

Untersuchung des Röstzwiebelaromas

Franz Ledl

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München (BRD)

Eingegangen am 7. August 1974

Investigation on the Aroma of Roasted Onions

Summary. A large number of volatile compounds are formed when onions are heated in butter. More than 120 compounds could be identified with GC-MS-technic. The majority of the substances is not characteristic for the onion aroma. Compounds formed according to a patented production of onion aroma could not be identified.

Zusammenfassung. Beim Erhitzen von Zwiebeln in Butterfett entsteht eine große Anzahl flüchtiger Verbindungen. Mit Hilfe der GC-MS-Technik konnten über 120 Verbindungen identifiziert werden. Der überwiegende Teil der Substanzen ist jedoch für Zwiebelaroma nicht besonders charakteristisch. Verbindungen, die nach einer Patentvorschrift zur Erzeugung von Zwiebelaroma gebildet werden, konnten nicht nachgewiesen werden.

Einleitung

Bereits vor 80 Jahren wurde über geruchsintensive, flüchtige Substanzen in Zwiebeln berichtet [1]. In den letzten Jahren konnte mit Hilfe der Kombination Gaschromatographie-Massenspektrometrie eine Anzahl von Verbindungen erfolgreich analysiert werden [2]. Verschiedenen Arbeitskreisen gelang es, neben einigen Carbonylverbindungen, wie z. B. Propionaldehyd, 2-Methylpentanal und 2-Methyl-pentenal, auch schwefelhaltige Substanzen aus rohem, ausgepresstem Zwiebelsaft zu isolieren (Thiole, Sulfide, Di- und Trisulfide sowie Thiosulfonate) [3].

Erhitzter Zwiebelsaft unterscheidet sich in der Zusammensetzung durch den wesentlich höheren Gehalt an Dimethylthiophenen. Die Bildung von Dimethylthiophenen kann unter Hitzeeinwirkung aus Dialkenyldisulfiden erfolgen [4]. Das Aroma von rohen Zwiebeln dürfte u. a. von Thiosulfonaten bestimmt werden, Di- und Trisulfide können nach gekochten und Dimethylthiophene sollen nach gebratenen Zwiebeln riechen. Bei dem im Handel erhältlichen 2,5-Dimethylthiophen ist allerdings nur eine schwache Übereinstimmung bemerkbar.

Brinkman u. Mitarb. konnten aus Fleischbrühdämpfen Thialdin isolieren [5], das nach erhitztem Fleisch riecht. Es ist leicht aus Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Acetaldehyd darzustellen [6]. In erhitzten Zwiebeln könnte Triäthylidihydrodithiazin gebildet werden, eine bereits bekannte Verbindung mit zwiebelähnlichem Aroma [7], die in ihrer Struktur dem Thialdin entspricht. Die Bildung erfolgt aus Propionaldehyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Das Vorkommen von Propionaldehyd in Zwiebeln ist bekannt, Schwefelwasserstoff könnte sich in der Hitze aus Cystein bilden [8] und Ammoniak wird durch Streckerabbau von Aminosäuren abgespalten.

Ich habe eine Analyse der flüchtigen Verbindungen durchgeführt, die beim Rösten von Zwiebeln in Butterfett entstehen.

Experimenteller Teil

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Claisendestillationsaufsatz insgesamt 5 kg Zwiebeln (holländische Handelsklasse 2) mit 1 kg Butterfett 2 Std bis max. 150° C erhitzen. Die übergehende wäßrige Lösung zweimal mit der selben Volumenmenge Äther ausschütteln, die vereinigten Ätherextrakte mit Natriumsulfat trocknen und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entziehen. Den Rückstand aus einer Retorte bei ca. 1 torr und bis 100° C steigender Temp. destillieren; vorgeschaltet ist eine mit Eis und eine mit Methanol/CO₂ gekühlte Falle. Die Kondensate jeweils im GC-MS-System untersuchen.

