64(18) 79(10) 110(2)	R
Dihydro-2-(3H)-thiophen	102	952		102(100)	55(53)	42(46)	41(36)	45(26) 46(11) 39(11) 99(8) 60(4)	L8
2,4-Dimethylthiazol	113	860	1282	71(100)	72(98)	113(95)	45(42)	69(10) 59(6)	L9
4,5-Dimethylthiazol	113	906	1372	113(100)	71(72)	45(22)	85(22)	86(18) 59(12) 53(10) 98(8)	L5
4-Ethylthiazol	113	916	1397	113(100)	98(24)	45(20)	71(10)	112(2) 85(2)	R
Furfurylthiol	114	883	1530	81(100)	53(74)	114(28)	51(8)	82(6)	R
Dimethyltrisulfid	126	945	1368	125(100)	45(60)	79(58)	47(31)	46(14) 64(17) 111(14) 128(14) 127(4)	R
2-Acetylthiophen	126	1053		111(100)	126(48)	43(20)	57(10)	83(10) 58(8) 112(4) 113(2)	R
Furfurylmethylsulfid	128	976	1480	81(100)	53(58)	128(52)	45(6)	82(4)	R
5-Methyl-2-furfurylmercaptan	128	1245		95(100)	43(30)	81(11)	96(11)	94(6) 53(6) 52(5) 66(2) 65(2)	Lib
2-Methyl-3-methylthiopyrazin	140	1145		140(100)	107(38)	125(28)	106(22)	84(18) 93(14) 94(10) 42(8) 142(6)	Lib
2-Acetyl-5(4)-methylthiazol	141	1076	1685	43(10)	141(32)	72(22)	113(20)	126(18) 72(18) 45(17) 71(17) 99(8)	Lib
4-Isopropyl-2-methylthiazol	141	1091		126(100)	141(70)	85(30)	45(18)	140(15)	Lib
Furfurylmethyldisulfid	160	1188	1804	81(100)	53(28)	45(10)	82(8)	79(6) 51(4) 160(2)	R
3(2)-Phenylthiophen	160	1387	2124	160(100)	115(25)	80(6)	51(5)	45(5) 162(4)	Lib

Sonstige Heterocyclen (6)

Verbindungen	MG	KI	MS-Daten	Ref.
		DB-1	DB-Wax m/z (rel. Int.)	
2,4,5-Trimethyloxazol	111	829	1197 43(100) 111(78) 55(70) 42(52) 68(22) 70(16) 82(4) 96(4)	R
Indol	117	1257	117(100) 90(40) 89(28) 63(20) 39(12) 118(8) 116(8) 50(6) 64(4)	R
2,3-Dihydro-1H-Indol	119	1087	118(100) 119(30) 91(25) 107(20) 58(12) 89(8)	R
1,2,3,4-Tetrahydrochinolin	133	1208	133(100) 132(96) 117(20) 118(10) 130(8) 65(4) 61(4) 77(2) 91(2)	Lib
Sesamol	138	1278	138(100) 137(84) 52(40) 53(22) 69(22) 51(20) 80(20) 139(8) 79(8)	R
4,5-Dihydro-2-(phenylmethyl)-1H-imidazol	160	1190	91(100) 159(60) 131(22) 103(20) 65(20) 51(14) 92(10) 42(8) 132(4)	Lib

Tab.VIII-7: Vergleich der Quantität von flüchtigen Verbindungen

Aldehyde (16)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
3-Methylbutanal	86		8,4		1,7	1,5	1,8
2-Methylbutanal	86		6,9		4,4	7,6	3,5
Hexanal	100	4,1	7,3	3,0	1,7	2,9	8,2
Benzaldehyd	106		24,6	13,0	19,5	79,1	83,3
(E)-2-Heptenal	112	42,2	21,3				20,0
Heptanal	114	1,1					
Phenylacetaldehyd	120	7,0	34,5	14,1	5,8	27,0	37,8
(E)-2-Oktenal	126	2,1	20,4	1,7	2,4	19,7	20,1
Oktanal	128	30,0					
(E)-2-Nonenal	140		65,0	2,1	11,7	35,9	15,2
Nonanal	142	5,5	44,5	4,6	4,4	27,4	30,8
alpha-Campholen aldehyd	152	6,0					
(E,Z)-2,4-Decadienal	152	11,4	29,1		2,2	25,0	13,0
(E,E)-2,4-Decadienal	152	26,0	88,5	0,7	7,3	21,8	55,2
(E)-2-Decenal	154	11,2	60,9		2,6	5,1	15,6
(E)-2-Undecenal	168		10,3	3,3	1,5	6,0	8,1

