

Terpener bidrager til gulerødders aroma

Terpener udgør hovedparten af flygtige forbindelser i gulerødder. Mange af disse forbindelser bidrager væsentligt til gulerodens karakteristiske aroma og smag. Isolering af flygtige komponenter fra gulerødder afhænger meget af opsamlingsmetoden og indholdet meget af sorten

Af Stine Kreutzmann og Lars Porskjær Christensen, Danmarks JordbrugsForskning, Afdeling for Råvarekvalitet, Forskningscenter Årsløv

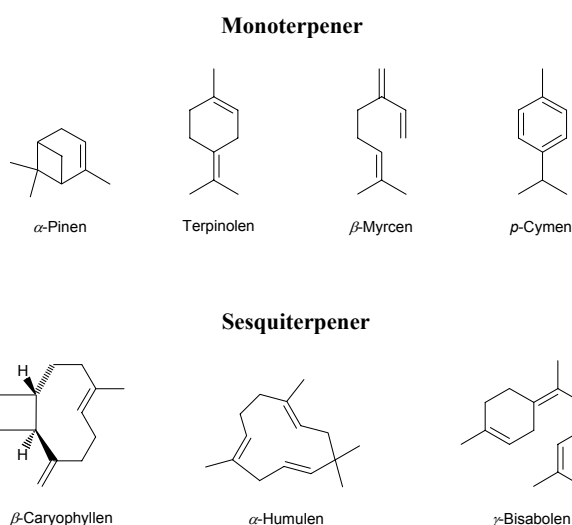
I adskillige sundhedsfremmende kampanjer sættes der fokus på, at vi danskere skal spise mere frugt og grønt for at forebygge udviklingen af bl.a. kræft, hjerte-kar-sygdomme og fedme.

For at få forbrugerne til at indtage mere af disse produktgrupper er det vigtigt, at høj kvalitet og stor produktdiversitet kan leveres. For grønsager har der specielt været meget fokus på øget indtag af forskellige slags kål og rodfrugter, f.eks. gulerødder, idet disse indeholder store mængder af vitaminer, andre sundhedsgavnige stoffer og kostfibre [1]. Gulerødders kvalitet afhænger i høj grad af røddernes kemiske og fysiske egenskaber, men også af dyrkningsforhold samt lager- og procesbetingelser. Indholdet af flygtige forbindelser spiller en vigtig rolle for lugt og flavour, og viden om forbindelsernes individuelle lugtkarakteristika er nødvendig i bestræbelserne på at forbedre smagsoplevelsen af gulerødder.

I gulerødder udgøres flygtige forbindelser hovedsageligt af mono- og sesquiterpener, hvoraf flere er ansvarlige for den karakteristiske gulerodssmag og -lugt [2–4]. Ud over kemiske analyser inddrages der ofte sensoriske undersøgelser, når gulerødders kvalitet skal vurderes. Sensorik er en tværfaglig og videnskabelig disciplin, der omhandler menneskers evne til at beskrive og bedømme et produkts egenskaber vha. sanserne. Og det er muligt gennem sensoriske undersøgelser at skabe en bedre forståelse af relationer mellem forbrugeropfattelse og levnedsmidlers kemiske egenskaber [5].

Terpener i gulerødder

Terpener udgør > 98% af den totale mængde af flygtige komponenter, der frigives fra gulerødder [6–10]. De mest almindelige terpenener i gulerødder er monoterpenenerne α -pinen, β -myrcen, terpinolen og p -cymen samt sesquiterpenenerne β -caryophyllen, α -humulen og γ -bisabolen (figur 1). Monoterpenener- og sesqui-



Figur 1. Kemisk struktur af udvalgte terpenener fra gulerødder [12].

terpener biosyntetiseres via C_5 -enhederne isopentenylidiphosphat (IPP) og dimethylallyl diphosphat (DMAPP), der enten kan være dannet via non-mevalonat-vejen, også kaldet methylerythritol-phosphat-vejen eller direkte fra mevalonsyre, også kaldet mevalonat-vejen. I gulerødder har man vist, at monoterpenenerne udelukkende dannes via non-mevalonat-vejen, hvorimod sesquiterpenenerne biosyntetiseres via både mevalonat- og non-mevalonat-vejen [11].