Abbildung 1 zeigt die Gaschromatogramme der flüchtigen Verbindungen aus den verschiedenen stark gekühlten Fallen. In Tab. 1 sind die mit Hilfe der Massenspektren identifizierten Verbindungen zusammengestellt.

Gaschromatographie: Modell VARIAN Aerograph 2700. — Säule: 5% Carbowax 20 M aus Kieselgur, 5 m Länge, 1/8" Ø. — Säulentemperatur: Kondensat der mit Eis gekühlten Falle 10 min auf 60° C, mit 4°/min auf 200° C. — Kondensat der mit Methanol/CO₂ gekühlten Falle 15 min auf 60° C, mit 2°/min auf 200° C. — Detektortemp.: 230° C, Injektortemp. 250° C. — Massenspektrometrie: Modell VARIAN MAT CH 7, Elektronenvolt: 70 Ionenquellentemp. 230° C.

Die im Dreihalskolben verbliebenen gebräunten Zwiebeln mit Methylenchlorid extrahieren, den Extrakt mit Natriumsulfat trocknen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entziehen.

Den Rückstand aus einer Retorte bei ca. 1 torr und bis 150° C steigender Temperatur destillieren; vorgeschaltet ist eine mit Eis und eine mit Methanol/CO₂ gekühlte Falle. Den Kondensaten durch Zugabe von Natronlauge und Methylenchlorid mit dem organischen Lösungsmittel die basischen Verbindungen entziehen. Nach Ansäuern der wäßrigen Lösung die sauren Substanzen mit Methylenchlorid abtrennen. Die Basenfraktion der mit Eis gekühlten Falle an einer Kieselgel-Säule in 5 Zonen fraktionieren; als Eluatiionsmittel Methylenchlorid mit steigendem Anteil Methanol verwenden. Alle Fraktionen im GC-MS-System untersuchen. Abbildung 2 zeigt als Beispiel das Gaschromatogramm der flüchtigen basischen Verbindungen aus der mit Methanol/CO₂ gekühlten Falle. In Tab. 2 sind die mit Hilfe der Massenspektren identifizierten Substanzen zusammengestellt.

Die GC- und MS-Bedingungen entsprechen denen bei der Auftrennung der wasserdampf-flüchtigen Verbindungen.

Ergebnisse

Die mit Wasserdampf flüchtigen und mit Äther extrahierbaren Verbindungen entsprechen weitgehend dem Aroma von gekochten Zwiebeln. Auch nach weiterer Vakuumdestillation des Extraktes kann der Geruch noch als typisch bezeichnet werden. Beim Rösten von Zwiebeln in Butterfett entstehen zum großen Teil diejenigen Verbindungen, die Boelens u. andere in gekochtem Zwiebelsaft identifizierten.

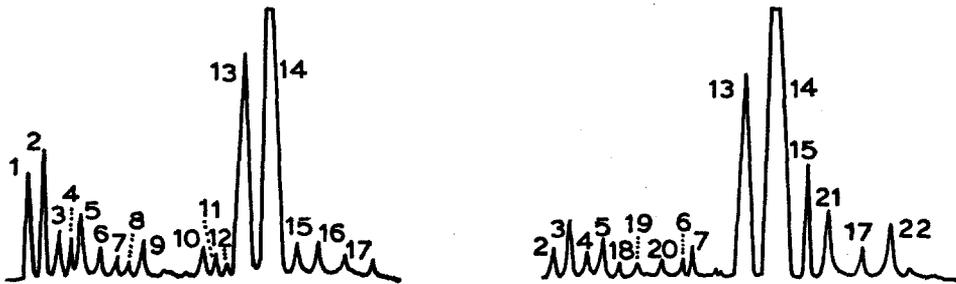


Abb. 1 zeigt die Gaschromatogramme der mit Wasserdampf flüchtigen Verbindungen

Tabelle 1. Mit Hilfe der Massenspektren identifizierte, mit Wasserdampf flüchtige Substanzen. a = erhitzte Zwiebeln^{9, 12)}, b = Puffmais¹³⁾, c = Haselnuß^{14, 15)}, d = Erdnuß^{16, 17)}, e = erhitztes Fleisch¹⁸⁾, f = Tabak^{19, 20)}, g = Kakao²¹⁾, h = erhitztes Hühnerfleisch²²⁾, i = Schokolade²³⁾, k = Kaffee^{24, 25)}