Alkohole (6)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
1-Pentanol	88		3,6	0,6	0,8	1,0	1,9
1-Hexanol	102	1,0					
1-Octen-3-ol	128						20,9
1-Octanol	130	1,7					
1-Nonanol	144	2,4					
1-Undecyn-4-ol	168	6,2					

Ketone (10)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
3-Penten-2-on	84		0,8			0,5	2,1
3-Methyl-2-butanon	86		1,5		0,4	0,6	1,5
2-Heptanon	114		1,8	0,3	0,2	0,8	3,6
Acetophenon	120		49,9	1,1	2,9	19,6	34,6
(E)-3,7-Oktadien-2-on	124	0,2					
4-Okten-3-on	126	3,3					
4-Methylacetophenon	134		31,2	0,2	0,8	11,3	67,8
<i>p</i> -Ethylacetophenon(1-(4-ethylphenyl)-ethanon)	148	4,5					
Eucarvone(2,6,6-Trimethyl-2,4-cycloheptadien-1-on)	150	12,2					
4-Hydroxy-2-methylacetophenon	150		327,1		37,7	210,2	113,9

Kohlenwasserstoffe (10)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
(Z)-2-Octen	112	4,2					
5-Methyl-2-hepten	112						8,9
(Z)-3-Octen	112	2,1					
beta-Terpinen	136	197,1					
7,7-Dimethyl-2-methylen-bicyclo(2,2,1)heptan	136	3,7					
beta-Thujen(4-Methyl-1(1-methylethyl)-bicyclo(3,1,0)hex-2-en)	136	23,0					
beta-Pinen	136	10,0					
Limonen	136	3,9					
4-Caren	136	5,9					
(Z,E)-alpha-Farnesen(3,7,11-Trimethyl-1,3,6,10-Dodecatetraen)	204	12,6					

Phenole und aromatische Kohlenwasserstoffe (13)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Toluol	92						60,0
Phenol	94		4,8		0,5	5,8	10,9
Styrol	104		6,8	0,8	4,1	8,0	19,3
Benzylalkohol	108		2,2		3,5	9,9	11,3
<i>o</i> -Guajacol	124		547,3	0,3	5,8	161,8	476,9
<i>p</i> -Cymol	134	6,0					
Pentylbenzol	148		17,5			3,2	33,1
Anethol(1-Methoxy-4-(1-propenyl)-Benzol)	148	53,1					
<i>o</i> -Acetyl- <i>p</i> -kresol	150	125,3					
4-Ethyl-2-methoxyphenol	152		31,0		0,9	10,4	30,7
2,3-Naphtalendiol	160		40,4	1,1	2,0	18,0	29,0
Eugenol	164	5,0					
iso-Eugenol	164		18,5	1,3	0,9	8,4	13,8

Furane (7)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
2,5-Dimethylfuran	96		2,6		1,4	2,5	21
Furfurylalkohol	98		0,02		0,3	0,9	8,6
2-Acetylfuran	110		13,3	1,9	5	15,4	18,8
2-Acetyl-5-methylfuran	124	1,7	4,4	1,5	1,4	7,9	13,9
2-Pentylfuran	138	2,5	76,3	3,4	20,1	51,4	85,5
5-Methyl-5-propionylfuran	138						8,7
Dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanon	156	1,5					