Mono- og sesquiterpener i frugt og grøntsager stimulerer et bredt spektrum af aromaer, mest opfattet som behagelige, men også skarpe terpeninagtige lugte. I tabel 1 er listet nogle af de terpenener, der synes at have størst betydning for flavour i gulerødder [12]. Tabellen viser lugtkarakteristika for de enkelte terpenener bestemt ved gaskromatografi kombineret med olfaktometrisk (GC-O) analyse og koncentrationen af stofferne i flere udvalgte sorter. De vigtigste aromastoffer i rå gulerod har vist sig at være terpenener med relativ lav lugttærskelværdi. Lugttærskelværdier er defineret som den koncentration af stoffet, hvor den menneskelige næse erkender lugten. Lugttærskelværdier er afgørende for aromakomponenters sensoriske betydning. Komponenter med høj lugttærskelværdi kan findes i levnedsmidlet i relativ høj koncentration uden at påvirke det sensoriske indtryk. Ligeledes gælder det, at aromakomponenter med lave lugttærskelværdier kan findes i så lave koncentrationer, at de ikke kan detekteres ved f.eks. GC-MS, men kan detekteres sensorisk

| Aromastoffer | Lugtbeskrivelse ved GC-O | Gulerodssort | | | | | | |
|--------------------------|----------------------------|--------------|---------------------|-------|-------|------------------|------|------|
| | | Lilla | Orange ¹ | | Rød | Gul ² | | Hvid |
| | | min | max | | min | max | | |
| α -pinen | gulerodstop | 533 | 76.1 | 723 | 1070 | 97.9 | 189 | 367 |
| α -thujen | | 10.0 | 9.3 | 105 | 30.7 | 66.7 | 122 | 90.5 |
| β -pinen | gulerodstop, frisk grøn | 84.9 | 116 | 638 | 2480 | 245 | 263 | 297 |
| sabinen | gulerod, frisk grøn | 19.7 | 10.9 | 996 | 75.3 | 1060 | 2025 | 1200 |
| β -myrcen | grøn, terpen | 55.8 | 217 | 439 | 579 | 505 | 864 | 166 |
| α -terpinen | | 3.6 | 4.5 | 64.0 | 29.2 | 30.8 | 485 | 36.5 |
| limonen | sod, citrus, frugt | 26.1 | 38.4 | 696 | 814 | 114 | 244 | 301 |
| (Z)- β -ocimen | | 19.7 | 2.2 | 222 | 388 | 25.3 | 4.7 | 3.9 |
| γ -terpinen | urteagtig, citrus, frugt | 395 | 497 | 3800 | 3122 | 768 | 1520 | 1267 |
| (E)- β -ocimen | | 18.9 | 14.3 | 42.7 | 164 | 35.5 | 43.4 | 2.0 |
| p -cymen | gulerodstop | 96.5 | 117 | 484 | 604 | 179 | 320 | 192 |
| terpinolen | sod, frugt, citrus | 189 | 451 | 11600 | 13200 | 1340 | 2900 | 4250 |
| β -caryophyllen | terpene, krydret, træagtig | 3640 | 890 | 16150 | 1420 | 1270 | 1330 | 7320 |
| α -humulen | træagtig | 177 | 48.1 | 835 | 80.9 | 88.4 | 267 | 436 |
| β -bisabolen | sod | 215 | 159 | 5390 | 272 | 323 | 410 | 943 |
| (E)- γ -bisabolen | sæbe, krydret | 3360 | 1850 | 6920 | 3840 | 4660 | 6490 | 75.6 |

¹ 6 orange sorter indgik i analysen; ² 2 gule sorter indgik i analysen

Tabel 1. Koncentrationen af centrale aromastoffer i headspace-prøver fra forskelligt farvede gulerodssorter. Koncentration er angivet i ng/g frisk vægt.

