

## 1 EINLEITUNG

Zucker, wie Saccharose umgangssprachlich bezeichnet wird, wurde als Süßungsmittel schon vor mehr als 1000 Jahren von den Ägyptern aus Zuckerrohr gewonnen und damals in Europa als Luxusgut gehandelt. Versuche zur eigenständigen Gewinnung von Zucker aus der heimischen Runkelrübe wurden erst Ende des 18. Jahrhunderts unternommen, machten dieses Lebensmittel aber nun auch hierzulande zunehmend für jedermann bezahlbar. Mittlerweile werden in der EU ca. 20 Millionen Tonnen Rübenzucker pro Jahr produziert, etwa 4 Mio. Tonnen davon allein in Deutschland (Bartens und Mosolff, 2006).

Hauptbestandteil der Zuckerrübe ist neben Wasser (73-77 %) Saccharose mit einem Anteil von 13-18 %. Weitere lösliche Komponenten des Trockensubstanzanteiles sind Monosaccharide, anorganische Bestandteile, wie unter Anderem Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Sulfat, Phosphat und Stickstoffverbindungen. Das unlösliche Mark der Rübe wird durch Cellulose, Hemicellulosen, Pektine, Lignin und Proteine gebildet (van der Poel *et al.*, 1998).

### 1.1 Zuckergewinnung aus Zuckerrüben – technologischer Überblick

Zuckerrüben werden in Deutschland im Herbst geerntet und hauptsächlich in der Zeit von Oktober bis Dezember, während der so genannten *Rübenkampagne*, zu Zucker verarbeitet. Nach Waschen und Zerkleinerung der Rüben werden die Schnitzel in einer Maische auf ca. 70-75°C erwärmt, um die Pflanzenzellen aufzuschließen. Das Schnitzel-Saft-Gemisch wird anschließend in einen Extraktionsturm gefördert, wo der Zucker herausgelöst wird. Die *Extraktion* geschieht üblicherweise im Gegenstromverfahren mit heißem Wasser, das von oben aufgegeben wird. In den dabei gewonnenen *Rohsaft* gelangen fast 99 % des in den Rüben enthaltenen Zuckers. Die entzuckerten, gepressten und getrockneten Schnitzel finden als Viehfutter Verwendung.

Für die dunkelbraune bis schwarze Farbe des Rohsaftes ist die Melaninbildung während des Prozesses verantwortlich. Die im Rohsaft enthaltenen Nichtzuckerstoffe werden während der *Saftreinigung* durch Zusatz von Kalkmilch und Kohlendioxid ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Das gewonnene hellere Zwischenprodukt wird als *Dünnsaft* bezeichnet. Der Dünnsaft wird in einem mehrstufigen *Verdampfungsprozess* schonend

eingengt, bis der Trockensubstanzgehalt des nun als *Dicksaft* bezeichneten Produktes ca. 70-75 % beträgt. Im Anschluss wird der Dicksaft im Kochapparat bis zur Übersättigung eingengt und die Kristallisation des Zuckers durch Animpfen mit Saccharosekristallen (Slurry) ausgelöst (*Verdampfungskristallisation*). In Zentrifugen wird die Mutterlauge von den Kristallen abgetrennt. Nach dem Trocknen des Zuckers durch warme Luftströme und Absieben von Fein- und Grobanteilen erhält man den so genannten *Weißzucker* (Standardqualität, WZ-2)<sup>1</sup>. Der Muttersirup (Grünablauf) wird einer weiteren Kristallisation unterworfen, wodurch man den *Rohzucker* erhält. Dieser kann unter anderem als Kristallfuß (Impfkristalle) für die Kristallisation des Weißzuckers verwendet werden. Ein Großteil wird allerdings aufgelöst und ergibt nach erneutem Auskristallisieren die *Raffinade* (WZ-1)<sup>2</sup>. Aus dem Grünablauf der Raffinade wird wiederum WZ-2 gewonnen. Aus dem Grünablauf des Rohzuckers erhält man in einer weiteren Kristallisationsstufe das so genannte *Nachprodukt*.