Pyridine (7)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Pyridin	79		5,7		2,2	8	31,9
2-Methylpyridin	93		6,1		1	2,8	20,5
3-Methylpyridin	93		2,2		3,5	9,9	11,3
3,4-Dimethylpyridin	107		0,5				1,4
3-Methoxypyridin	109				0,2	2,1	15,0
2-Acetylpyridin	121		4,2	1,5	0,8	1,7	10,7
2-Pentylpyridin	149		106,9	0,3	2,8	22,2	109,5

Pyrrole (13)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
1H-Pyrrol	67		26,7		11,8	40,8	54,9
1-Methylpyrrol	81		5,7		2,2	7,9	31,8
2-Methylpyrrol	81		1,7	0,5	8,3	23,9	20,9
2,4-Dimethyl-1H-pyrrol	95		1,4		2,5	7,6	1,8
2,5-Dimethyl-1H-pyrrol	95		3,1		2	13	39,9
4-Ethyl-2-methylpyrrol	109		16,8		0,5	7,6	14,1
1-Methyl-2-pyrrolaldehyd	109		17,6		1,1	11,6	12,7
2-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol	109		14,0		2,3	20,4	29,3
2,3,5-Trimethyl-1H-pyrrol	109		4,6		0,5	2,9	22,6
1-Butylpyrrol	123		2,4		0,3		0,5
2-Ethyl-pyrrolaldehyd	123		11,0		1,0	8,3	9,0
2-Acetylpyrrol	109			1,1		4,0	8,1
1-Furfurylpyrrol	147		43,8		4,5	30,2	34,5

Pyrazine (24)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Methylpyrazin	94	21,1		5,9	17,9	39,3	
2,5-Dimethylpyrazin	108	57,6	1	24,1	58,2	84,3	
Ethylpyrazin	108	45,7	0,8	10,2	33,3	58,8	
2,3-Dimethylpyrazin	108	163,3		3,3	14,2	33,6	
2-Ethenyl-6-methylpyrazin	120	19,2	1,4	2,1	14,5	16,9	
2-Ethenyl-5-methylpyrazin	120	13,6		1,8	9,3	11,3	
Isopropenylpyrazin	120	11,5	0,2	0,2	3,7	8,7	
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	122	140,7	1,3	19,5	71,6	114,4	
2-Ethyl-5(6)-methylpyrazin	122	104,7	2,8	34,4	90,5	108,5	
Trimethylpyrazin	122	48,1	1,4	12,5	42,3	52,7	
2-Ethyl-3-methylpyrazin	122	14,2	2,0	15,5	36,8	56,5	
1(2)-Acetylpyrazin	122	5,6		1,5	7,3	5,7	
2-Allyl-6(5)-methylpyrazin	134	25,8	0,9	11,9	38,5	14,8	
5-Methyl -6,7-dihydrocyclopentapyrazin	134	30,5	2,5	4,9	25,4	24,5	
2-Methyl-6-(1-propenyl)-pyrazin	134	43,6	0,3	0,7	22,0	29,2	
2-Methyl-3-isopropylpyrazin	136	22,8	0,9	5,5	18,2	34,5	
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	136	25,6	5,3	80,6	253,4	135,2	
2,6-Diethylpyrazin	136	330,1				111,9	
5(6)-Methyl-2-propylpyrazin	136	8,5		3,2	5,7	12,0	
2-Acetyl-6-methylpyrazin	136	25,0	0,1	2,5	16,5	7,1	
3(2),5-Dimethyl-6,7-dihydro-5(H)-cyclopentapyrazin	148	24,2	0,7	3,0	16,4	21,9	
2,3-Diethyl-6-methylpyrazin	150	73,4		6,2	35,8	35,9	
2,6-Diethyl-3-methylpyrazin	150					15,0	
3,5(6)-dimethyl-2-isobutylpyrazin	164	14,6	0,5	3,4	16,1	18,9	