Peak-Nummer	MS-Daten	Fundort in Lebensmitteln
5 Äthanol	9	b, c, e, f, g, i, k
1 Acetaldehyd	9	a, b, c, d, e, g, h, i, k
2 Propionaldehyd	9	a, c, e, g, i, k
6 2-Methyl-pent-2-enal	9	a, d
7 Heptan-2-on	9	c, d, e, g, h, k
3 Ameisensäureäthylester	9	b, c, e, k
4 Essigsäureäthylester	9	b, c, d, e, g, i, k
18 Propionsäureäthylester	9	g, i
19 Buttersäureäthylester	9	c, d, e, i
22 Lävulinsäureäthylester	9	g
13 Essigsäure	9	b, c, f, g, i, k
21 Propionsäure	9	e, f, g, i, k
14 Furfural	9	b, c, d, f, g, i, k
17 5-Methyl-furfural	9	b, c, d, f, g, i, k
15 2-Acetyl-furan	9	b, c, d, f, g, i, k
9 Dimethylthiophen	9	a, e
8 Methylpropyltrisulfid	9	a
11 Dipropyltrisulfid	9	a, d
12 Propylpropenyltrisulfid	10	a
10 Dimethyltrisulfid	11	a, c, e, i
16 Methylpropyltrisulfid	11	a, g
17 Dipropyltrisulfid	11	a, i
20 2, 4, 6-Trimethyl-1, 3, 5-trioxan	9	

Der mit Methylenchlorid aus gerösteten Zwiebeln erhaltene Extrakt weist noch schwaches Röstzwiebelaroma auf. Nach der Destillation muß das Aroma jedoch als verhältnismäßig unspezifisch bezeichnet werden. Offenbar werden auch bei schonen-

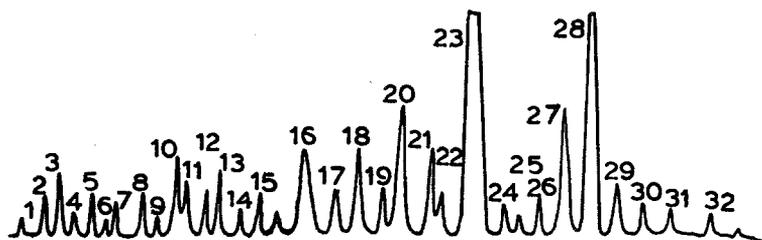


Abb. 2 zeigt als Beispiel das Gaschromatogramm der basischen, leichter flüchtigen Verbindungen

Tabelle 2. Hier sind alle mit Methylenchlorid extrahierbaren flüchtigen Substanzen aus Röstzwiebeln zusammengefaßt, soweit sie mit Hilfe der Massenspektren identifiziert werden konnten

Peak-Nummer	MS-Daten	Fundort in Lebensmitteln
<i>aliphatische Kohlenwasserstoffe</i>		
1 Octan	9	c, e
6 Nonan	9	c, e
9 Decan	9	c, e
12 Undecan	9	c, e, g, h
Dodecan	9	b, c, e
Tridecan	9	c, e, h
Tetradecan	9	e, h
Pentadecan	9	e, h
Hexadecan	9	d, e
Heptadecan	9	e
Octadecan	9	e
3 1-Octen	9	
4 2-Octen	9	
7 1-Nonen	9	
8 2-Nonen ⁺		
1-Decen	9	
1-Undecen	9	e
2-Undecen ⁺	9	
1-Dodecen	9	
1-Tridecen	9	
1-Tetradecen	9	
1-Pentadecen	9	e
1-Hexadecen	9	
1-Heptadecen	9	e
1-Octadecen	9	
<i>aromatische Kohlenwasserstoffe</i>		
Benzol	9	c, d, e, g, h, i
11 Äthylbenzol	9	b, c, d, f
15 Propylbenzol	9	c, d, e, h, i
19 Butylbenzol	9	c, d, e, h
21 Pentylbenzol	9	h
26 Hexylbenzol	9	h
Heptylbenzol	9	h
17 Styrol	9	c, d, g, h, k
13 Dimethylbenzol	9	d, e, f, g, h, i
Methyläthylbenzol	9	c, e
24 Methylpropenylbenzol	9	
Trimethylbenzol	9	c, d, e, g, h, i
1-Methylnaphthalin	9	c, d, k
2-Methylnaphthalin	9	c, d, h, k