Die durch Auflösung des Nachproduktes hergestellte *Kläre* wird wie die Rohzuckerkläre als Einzugsgut für die Raffinadekristallisation verwendet. Der Ablaufsirup der letzten Kristallisationsstufe (Nachprodukt) wird als *Melasse* bezeichnet. Die Melasse enthält die aus der Rübe stammenden und die im Prozess entstandenen Nichtzuckerstoffe sowie noch etwa 50 % Saccharose. Sie kann entweder an die Futtermittelindustrie abgegeben oder bei der Gewinnung von Ethanol, Hefe oder Zitronensäure als Gärsubstrat verwendet werden (Reinefeld und Thielecke, 1984; Gerhartz, 1994).

In einigen Zuckerwerken wird aus Kapazitätsgründen neben der Rübenkampagne eine so genannte *Dicksaftkampagne* durchgeführt. Dazu wird ein Teil des Dicksaftes aus der Rübenkampagne bis zur Weiterverarbeitung in Stahltanks eingelagert. Zuvor wird der Trockensubstanzgehalt auf 66-68% eingestellt, um vorzeitiges Auskristallisieren zu verhindern. Außerdem wird durch Zugabe von Natronlauge der pH-Wert auf 9,0-9,2 eingestellt, wodurch mikrobieller Verderb vermieden wird. Mit der Durchführung einer Dicksaftkampagne, die etwa einen bis vier Monate nach der Rübenkampagne beginnt, kann bei eingeschränkter täglicher Verarbeitungskapazität des Zuckerhauses eine bessere Auslastung der Kristallisationsanlagen erzielt werden. Gleichzeitig wird die Kristallisation des Zuckers gleichmäßiger über das Jahr verteilt und damit der Bedarf an Silolagerkapazität reduziert.

---

<sup>1</sup> VERORDNUNG (EG) Nr. 318/2006 DES RATES vom 20. Februar 2006 über die gemeinsame Marktorganisation für Zucker. (ABl. Nr. L 58 v. 28.02.2006, S. 1) Anhang I, Abschnitt II.

<sup>2</sup> RICHTLINIE 2001/111/EG DES RATES vom 20. Dezember 2001 über bestimmte Zuckerarten für die menschliche Ernährung (ABl. Nr. L 10 v. 12.01.2002, S. 53) Anhang A, Nr. 3.

## 1.2 Chemische und sensorische Eigenschaften und Qualitätsmerkmale von Weißzucker

Der gebräuchliche Handelszucker ist Saccharose, ein Disaccharid, in dem die Monosaccharidbausteine D-Glucose (Traubenzucker, Dextrose) und D-Fructose (Fruchtzucker) über eine 1,2-glycosidische Bindung verknüpft sind. Saccharose ist somit ein 2-O- $\beta$ -D-Fructofuranosyl-1-O- $\alpha$ -D-glucopyranosid.

Wie die meisten Saccharide bildet auch Saccharose farblose monokline Kristalle. Je nach Reinheitsgrad können gelbliche Färbungen unterschiedlicher Intensität auftreten. Diese entstehen durch Produkte von Bräunungsreaktionen wie Karamellisierung oder Maillard Reaktion. Zur Karamellisierung kommt es vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb von 120°C und bei pH-Werten unterhalb von 3 oder oberhalb von 9 unter Bildung von braun gefärbten, karamellartig riechenden, leicht bitter schmeckenden Produkten. In sauren Medien erfolgen Dehydratisierungsreaktionen, Furfuralderivate werden gebildet. Basen führen zu Isomerisierungs- und Fragmentierungsreaktionen von Saccharose (Kroh, 1994). Die Maillard Reaktion findet zwischen freien Aminokomponenten (von Proteinen oder Aminosäuren) und reduzierenden Zuckern statt. Art und Konzentration der Reaktanten sowie pH-Wert, Temperatur und Wassergehalt des Mediums beeinflussen die Reaktion. Produkte und Nebenprodukte der Maillard Reaktion, teilweise mit karamellartigem Aroma sind Furane, Pyrone, Cyclopentenone, Carbonyle, Diacetyl, Pyrazine, verschiedene Säuren, aber auch hochmolekulare, farbgebende Verbindungen, die als Melanoidine bezeichnet werden (Ames, 1992, Schieberle und Hofmann, 2002). Bei einer Untersuchung zur Farbbildung während Gewinnung und Lagerung von Zucker (Clarke *et al.*, 1995) wurden vorwiegend phenolische und flavonoide Verbindungen gefunden, die durch Melaninbildung (enzymatische Bräunung), Melanoidinbildung (Maillard Reaktion) und Karamellisierung entstanden. Während des Zuckergewinnungsprozesses sollten diese hochmolekularen Verbindungen allerdings im Rahmen der Verarbeitungs- und Reinigungsschritte weitgehend entfernt werden.