Schwefelhaltige Verbindungen (24)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Thiophen	84		spur				spur
Thiazol	85		3,8		0,6	4	8,9
Dimethyldisulfid	94		19	0,4	4,4	10,9	35,5
2-Methylthiophen	98		4,5		1,1	3,3	10
3-Methylthiophen	98		3,7		0,8	2,5	7,6
2-Methylthiazol	99		5,2		0,7	4,6	10,3
4-Methylthiazol	99						9,8
5-Methylthiazol	99						21,1
2-Methyl-1-butanthiol	104						1,1
Methylethylsulfid	108						25,7
Dihydro-2-(3H)-thiophen	102		1,6		0,1	0,3	3,4
2,4-Dimethylthiazol	113						41,1
4,5-Dimethylthiazol	113						14,9
4-Ethylthiazol	113						4,8
Furfurylthiol	114		11,2	0,3	0,9	6,5	23,7
Dimethyltrisulfid	126		17,9		1,9	16,3	38,4
2-Acetylthiophen	126					10,0	20,6
Furfurylmethylsulfid	128						5,0
5-Methyl-2-furfurylmercaptan	128		2,9		0,2	1,0	5,4
2-Methyl-3-methylthiopyrazin	140		33,3		2,0	17,3	28,2
2-Acetyl-5(4)-methylthiazol	141		54,2	2,5	4,8	33,4	30,1
4-Isopropyl-2-methylthiazol	141		40,5		1,5		24,2
Furfurylmethylsulfid	160		47,2	0,6	3,7	37,3	43,9
3(2)-Phenylthiophen	160		20,1	0,5	2,5	16,4	19,5

Sonstige Heterocyclen (6)

Verbindungen	MG	Flächenanteil (%)					
		Kommerzielle Probe		geröstet bei			
		ungeröstet	geröstet	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
2,4,5-Trimethyloxazol	111		5,1		1,4	10,0	7,5
Indol	117		55,7		1,1	11,3	132,8
2,3-Dihydro-1H-Indol	119		15,0	3,9	5,4	15,9	10,1
1,2,3,4-Tetrahydrochinolin	133		15,7		0,9	11,1	13,3
Sesamol	138		10,9	0,4	0,5	2,5	1,4
4,5-Dihydro-2-(phenylmethyl)-1H-imidazol	160		42,4		0,8	10,5	49,3

VIII.2.6 Zusammensetzung von Zucker aus Braunstoffen

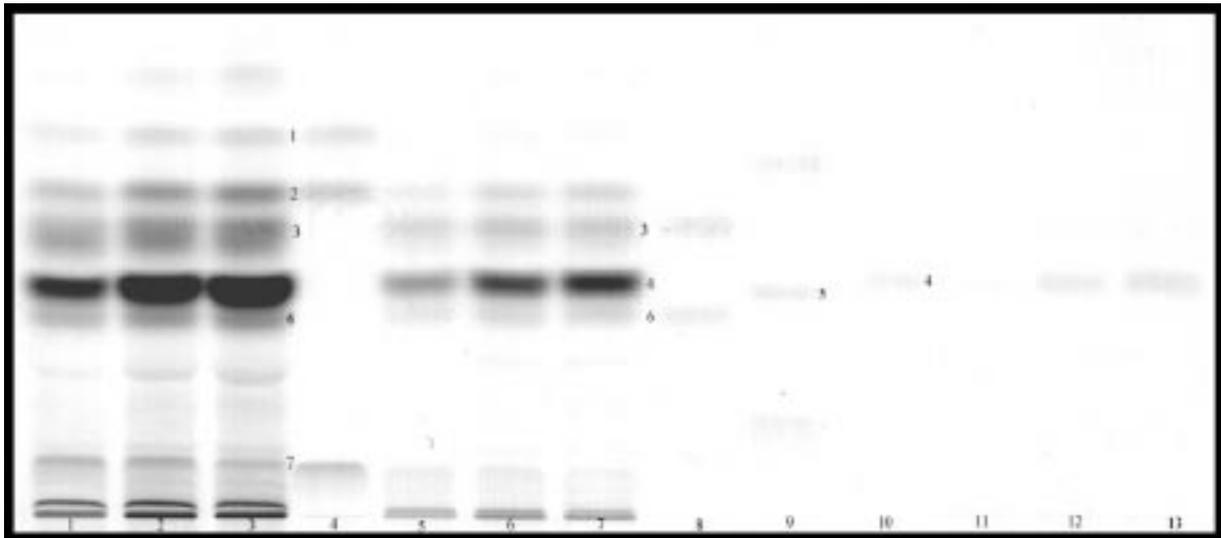


Abb.VIII-1: Dünnschichtchromatogramm von Fraktion 1,2 und 3 der Braunstoffe nach Hydrolyse

Das Hydrolysat der Braunstoffe aus Sesampressrückstand wurde auch in Verdünnung von 1:10 und 1:20 aufgetragen.