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Peak-Nummer	MS-Daten	Fundort in Lebensmitteln
<i>schwefelhaltige Verbindungen</i>		
1-Propanthiol	9	a, k
16 Methylpropyldisulfid	9	a
18 Methylpropenylsulfid	10	a
20 Dipropylsulfid	9	a, d
22 Propylpropenylsulfid	10	a
20 Dimethyltrisulfid	11	a, c, e, i
27 Methylpropyltrisulfid	11	a, g
29 Methylpropenyltrisulfid	11	a
31 Dipropyltrisulfid	11	a, i
Propylpropenyltrisulfid	11	a
Dimethylthiophen	9	a, e
32 3,4-Dimethyl-2,5-dihydro-thiophen-2-on	3	a
<i>Säuren, Ester u. Lactone</i>		
Essigsäure	9	b, c, e, f, g, i, k
Propionsäure	9	e, f, g, i, k
Buttersäure	9	e, f, i, k
Valeriansäure	9	c, f, g, i
Capronsäure	9	b, c, e, i, k
5 Essigsäureäthylester	9	b, c, d, e, g, i, k
m-Phtalsäuredimethylester	9	
Butyrolacton	9	b, c, d, f, g, k
2-Oxo-2,3-dihydro-furan	27	
2-Oxo-2,5-dihydro-furan	27	f
2-Oxo-3-methyl-2,5-dihydro-furan	20	f
2-Oxo-4-methyl-2,5-dihydro-furan ⁺		
2-Oxo-5-methyl-2,5-dihydro-furan	28	d
2-Oxo-3,4-dimethyl-2,5-dihydro-furan	24	k
2-Oxo-3,5-dimethyl-2,5-dihydro-furan	20	f
2-Oxo-2-methylen-2,5-dihydro-furan	27	
<i>heterocyclische Verbindungen</i>		
10 Butylfuran	29	
23 Furfural	9	b, c, d, f, g, i, k
5-Methylfurfural	9	b, c, d, f, g, i, k
25 2-Acetylfuran	9	b, c, d, f, g, i, k
28 2-Acetyl-5-methyl-furan	9	c, d, f, g, i, k
30 Furfurylalkohol	9	b, c, d, e, g, k
2-Methyl-tetrahydrofuran-3-on	25	c, d, g, i, k
2-(2-Furfuryl)-5-methyl-furan	28	
Furfurylformiat	25	k
Furfurylacetat	25	k
2-Acetonfuran	25	k
2-Propionyl-5-methyl-furan	25	k
2-(1-Prop-1,2-dionyl)-5-methyl-furan	25	k
2-Acetonfuran	25	k
2-Hydroxyacetyl-furan	28	b
5-Hydroxymethyl-furfural	30	b
Pyridin	9	b, d, k
2-Methylpyridin	9	d
Äthylpyridin	9	
2-Formyl-pyrrol	9	c, d, f, g, i, k
2-Acetyl-pyrrol	9	c, d, f, g, i, k
5-Methyl-2-formyl-pyrrol	25	d, k, e, b, g, i
29 1-Aethyl-2-formyl-pyrrol	25	k, d, g, i
Methylbenzofuran	31	k
Dimethylbenzofuran	31	
Dimethylbenzofuran	31	
<i>Aldehyde und Ketone</i>		
2 Aceton	9	c, f, g, i, k
2-Heptanon	9	c, d, e, g, h, k