Hvordan bestemmes frigivelsen af flygtige terpenier i gulerødder?

En analyse af flygtige forbindelser i et levnedsmiddel består først og fremmest af en opsamlings- og koncentrations-procedure efterfulgt af adskillelse og identifikation af de flygtige stoffer ved GC og GC kombineret med en massespektrometrisk analyse (GC-MS).



Figur 2. Forsøgsopstilling til dynamisk headspace-opsamling.

Opsamling af flygtige forbindelser fra plantematerialer og andre fødevarer-matricer foregår for det meste ved brug af dynamisk headspace-teknik, hvor alle frigivne stoffer fra den pågældende fødevarer-matrice opsamles over tid. Figur 2 viser en forsøgsopstilling til dynamisk headspace-opsamling af flygtige stoffer fra gulerødder.

Ved at anvende dynamisk headspace-teknik er det muligt at opsamle flygtige forbindelser direkte på en fast fælde bestående af et adsorberende polymermateriale, hvor der samtidig sker en

opkoncentrering. Vha. en purge-gas fortrænges luften omkring prøven, der indeholder prøvens flygtige komponenter. Purge-gassen passerer fælden, hvori aromaforbindelserne adsorberes, og purge-gassen fortsætter gennem fælden.

Som fælde benyttes ofte tenax (poly-2,6-diphenyl-*p*-phenylenoxid), der er en porøs siliciumbaseret polymer, der kan opsamle et bredt spektrum af flygtige forbindelser. De absorberede flygtige forbindelser på tenax-røret desorberes direkte ind i gaskromatografen ved termisk desorption [13], og adskilles, identificeres og kvantificeres ved GC-MS. Selve adskillelsen af forbindelserne sker i gaskromatografens kolonne, efter kogepunkt og polaritet, mens detektion af stofferne foregår via massespektrometret. Identifikation af flygtige aromakomponenter tager udgangspunkt i sammenligning af retentionstider og massespektre af de enkelte flygtige forbindelser med autentiske standarder. Standarder, der ikke er kommercielt tilgængelige, syntetiseres. Reelt foretages der både identifikation og kvantificering, hvor kvantificering bygger på udregning af arealforholdet, eventuelt med tilsætning af en intern standard eller via kalibreringskurver af eksterne standarder [13].

Sammenligning af opsamlingsmetoder til isolering af terpenier i gulerødder

Når man opsamler flygtige forbindelser fra plantematerialer og andre fødevarer-matricer, er det vigtigt, at man anvender en reproducerbar og optimal opsamlingsteknik. Opsamlingstekniken og udskæringens indflydelse på aromastofopsamlingen fra friske, rå gulerødder er derfor blevet undersøgt ved at opsamle flygtige forbindelser på tenax-fælder vha. hhv. våd (tilsat vand) og tør (ikke tilsat vand) purging fra gulerødder udskåret som halvmåner og revet materiale. Analyserne blev lavet på to popu-

Hurtige og pålidelige gasmålinger

Photoacoustic Field Gas-Monitor – INNOVA 1412

Anvendes i en lang række applikationer, eksempelvis:

- Procesovervågning
- Kvalitetskontrol
- Arbejds miljø
- Ventilation og luftkvalitet
- Måling af drivhusgasser
- Forskningsopgaver

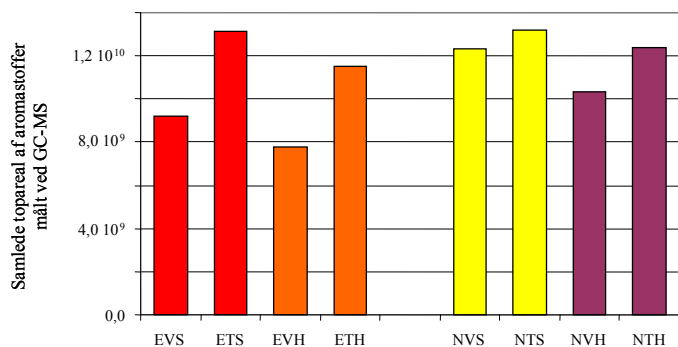
Læs mere på www.innova.dk



lumasense
TECHNOLOGIES

Energivej 30
DK-2750 Ballerup
Tel. 44 200 100

LumaSense Technologies markedsfører INNOVA instrumenter til måling af gasser, farlige stoffer og indeklimaforhold samt avancerede temperatur sensorer baseret på fiberoptikteknologi.