Die Qualität des europäischen Rübenweißzuckers wird durch Richtlinien und Verordnungen im Rahmen der EU-Zuckermarktordnung in verschiedene Kategorien eingeteilt. Die Hersteller gewährleisten diese hohe Qualität durch geeignete

Produktionsprozesse, deren korrekter Verlauf durch analytische Betriebskontrollen und teilweise auch durch Online-Messungen sichergestellt wird.

Die Untersuchungsmethoden zur analytischen Bestimmung der Zuckerqualität sind durch die "Internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeranalyse" (ICUMSA) international standardisiert. Die ICUMSA ist eine globale Vereinigung, die die Aktivitäten aller nationalen Komitees für Zuckeranalytik von mehr als dreißig Produktionsländern in Einklang bringt (Reinefeld und Thielecke, 1984). So existieren ICUMSA-Methoden zur Bestimmung von Parametern wie Brechungsindex, pH-Wert, Absorption bei 420 nm als Farbe in Lösung (50 %ige Zuckerlösung), Reinheit als Anteil Saccharose pro Gewichtseinheit Trockensubstanz und andere wichtige Eigenschaften wie Kristallgrößenverteilung, Farbtype, Gehalt an Invertzucker, Asche und Schwermetallen, Flocbildungstendenz und Leitfähigkeit (Pihlgård, 1997).

Geschmack und Geruch des Zuckers sind zwei sensorische Qualitätsmerkmale, die im unmittelbaren Interesse des Endverbrauchers stehen.

Der Geschmack von Zucker ist rein süß. Die Süßkraft der Saccharose wird sogar als Bezugsstandard für Vergleiche mit anderen Zuckern, Süßstoffen und Zuckeraustauschstoffen zu 100 % oder 1 definiert (van der Poel *et al.*, 1998).

Neben der oben beschriebenen Bildung von farbgebenden Komponenten während der Zuckergewinnung ist auch die Entstehung einiger geruchsaktiver Stoffe zu verzeichnen.

Allgemein wird der sensorische Eindruck von Rohrzucker als honigartig, der von Rübenzucker als erdig, muffig, beide auch als karamellartig und mitunter als „grün-grasig“ beschrieben. Allerdings kann der typische Zuckergeruch nicht allgemein gültig beschrieben werden, zumal eine Vielzahl von chemischen Verbindungen, die als Produkte aus dem thermischen Verarbeitungsprozesses hervorgehen, jeweils in unterschiedlicher Anzahl und Konzentration an dessen Ausbildung beteiligt sein können.

Ist die Intensität des Zuckergeruchs zu stark, so kann es zur Ablehnung durch den Verbraucher kommen. Aufgrund der adsorptiven Eigenschaften der Oberflächenstruktur der Kristalle nimmt Zucker schnell den Geruch der Umgebung an, verliert ihn aber auch meist ebenso leicht wieder (Andres, 1953). Da ein zu ausgeprägter Eigengeruch des Rübenzuckers vom Verbraucher immer weniger akzeptiert wird, ist eine systematische Charakterisierung dieses Geruchsprofils notwendig, um die technologische Kontrolle dieses Qualitätsmerkmals zu ermöglichen.

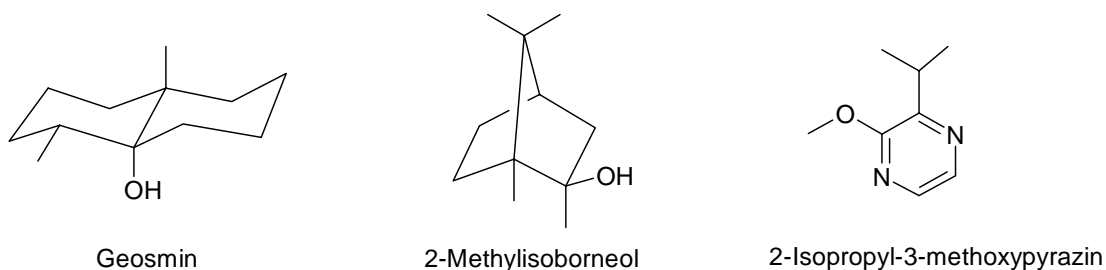
### 1.3 Geruch von Weißzucker – Stand des Wissens

Die Tatsache, dass Weißzucker als natürliches Produkt einen charakteristischen Eigengeruch aufweist, ist den meisten Endverbrauchern nicht bewusst.