Bahn 1, 5 und 11: Fraktion I, > 1,000 Da
Bahn 2, 6 und 12: Fraktion 2, > 5,000 Da
Bahn 3, 7 und 13: Fraktion 3, > 10,000 Da
Bahn 4: Rhamnose, Galakturonsäure und Xylose
Bahn 8: Galaktose und Arabinose
Bahn 9: Glucose
Bahn 10: Mannose

Bande 1: Rhamnose
Bande 2: Xylose
Bande 3: Arabinose
Bande 4: Mannose
Bande 5: Glucose
Bande 6: Galaktose
Bande 7: Galakturonsäure

VIII.2.7 Gehalt an Sesamantioxidantien in Sesamölen

Probenverdünnung: ca. 100 mg Öl /5 ml Isooktan gelöst

Stammlösung: 11,86 mg γ -Tocopherol /10 ml Isooktan

6 mg Sesamol /10 ml Isooktan

10 mg Sesamolin bzw. Sesamin /10 ml Isooktan

Tab.VIII-8 : Standardlösungen von γ -Tocopherol und Sesamol

Standard- lösung	γ -Tocopherol		Sesamol	
	Konzentration ($\mu\text{g}/20\mu\text{l}$)	Peakfläche (Mittelwert)	Konzentration ($\mu\text{g}/20\mu\text{l}$)	Peakfläche (Mittelwert)
S1	0,02372	11423	0,006	15670
S2	0,04744	24984	0,012	35406
S3	0,9488	49449,5	0,024	67282,5
S4	0,18976	105792	0,048	140273,5
S5	0,2372	137642	0,096	289246,5
S6	0,4744	275164	0,192	578696,5

Tab.VIII-9: Standardlösung von Sesamolin und Sesamin

Standard- lösung	Sesamolin		Sesamin	
	Konzentration ($\mu\text{g}/20\mu\text{l}$)	Peakfläche (Mittelwert)	Konzentration ($\mu\text{g}/20\mu\text{l}$)	Peakfläche (Mittelwert)
S1	0,1	132081	0,2	202149
S2	0,25	327850,5	0,5	488432,5
S3	0,5	655746	1,0	988498
S4	1,0	1344962,5	2,0	1943523,5
S5	2,0	2825467,5	4,0	4053076,5