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Peak-Nummer	MS-Daten	Fundort in Lebensmitteln
<i>Aldehyde und Ketone (Fortsetzung)</i>		
2-Nonanon	9	e, h, k, c
2-Undecanon	25	d, c, h, e, k
2-Tridecanon	25	e, k
Hydroxyacetone	9	f, k
Hexanal	9	d, c, b, e, h, k, g, i
2-Methyl-pent-2-enal	9	a, d
Cyclopentanon	9	f, k
Cyclopent-2-en-1-on	14	c, g
2-Methyl-cyclopent-2-en-1-on ⁺		
3-Methylcyclopent-2-en-1-on	20	f
2,3-Dimethyl-cyclopent-2-en-1-on	20	f
Dimethyl-cyclopent-2-en-1-on ⁺		
Dimethyl-cyclopent-2-en-1-on ⁺		
2-Hydroxy-cyclopent-2-en-1-on ⁺		
3-Methyl-2-hydroxy-cyclopent-2-en-1-on	14	c
Acetophenon	9	c, d, f, g, i
Benzaldehyd	9	c, d, e, f, g, i, k
Hydroxyacetophenon	9	g, i, k
<i>übrige</i>		
Phenol	9	b, c, d, f, g, i, k
Dimethylphenol	9	k
Cresol	9	c, f, g, i, k
<i>o</i> -Methoxyphenol	9	b, c, d, k
Benzylcyanid	9	c, d, g, i
Limonen	25	k, d, c, h, g, i

Die mit ⁺ bezeichneten Verbindungen wurden versuchsweise zugeordnet.

der Vakuumdestillation für das Aroma charakteristische Substanzen zerstört. Die Analyse des Methylenchloridauszuges ergibt ein vielfältiges Produktgemisch. Im Vergleich zum Zwiebelsaft, der die wasserlöslichen und auspreßbaren Bestandteile enthält, ist hier die gesamte Zwiebel dem Erhitzungsprozeß unterworfen. Der relativ hohe Zuckergehalt [26] beeinflusst nachhaltig die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen, so daß Furanderivate, die sich in der Hitze aus Zuckern bilden können, mengenmäßig im Kondensat überwiegen.

Bemerkenswert ist, daß keine Dithydrodithiazine nachweisbar sind. Dihydrodithiazine bilden sich in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von Aldehyden mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die Konzentration an Schwefelwasserstoff und Ammoniak ist bei erhitzten Zwiebeln offenbar sehr gering, wie aus dem kleinen Mengenanteil der Thiophene, Pyridine und am Stickstoff unsubstituierten Pyrole zu sehen ist. Diese Verbindungen können beim Erhitzen von Zuckern in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstehen, wobei Ammoniak auch in gebundener Form reagieren kann.

Insgesamt gesehen konnten viele Verbindungen identifiziert werden, die bereits aus anderen gekochten, gebratenen oder gerösteten Lebensmitteln isoliert wurden.

Literatur

1. Semmler, F. W.: Arch. Pharmacol. **230**, 443 (1892)
2. Carson, J. F.: In: Schultz, H. W., Day, E. A., Libbey, L. M. Eds.): The chemistry and physiology of flavors. P. 390 The AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut 1967
3. Brodnitz, M. H., Pollock, L. C., Vallon, P. P.: J. Agr. Food Chem. **17**, 760 (1969)
Boelens, H., de Valois, J. P., Wobben, J. H., Gen, A. van der: J. Agr. Food Chem. **19**, 984 (1971)
4. Boelens, H., Brandsma, L.: Rec. Trav. Chim. **91**, 141 (1972)
5. Brinkmann, H. W., Copier, H., Leuw, J. J. M. de, Tjan, S. B.: J. Agr. Food Chem. **20**, 177 (1972)
6. Ledl, F., Severin, Th.: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. **154**, 29 (1974)