Die erste Veröffentlichung zum Geruch von Weißzucker datiert aus dem Jahr 1878 (Anonym, 1878). Schon damals wurde vermutet, dass geringste Mengen an Fremdstoffen den "salpetrigen Geschmack und den Knochengeruch" des Rübenzuckers hervorrufen. Man wusste, dass Zucker bei Lagerung an der Luft seinen Geruch abgab, ihn jedoch bei erneuter Lagerung in geschlossener Verpackung wiedererlangte. Die Autoren wiesen mehrfach darauf hin, dass an der Vernichtung oder Überdeckung des typischen Rübenzuckergeruches gearbeitet werden muss, um diesen Zucker in Konkurrenz zum Rohrzucker verkehrsfähig zu machen.

Für den charakteristischen Geruch des Zuckers ist eine Mischung flüchtiger Substanzen verantwortlich, die an den Zuckerkristallen haften oder in die Kristallmatrix eingeschlossen sind und allmählich nach außen diffundieren. Für diese flüchtigen Verbindungen gibt es während der Gewinnung des Zuckers aus der Zuckerrübe eine Reihe möglicher Quellen (Pihlsgård, 1997).

Nach Pihlsgård *et al.* (2000) sind die im Wesentlichen am Geruch von Zucker beteiligten Verbindungen Carbonsäuren wie Essig-, Propion-, Butter- und Isovaleriansäure, Aldehyde wie 2- und 3-Methylbutanal, Terpene, schwefelhaltige Verbindungen wie Dimethyldisulfid, verschiedene Pyrazine und Furane. Der typisch erdige Geruch von Zucker kann von den Zuckerrüben selbst bzw. der ihnen anhaftenden Erde stammen. Als Hauptkomponenten wurden Geosmin (*trans*-1,10-Dimethyl-*trans*-(9)-decalol), 2-Methylisoborneol oder Alkoxy-pyrazine, wie z.B. 2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazin identifiziert. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abbildung 1-1 dargestellt.



**Abbildung 1-1:** Strukturformeln von Geosmin, 2-Methylisoborneol und 2-Isopropyl-3-methoxypyrazin.

Geosmin ist ein Metabolit von Bodenorganismen, der von Actinomyceten, v.a. von *Streptomyces*, gebildet wird (Gerber und Lechevalier, 1965; Pollak und Berger, 1996). In Pflanzenzellen können Geruchsstoffe durch Aktivitäten von Mikroorganismen und Enzymen entstehen, wie z.B. geruchsaktive Fettsäuren in den an der Rübe verbleibenden Kopf- und Blattanteilen. Des Weiteren können auch die Bestandteile der Rüben für die Bildung einiger Geruchsstoffe verantwortlich sein. Beim Abbau von Proteinen oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen kann z.B. Ammoniak entstehen.

Durch die Reaktion von stickstoff- und schwefelhaltigen Aminosäuren und anderen Stickstoff-Verbindungen mit reduzierenden Zuckern können Substanzen entstehen, die Gerüche nach Erdnuss, Schokolade, gerösteten Nüssen oder Fleisch aufweisen (Godshall *et al.*, 1984). Für röstige Noten sind in erster Linie die Pyrazine als Nebenprodukte der Maillard Reaktion, für süßliche, karamellartige die Zuckerabbau- und Karamellisierungsprodukte (Diacetyl, Furfural) verantwortlich (Monte und Maga, 1981). Weitere daraus entstehende Verbindungen sind Aldehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, Acrolein), Ketone (Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon), Furane (Furan, 2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran) und Säuren (Ameisen-, Essig-, Propionsäure). Die Noten „grün“, „blumig“ oder andersartig „pflanzlich“ werden durch die Anwesenheit von Alkoholen und längerkettigen Aldehyden, v.a. Nonanal und Decanal hervorgerufen (Pihlsgård *et al.*, 2000).