Figur 3. Samlet topareal for de to sorters aromakomponenter opsamlet ved hhv. våd og tør purging samt revet eller udskåret i halvmåneform. (E = Eskimo; N = Nairobi; V = våd; T = tør; S = Strimler; H = halvmåne).

lære gulerodssorter, Eskimo og Nairobi, som er tilgængelige for forbrugerne.

I alt blev 49 komponenter detekteret og relativt kvantificeret, hvoraf 41 blev identificeret. Generelt blev der fundet et højere samlet topareal i analyser kørt med tør purging (figur 3). I Eskimo blev der fundet signifikant forskel på våd/tør purging, men der blev ikke fundet signifikant forskel på udskæringsmetoden, dvs. om gulerodsmaterialet blev revet eller udskåret i halvmåneform. For Nairobi blev der ikke fundet signifikant forskel på purge-teknikken eller udskæringsformen, men der blev fundet en tendens til et højere topareal ved tør purging (figur 3). Årsagen til denne tendens er, at der ved våd purging tilsættes en større mængde vand til prøvematrixen, og denne vandmængde vil, på trods af de flygtige forbindelsers meget lille opløselighed i vand, kunne holde en mindre mængde af forbindelserne tilbage. På kort sigt blev der frigivet mindre mængder flygtige stoffer sammenlignet med tør purging. Denne forskel kan eventuelt udlignes ved at opsamle over længere tid. Dette vil dog kunne inddrage andre fejlkilder som overloading og gennembrud på fælden. Ydermere blev der set en tendens til, at en større mængde aromastoffer blev opsamlet ved at analysere på revet plantemateriale. Det hænger sandsynligvis sammen med, at overfladen bliver større og at cellerne, der indeholder de flygtige stoffer, ødelægges, så aromastofferne lettere frigives. Den bedste metode til opsamling af flygtige forbindelser fra friske gulerødder synes derfor at være dynamisk headspace med tør purging på revet plantemateriale.

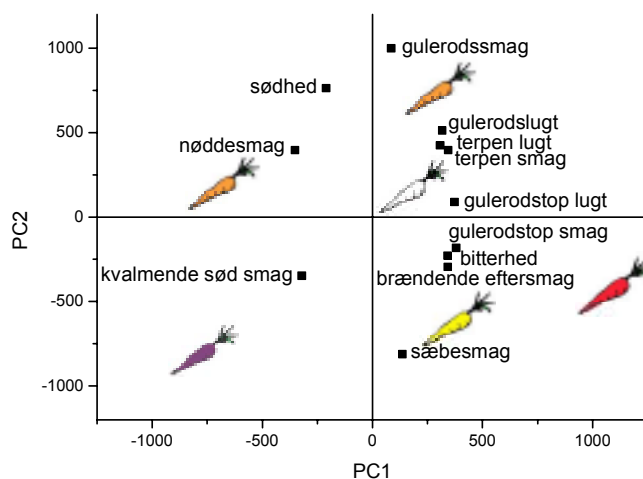
Terpeners betydning som aroma i gulerødder