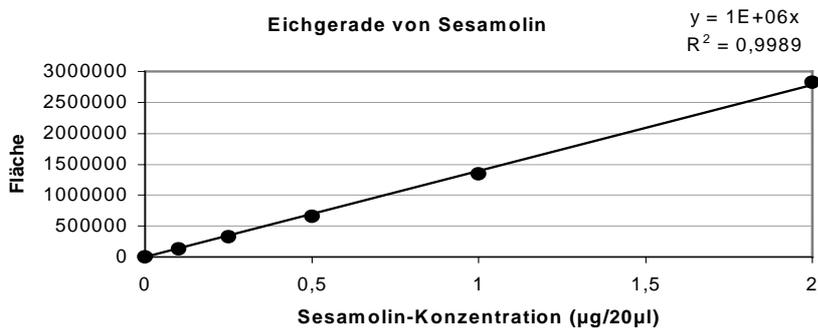
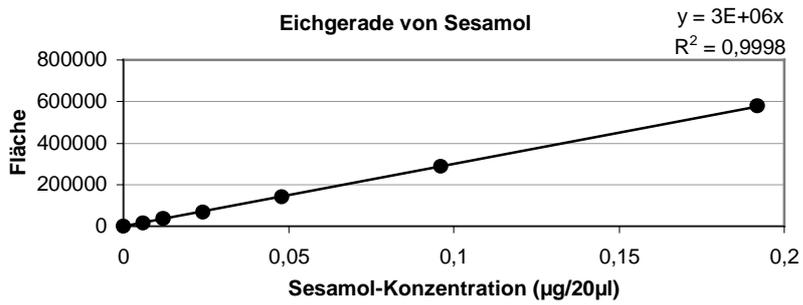
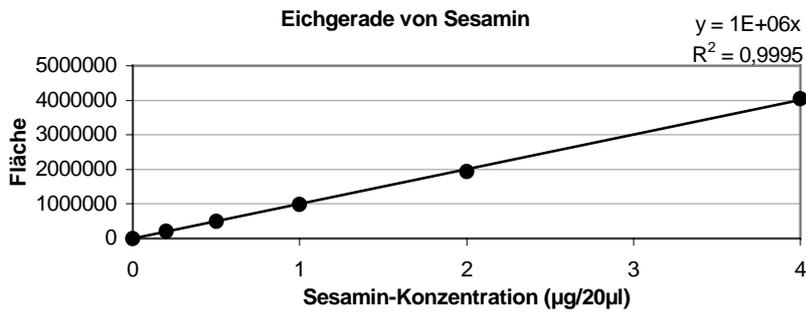
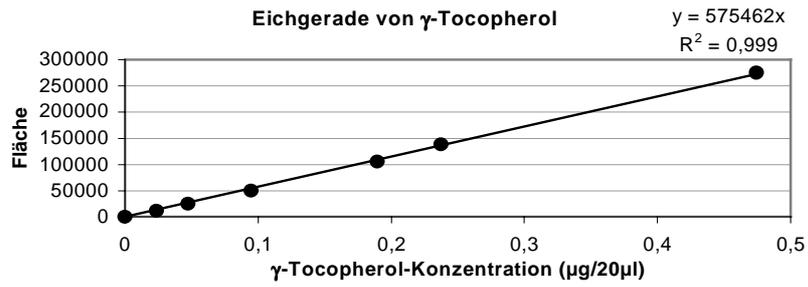


Abb.VIII-2: Eichgeraden zur Ermittlung der Gehalte an Sesamantioxidantien

Tab.VIII-10 : Gehalt von Sesamantioxidantien aus verschiedenen Röstungen

Sesamöle	γ -Tocopherol	Sesamol (Gew.%)	Sesamolin (Gew.%)	Sesamin (Gew.%)
140°C	0,063	-	0,568	0,549
160°C	0,061	0,001	0,552	0,539
180°C	0,055	0,004	0,507	0,553
200°C	0,039	0,019	0,297	0,450
Kommerziell ungeröstet	0,044	-	0,295	0,588
Kommerziell geröstet	0,052	0,002	0,334	0,451

VIII.2.8 Sesamantioxidantien nach Ranzimat-Alterung

Tab.VIII-11: Gehalte von Antioxidantien in Sesamöl während der Ranzimat-Alterung

Inkubationszeit (Std)	Einwaage* (mg)	γ -Tocopherol		Sesamol	
		Fläche (Mittelwert)	Faktor (Fläche/mg)	Fläche (Mittelwert)	Faktor (Fläche/mg)
0	60,55	86120,5	1422	106102	1752
12	62,81	81811	1303	92640,5	1475
19	59,39	63489	1069	46923,5	790
24	60,76	10571,5	174	61649,5	1015
36	62,24	-	-	26212	421
43	54,49	-	-	27683	508

Inkubationszeit (Std)	Einwaage* (mg)	Sesamolin		Sesamin	
		Fläche (Mittelwert)	Faktor (Fläche/mg)	Fläche (Mittelwert)	Faktor (Fläche/mg)
0	60,55	945577,5	15616	1329483	21957
12	62,81	834893	13292	1352484,5	21533
19	59,39	659793,5	11.110	1304809	21.970
24	60,76	253124,5	4166	1304738	21474
36	62,24	-	-	196819,5	3162
43	54,49	-	-	203615,5	3737