7. Ledl, F.: *Z. Lebensm. Unters.-Forsch. im Druck*
8. Gruenwedel, D. W., Patnaik, R. K.: *J. Agr. Food Chem.* **19**, 775 (1971)
9. Cornu, A., Massot, R.: *Compilation of mass spectral data*. London: Heyden & Son 1966
Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, D. W.: *Mass spectrometry of org. compounds*. San Francisco: Holden Day Inc. 1967
10. Wijers, H. E., Boelens, H., Gen, van der A., Brandsma, L.: *Rec. Trav. Chim.* **88**, 526 (1969)
11. Boelens, H.: *Private Mitteilung*
12. Nishimura, H., Asahi, A., Fujiwara, K., Mizutani, J., Obata, Y.: *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)* **35**, 1831 (1971)
13. Walradt, J. P., Lindsay, R. C., Libbey, L. M.: *J. Agr. Food Chem.* **18**, 926 (1970)
14. Kinlin, T. E., Muralidhara, R., Pittet, A. O., Sanderson, A., Walradt, J. W.: *J. Agr. Food Chem.* **20**, 1021 (1972)
15. Sheldon, R. M., Lindsay, R. C., Libbey, L. M.: *J. Food Sci.* **37**, 313 (1972)
16. Walradt, J. P., Pittet, A. O., Kinlin, T. E., Muralidhara, R., Sanderson, A.: *J. Agr. Food Chem.* **19**, 972 (1971)
17. Johnson, B. R., Waller, G. R., Foltz, R. L.: *J. Agr. Food Chem.* **19**, 1025 (1971)
18. Hirai, C., Herz, K. O., Pokorny, J., Chang, S. S.: *J. Food Sci.* **38**, 393 (1973)
Watanabe, K., Sato, Y.: *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)* **35**, 756 (1971)
Persson, T., Sydow, E. von: *J. Food Sci.* **38**, 377 (1973)
19. Shigematsu, H., Ono, R., Yamashita, Y., Kaburaki, Y.: *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)* **35**, 1751 (1971)
20. Kim, K., Kurata, T., Fujimaki, M. (Tokyo): *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 53 (1973)
21. Muggler-Chavan, F., Marion, J. P., Viani, R., Bricout, J., Reymond, B., Egli, R. H.: *Helv. Chim. Acta* **50**, 1509 (1967)
Wal, B. van der, Kettenes, D. K., Stoffelsma, J., Sipam, G., Semper, A. Th. J.: *J. Agr. Food Chem.* **19**, 276 (1971)
22. Nonaka, M., Black, D. R., Pippen, E. L.: *J. Agr. Food Chem.* **15**, 713 (1967)
23. Rohan, T. A.: *Food Process. Marketing* **12** (1969)
24. Stoffelsma, J., Sipma, G., Kettenes, D. K., Pypker, J.: *J. Agr. Food Chem.* **16**, 1000 (1968)
25. Stoll, M., Winter, M., Gautschi, F., Flament, I., Willhalm, B.: *Helv. Chim. Acta* **50**, 628 (1967)
26. Souci, S. W., Fachmann, W., Kraut, H.: *Die Zusammensetzung der Lebensmittel*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. 1969
27. Feretti, A., Flanagan, V. P., Ruth, J. M.: *J. Agr. Food Chem.* **18**, 13 (1970)
28. Shaw, P. E., Tatum, J. H., Berry, R. E.: *Carbohydrate Res.* **5**, 266 (1967)
29. Heyns, K., Stute, R., Scharmann, H.: *Tetrahedron* **22**, 2223 (1966)
30. Feretti, A., Flanagan, V. G.: *J. Agr. Food Chem.* **19**, 254 (1971)
31. Willhalm, B., Thomas, A. F., Gautschi, F.: *Tetrahedron* **20**, 1185 (1964)

Herrn Prof. Dr. Th. Severin möchte ich für die großzügige Unterstützung bei dieser Arbeit danken, Frau Ziegler für ihre Hilfe bei der experimentellen Durchführung.

Dr. Franz Ledl
 Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
 der Universität München
 D-8000 München 2, Sophienstr. 10
 Bundesrepublik Deutschland