En af mulighederne for at kortlægge terpenernes betydning for spiseoplevelsen af gulerødder er at koble en sensorisk bedømmelse til aromaanalysen. I dag er en gulerod ikke bare en orange rod. Den kan også være en rod med rød, lilla, hvid og gul farve og smage helt anderledes end den orange gulerod, vi kender så godt (figur 4). Forskellige farver i gulerødder er udelukkende bestemt af gulerodens indhold af karotenoider og anthocyaniner, der er naturligt forekommende pigmenter, som findes i mange frugter og grønsager. For at få fastlagt variationen i aromastofindhold og det sensoriske indtryk af disse forskellige sorter, har vi udsat et dommerpanel for forskellige gulerødder samt analyseret mængden af aromastoffer frigivet over et tidsrum (30 min). I tabel 1 er listet mængden af de væsentligste aromastoffer

frigivet fra forskelligt farvede gulerodssorter. Tabellen er lavet således, at i de farvegrupper, hvor der indgår flere sorter (orange og gul), vises min. og maks. værdier. I de farvegrupper, hvor der kun har været én sort (lilla, rød, hvid) er én værdi angivet. Tabellen viser tydeligt, at indholdet af terpen er sortsbestemt. Det gør det ekstra interessant at koble disse data til en sensorisk analyse for derigennem at belyse indholdet af flygtige terpeners påvirkning af smagsoplevelsen. Figur 5 viser sammenhæng mellem de forskelligt farvede gulerødder og deres smagskvalitet bestemt sensorisk. Af figuren fremgår det, at gule og røde rødder har høj score i bitterhed, brændende eftersmag, smag af gulerodstop og sæbesmag, hvorimod hvide og nogle af de orange rødder scorer højt i terpenlugt og -smag og gulerodslugt og -smag. Endelig scorer enkelte orange gulerødder højt i sødhed og nøddesmag, og den lilla gulerod er rigtig meget sød. Det, at sorterne spreder sig i plottet, viser, at farven har betydning for, hvilke smagskvaliteter gulerødderne besidder. Ved at relatere sensorik-analysen til resultaterne vist i tabel 1 kan det konkluderes, at koncentrationen af centrale terpen er afgørende for gulerøddernes aroma og muligvis også smag. Et eksempel herpå er den røde gulerod, der har en høj koncentration af β -pinen, der ved GC-O analyser er beskrevet til at have en lugt af gulerodstop og en frisk grøn lugt. Dette



Figur 4. Eksempler på forskelligt farvede gulerødder.



Figur 5. Sensorisk »kort« over 11 forskellige gulerodssorter (6 orange, 2 gule, 1 rød, 1 hvid, 1 lilla) beskrevet ved 12 forskellige ord.

vacuubrand

Det bedste vakuumudstyr til laboratoriet – oliefrigt, pladsbesparende, støjsvagt og pålideligt. Pumper og vakuumsystemer med den mest avancerede elektroniske styring. For hurtig og stabil evaporation, tørring, vakuumkoncentration, pumpning af aggressive gasser...

Buch & Holm

Marielundvej 36 - 2730 Herlev
Tlf. 44 54 00 00 - Fax 44 92 31 00
www.buch-holm.dk

hænger sammen med resultatet i figur 5, der viser, at den røde gulerod får en høj score i gulerodstopsmag og –lugt. Tilsvarende for den gule gulerod gælder det, at denne har en høj koncentration af (*E*)- γ -bisabolen, der ved GC-O analyser beskrives at have en lugt af sæbe, hvilket stemmer med sensorik-analysen, hvor denne rod får en høj score i sæbesmag. Den hvide gulerod og nogle af de orange gulerødder har høje koncentrationer i β -caryophyllen, beskrevet med terpenlugt ved GC-O og scorer tilsvarende højt i terpenlugt og –smag.

Terpener har deres egen individuelle lugtegenskab, og der er ingen tvivl om, at de bidrager til gulerødders aroma. Det forventes, at der er en, endnu ikke undersøgt, synergistisk effekt mellem terpenerne, hvorfor det p.t. ikke er muligt at konkludere, hvilke terpenere der betyder mest for aroma i gulerødder.