Inkubationszeit (Std)	Einwaage* (mg)	Unbekannter Substanz	
		Fläche (Mittelwert)	Faktor (Fläche/mg)
0	60,55	-	-
12	62,81	-	-
19	59,39	-	-
24	60,76	-	-
36	62,24	40906	657
43	54,49	61682	1132

* Zur Ranzimat-Alterung wurde das bei 200°C gewonnenen Sesamöl eingesetzt, der fast auf 7-fachen Induktionsfaktor (dessen Induktionszeit entspricht ca. 38 Stunden) wie den vom kommerziell ungerösteten Sesamöl.

VIII.2.9 Fettsäurezusammensetzung von Sesamölen

Tab.VIII-12 : Fettsäurezusammensetzung von Sesamölen aus verschiedenen Röstungen

Öle	Fettsäure (%)					
	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0
140°C	1	8,8	4,9	40	45,3	0,4
160°C	0,9	8,7	5	39,2	45,7	0,6
180°C	0,8	9	4,8	40	45	0,3
200°C	0,9	8,8	5,1	39,4	45,1	0,6
Kommerziell ungeröstet	1	9,5	5,5	38,2	45,3	0,5
Kommerziell geröstet	0,9	9,2	5,1	38,3	45,9	0,6
Säule-Öl*	1,1	9,1	5,3	38	46	0,5
Braunfraktion**	0,5	6,9	2,6	26,6	63	0,3

*Sesamöl nach der Entfernung von Sesamantioxidantien mittels Säulen chromatographie (s. Anhang VIII.2.2)

**Sesamöl von Braunfraktion mittels Säulen chromatographie

VIII.2.10 Ranzimat-Messung von verschiedenen Sesamölen

Probe 3g, bei 110°C, Luftstrom 18 l/Std

$$\text{Induktionsfaktor} = \frac{\text{Induktionszeit der untersuchenden Probe}}{\text{Induktionszeit von Bioöl}}$$

Tab.VIII-13: Induktionsfaktor der Öle aus verschieden geröstetem Sesam

Öle	Induktionsfaktor
Säuleöl*	0,17
Bioöl	1
Koreaöl	1,3
140	1,04
160	1,04
180	1,96
200	6,57
Sonnenblumenöl	0,58
Maiskeimöl	0,5

*Sesamöl nach der Entfernung von Sesamantioxidantien mittels Säulenchromatographie (s. Anhang VIII.2.2)

VIII.2.11 Induktionsfaktor der Öle mit dem Zugabeversuch

Zugabemenge: 0,02% = 0,6mg in 2ml Wasser gelöst und zugegeben

0,1% = 3 mg

1% = 30 mg

$$\text{Induktionsfaktor} = \frac{\text{Induktionszeit der Probe mit Zugabe}}{\text{Induktionszeit der Probe ohne Zugabe}}$$

Tab.VIII-14: Induktionsfaktoren durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Sesamol und inkubierten Degradationsprodukten von Sesamol

Zugabe von Sesamol	INDUKTIONSFAKTOR
S ohne Zugabe	1
S + Sesamol 0,02%	1,22
S + Sesamol 0,1%	1,43
S + Sesamol 1%	2,52

<i>Inkubierte Degradationsprodukte von Sesamol, bei 100°C</i>	
S + Wasser	1
S + 10min inkubiertes Sesamol 0,1%	1,17
S + 30min inkubiertes Sesamol 0,1%	1,22
S + 60min inkubiertes Sesamol 0,1%	1,39
S + 120min inkubiertes Sesamol 0,1%	1,5
S + 120min inkubiertes Sesamol 1%	2,31