Wie oben beschrieben, entstammen viele der bisher gefundenen Geruchskomponenten entweder der Zuckerrübe oder ihr anhaftenden Materialien, oder sie entstehen im Verarbeitungsprozess durch Karamellisierung, Maillard Reaktion, Strecker-Abbau oder durch mikrobielle Aktivitäten. Bei guter Prozessführung sollten diese Abbaureaktionen des Zuckers weitgehend verhindert und durch Reinigung und Umkristallisation die Entfernung der Nichtzuckerstoffe größtenteils gewährleistet werden (Godshall *et al.*, 1984). Die Vermeidung der Geruchsentstehung ist in der Praxis häufig dennoch nicht vollständig realisierbar. Geruchsstoffe, die im Sirup enthalten sind, können während der Kristallisation in die Kristalle eingeschlossen werden und können später während der Lagerung des Zuckers allmählich nach außen diffundieren. Die Zusätze von adsorbierenden Materialien, so wie der Einsatz von Ionenaustauschern und Aktivkohlefiltern erwiesen sich in Einzelfällen als erfolgreich, um die flüchtigen Verbindungen nachträglich zu entfernen und somit vom Zucker fernzuhalten (Pihlsgård *et al.*, 2000). Als ebenso hilfreich erwies sich das Waschen der Kristalle mit Methylenchlorid oder Methanol (Clarke *et al.*, 1995), da

sich die größte Menge an flüchtigen Verbindungen nach Pihlsgård (1997) an der Oberfläche der Kristalle befindet. Die Kristalle sind nach dem Zentrifugieren von einer Sirupschicht umgeben, in der sich Geruchsstoffe lösen und bei Trocknung einlagern können. Des Weiteren besitzen die Kristalle selbst adsorptive Eigenschaften, wobei die Geruchsstoffe unter anderem auch über Wasserstoff-Brückenbindungen an die Oberfläche gebunden sein können. Da das Waschen mit organischen Lösungsmitteln in der Praxis für die Zuckerherstellung nicht realisierbar ist, wurde versuchsweise stark riechender Zucker erfolgreich mit trockenen Luftströmen behandelt.

### Analytik flüchtiger Verbindungen in Zucker

Neben Berichten zur Analytik flüchtiger Verbindungen in kristallinem Weißzucker gibt es in der Literatur zahlreiche Studien zum Geruch im Rahmen der Flüssigzuckerproduktion. Die Isolierung und Anreicherung der flüchtigen Komponenten aus Zucker oder Flüssigzucker erfolgte bisher meist mittels Gasphasenextraktion oder Purge & Trap (Pihlsgård *et al.*, 2001; Pihlsgård *et al.*, 2000; Pihlsgård *et al.*, 1999; Pihlsgård *et al.*, 1998; Godshall *et al.*, 1995; Marsili *et al.*, 1994). Ferner wurden Festphasenextraktion und Flüssig/Flüssig-Extraktion mittels Scheidetrichter für die Analytik eingesetzt (Pihlsgård 2000). Erst in neueren Veröffentlichungen von Batista *et al.* (2002) und Moore *et al.* (2003) wurde die Anreicherung flüchtiger Verbindungen aus kristallinem WZ mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) beschrieben. Moore *et al.* (2003) fanden bei Vergleichsuntersuchungen, dass sich die SPME besser zur Extraktion der flüchtigen Verbindungen eignet als die statische Headspace-Technik.

Die analytische Erfassung der in den Extrakten gewonnenen Substanzen erfolgte ausnahmslos mittels Gaschromatographie. Lediglich in einem Teil der Veröffentlichungen wurde über die Bestimmung der Geruchsrelevanz der isolierten flüchtigen Verbindungen mittels GC/Olfaktometrie (GC/O) berichtet.

Pihlsgård *et al.* (2000) analysierten bereits eine Reihe von Zwischenprodukten des Gewinnungsprozesses im Hinblick auf ihre flüchtigen Verbindungen, befassten sich jedoch dabei ausschließlich mit dem Geruch bei der Produktion von Flüssigzucker. In einer Folgestudie beschränkte sich diese Arbeitsgruppe auf drei Zwischenprodukte, deren flüchtige Komponenten erstmals mittels GC/O auf ihre Aromarelevanz untersucht wurden (Pihlsgård *et al.*, 2001).