E-mail-adresser

Stine Kreuzmann: Stine.Kreuzmann@agrsci.dk

Lars Porskjær Christensen: LarsP.Christensen@agrsci.dk

Referencer

- Christensen, L. P., Kobæk-Larsen, M. & Ritskes-Hoitinga, J. På sporet af gulerodens kræft hæmmende virkning. *Dansk Kemi* 2005; 86(6/7): 20-25
- Buttery, R.G., Seifert, R.M., Guadagni, D.G., Black, D.R. & Ling, L.C. Characterization of some volatile constituents of carrots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1968; 16: 1009-1014.
- Kjeldsen, F.; Christensen, L.P. & Edelenbos, M. Quantitative analysis of aroma compounds in carrot (*Daucus carota* L.) cultivars by capillary gas chromatography using large-volume injection technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2001; 49: 4342-4348.
- Tóth-Markus, M. & Takács-Hajós, M. Flavour substances of carrot cultivars. *Acta Alimentaria* 2001; 30: 205-218.
- Varming, C., Jensen, K., Møller, S., Brockhoff, P.B., Christiansen, T., Edelenbos, M., Bjørn, G.K. & Poll, L. Eating quality of carrots – correlations between flavour compounds, sensory profiling analysis and consumer liking test. *Food Quality and Preference* 2004; 15: 531-540.
- Kjeldsen, F., Christensen, L.P. & Edelenbos, M. Change in volatile compounds of carrots (*Daucus carota* L.) during refrigerated and frozen storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2003; 51: 5400-5407.
- Seifert, R.M. & Buttery, R.G. Characterization of some previously unidentified sesquiterpenes in carrot roots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1978; 26: 181-183.
- Lund, E.D. & Bruemmer, J.H. Sesquiterpene hydrocarbons in processed stored carrot sticks. *Food Chemistry* 1992; 43: 331-335.
- Alasalvar, C., Grigor, J.M. & Quantick, P.C. Methods for static headspace analysis of carrot volatiles. *Food Chemistry* 1999; 65: 391-397.
- Alasalvar, C., Grigor, J.M., Zhang, D., Quantick, P.C. & Shahidi, F. Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2001; 49: 1410-1416.
- Hampel, D., Mosandl, A. & Wüst, M. Biosynthesis of mono- and sesquiterpenes in carrot roots and leaves (*Daucus carota* L.): metabolic cross talk of cytosolic mevalonate and plastidial methylerythritol phosphate pathways. *Phytochemistry* 2005; 66: 305-311.
- Edelenbos, M., Christensen, L.P. & Kjeldsen, F. Characterisation of aroma volatiles in carrots using GC-Olfactometry and aroma extract dilution. In: *Flavour Research at the Dawn of the Twenty-first Century, Proceedings of the 10th Weurman Flavour Research Symposium* (Eds. J.L. Le Quére & P.X. Étievant). Intercept Science, Technical, Medical Publishers, Paris, France. 2003; pp. 588-591.
- Wampler, T.P. Analysis of food volatiles using headspace-gas chromatographic techniques. In: *Techniques for analysing Food Aroma* (Ed. R. Marsili). Marcel Dekker, Inc. New York, USA. 1997; pp. 27-58.



Specialister i

- Automatiseret Fastfaseoprensning Gilson ASPEC XL, ASPEC XLi, ASPEC XL4.
- Automatisering af væskehåndtering.
- HPLC, LC, SFC kromatografi.
- ERWEKA Dissolution systemer.
- Avancerede systemer til tabletkontrol.
- Salg og kalibrering af Gilson pipetter.



Biolab A/S · Sindalsvej 29 · DK-8240 Risskov
 Telefon 8621 2866 · Telefax 8621 2301
 E-mail: sales@biolab.dk

Cell Counting and Viability
 Mix - Aspirate - Analyse

Measurement chamber
 Immobilized nuclear dye
 Mixing
 Volume calibration
 Sample aspiration

NucleoCounter®

- Analysis in 30 sec.
- High precision
- Easy to use
- Calibration free
- Maintenance free
- Portable

chemometec
 ChemoMetec A/S
 Phone +45 4813 1020
 Fax +45 4813 1021
 www.chemometec.com

Technology that counts