VIII.2.12 Induktionsfaktor der Öle nach Zugabe von Standardmelanoidinen

Tab. VIII-15: Zugabe von Braunstoffen in Sonnenblumenöl

<i>Sonnenblumenöl mit Zugabe</i>	<i>Induktionsfaktor</i>
Sonnenblumenöl + Wasser	1
S + Xyl/Arg/undial 0,02%	1,08
S + Xyl/Arg/undial 0,1%	1,15
S + Xyl/Arg/undial 1%	1,2
S + Xyl/Arg/dial 1%	1,07
S + Xyl/Gly/undial 0,02%	1,08
S + Xyl/Gly/undial 0,1%	1,08
S + Xyl/Gly/undial 1%	1,13
S + Xyl/Gly/dial 0,02%	1,08
S + Xyl/Gly/dial 0,1%	1,08
S + Xyl/Gly/dial 1%	1

Tab.VIII-16: Zugabe von Braunstoffen in zu Sesamöl
aus kommerziell ungerösteter Saat

Sesamöl mit Zugabe	Induktionsfaktor
Sesamöl ohne Zugabe	1
S + Xyl/Arg/undial 0,02%	1,9
S + Xyl/Arg/undial 0,1%	2,13
S + Xyl/Arg/undial 1%	2,29
S + Xyl/Arg/dial 0,02%	0,96
S + Xyl/Arg/dial 0,1%	1,48
S + Xyl/Arg/dial 1%	1,5
S + Xyl/Gly/undial 0,02%	1,56
S + Xyl/Gly/undial 0,1%	1,58
S + Xyl/Gly/undial 1%	1,79
S + Xyl/Gly/dial 0,1%	0,64
S + Xyl/Gly/dial 1%	1,21
S + Ara/Gly/undial 1%	1,79

Tab.VIII-17: Additive Wirkung von Sesamol und Standardmelanoidinen
nach Zugabe zu Sesamöl aus ungerösteter Saat

Sesamöl mit Zugabe	IV.1.1.1. Induktionsfaktor
S + Sesamol 0,1%	1,64
S + Xyl/Arg/undial 0,02%	2,13
S + Xyl/Arg/undial 0,1%	2,27
S + Xyl/Gly/undial 0,1%	1,58
S + Ara/Gly/undial 0,1%	1,5
S + Sesamol 0,1% + Xyl/Arg/undial 0,02%	2,36
S + Sesamol 0,1% + Xyl/Arg/undial 0,1%	3,13
S + Sesamol 0,1% + Xyl/Gly/undial 0,1%	2,08
S + Sesamol 0,1% + Ara/Gly/undial 0,1%	2

Lebenslauf

Name: Kim, Jeong Seon
Wohnort: Eislebener Str. 15
10789 Berlin
Geburtstag: 15.03.1964
Geburtsort: Chungnam/Korea
Staatsangehörigkeit: koreanisch
Familienstand: verheiratet, 1 Kind (13 Jahre)

Schulbildung:

03/1970 - 02/1979 Grund- und Mittelschule in Seoul/Korea
Abschluss: Mittlere Reife
03/1979 - 02/1982 Oberschule in Seoul/Korea
Abschluss: Hochschulreife

Hochschulbildung:

03/1982 - 02/1986 Hanyang Universität in Seoul/Korea
Studium der Ernährungswissenschaft für das höhere Lehramt
Abschluss: B.Sc.
04/1986 - 09/1986 Sprachkurs an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Abschluss: Prüfung zum Nachweis der Deutschen Sprache (PNDS)
10/1986 - 03/1987 Freie Universität Berlin
Studium der Chemie
04/1987 - 09/1994 Technische Universität Berlin
Studium der Lebensmittelchemie
Abschluss: Staatsexamen für Lebensmittelchemiker, Teil A
10/1994 - 08/1995 Institut für Lebensmittelchemie der Technische Universität Berlin
Wissenschaftliche Mitarbeiterin im AK Prof. Dr. Werner Baltes
seit 01/ 1997 Institut für Lebensmittelchemie der Technische Universität Berlin
Wissenschaftliche Mitarbeiterin zur Promotion

Praktika und weitere Qualifikation:

04/1986 Staatsexamen für Diätassistent/in in Korea
09/1995 - 08/1996 Berliner Betrieb für zentrale Gesundheitliche Aufgaben (BBGes)
09/1996 - 12/1996 Staatsexamen für Lebensmittelchemiker, Teil B