Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 84 (1993)

Heft: 5

Artikel: Nachweis von natürlichem oder rekonstituiertem Bergamottöl in Earl Grey Tees anhand der Enantiomerentrennung von Linalool und Dihydrolinalool = Detection of natural and reconstituted bergamot oil in Earl Grey teas by separation of the enantiomers of lin...

Autor: Neukom, H.-P. / Meier, D.J. / Blum, Denise

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982146

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **84**, 537–544 (1993)
Eingegangen 2. Juni 1993. Angenommen 9. Juni 1993

Nachweis von natürlichem oder rekonstituiertem Bergamottöl in Earl Grey Tees anhand der Enantiomerentrennung von Linalool und Dihydrolinalool

Detection of Natural and Reconstituted Bergamot Oil in Earl Grey Teas by Separation of the Enantiomers of Linalool and Dihydrolinalool

H.-P. Neukom, D.J. Meier und *Denise Blum*
Kantonales Laboratorium, Zürich

Einleitung

Der charakteristische Geruch und Geschmack von Earl Grey Tee rührt von Bergamottöl her, welches zur Geschmacksmodifizierung den Teemischungen zugefügt wird. Bergamottöl wird aus den noch grünen Schalen der Bergamottfrüchte (Citrus bergamia Risso) durch Kaltpressung gewonnen (1–3). Höhere Ausbeuten, aber sensorisch meist schlechtere Qualitäten erhält man durch Heisspressung, Wasserdampfdestillation oder Lösungsmittelextraktion. Die Hauptkomponenten des Bergamottöls sind: Limonen, Linalool und Linalylacetat, neben einer grossen Zahl weiterer Terpenverbindungen (4). Neben den natürlichen Bergamottölen sind auch billigere, rekonstituierte «Bergamottöle» im Handel, die aus anderen essentiellen Ölen durch Zugabe von synthetischem Linalool und Linalylacetat sowie weiteren Terpenen und gelegentlich auch mit geringen Mengen natürlichem Bergamottöl hergestellt werden. Die Identifizierung (Bestimmung der Qualität und Reinheit) von natürlichen Bergamottölen aufgrund ihrer Zusammensetzung erwies sich wegen der natürlich schwankenden Anteile der einzelnen Komponenten als unpraktikabel (4).

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verwendung von modifizierten Cyclodextrinen, als stationäre Phase in der Gaschromatographie, für die Auftrennung von optischen Isomeren bestens geeignet ist. Diese Technik wurde auch bereits angewendet, um natürliche, optisch aktive von den entsprechenden naturidentisch-synthetischen Aromastoffen zu differenzieren (5–9). Bei Bergamottölen konnte mit dieser Technik durch die Trennung der optischen Isomeren von Linalool gezeigt werden, dass durch Kaltpressung gewonnenes Bergamottöl praktisch nur das (R)(-)Linalool enthält (6). Ein erhöhter Anteil an (S)(+)Linalool kann auf ein rekonstituiertes Bergamottöl mit synthetischen Komponenten hinweisen. Dies

wird zusätzlich durch den Nachweis von racemischem Dihydrolinalool bestätigt. Synthetisch hergestelltes Linalool kann bis zu 2% racemisches Dihydrolinalool enthalten.

Da mehrere Hersteller von Earl Grey Tees das verwendete Bergamottöl als natürlich oder naturrein bezeichnen, schien es von Interesse, die auf den Teepakkungen gemachten Angaben über Bergamottöl durch die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von Linalool und die Anwesenheit von Dihydrolinalool zu überprüfen.

Material und Methoden

Materialien

Bergamottöle:	Acht Proben von natürlichen Bergamottölen verschiedener Lieferanten, von der Firma Givaudan (Dübendorf) zur Verfügung gestellt.
Teeproben:	Earl Grey Tees im Handel erhoben, zum Teil auch in Beuteln.
1-Nonanol:	Firma Fluka (purum), als interner Standard.
n-Heptan:	Firma Fluka (purum).

Methoden

Zur Untersuchung der Bergamottöle wurden 0,01%ige Lösungen in n-Heptan mit 5,0 Massenprozent 1-Nonanol als interner Standard hergestellt. Davon wurden 0,2 µl direkt in die Kapillare injiziert.

Untersuchung der Teeproben: 100 mg Teeblätter wurden mit 10 µl einer 0,1%igen 1-Nonanollösung in n-Heptan (100 mg/1 kg Tee) versetzt. Anschliessend wurde mit 1 ml n-Heptan während 1 h unter gelegentlichem Schütteln bei RT extrahiert. Die organische Phase wurde abpipettiert und 0,4 µl direkt in die Kapillare gegeben. Für den Nachweis von Dihydrolinalool wurde je nach Probe bis zu 1 µl injiziert.

Teeproben in Beuteln (mit Aromaträgern) wurden zuerst vermörsert und wie oben beschrieben aufgearbeitet und analysiert.

Für die Gaschromatographie wurde ein Carlo Erba Gerät, Serie 4160 mit on-column Injektor und FID (250 °C) verwendet.

Als Trennsäule diente eine 40 m fused silica-Kapillare, Innendurchmesser 0,25 mm, belegt mit einer Mischung von 90% OV-1701-vinyl und 10% heptakis (2,3,6 tri-O-methyl)-β-cyclodextrin (SIGMA, USA), mit einer Filmdicke von 0,25 µm. Temperaturprogramm: 90 °C, 3 min isotherm → 1,5 °C / min → 130 °C, dann 15 min bei 200 °C ausheizen. Als Trägergas wurde Wasserstoff (1,5 bar) verwendet.

Resultate und Diskussion

Unterscheidung von natürlichen und naturidentisch-synthetischen chiralen Aromastoffen

Einige charakteristische Aromastoffe, die in Früchten vorkommen, bestehen aus optisch aktiven Konfigurationsisomeren (chirale Verbindungen), wobei in der Natur aufgrund enzymatischer Vorgänge meist eine chirale Komponente bevorzugt gebildet wird. Im Gegensatz dazu werden mit chemischen Verfahren die Aromastoffe in der Regel als Racemat synthetisiert.

Die Enantiomerentrennung von chiralen Aromaverbindungen ist daher in den letzten Jahren verschiedentlich zur Differenzierung insbesondere von natürlichen und synthetischen chiralen Aromastoffen herangezogen worden.

Als Beispiel sei die von uns routinemässig verwendete Methode zur Trennung von chiralen γ-Lactonen in Getränken mit Fruchtaromazusätzen (z. B. Pfirsich-, Aprikosen- oder Kokosaroma) mittels Kapillar-GC an modifizierten Cyclodextrinen erwähnt (10).

Bergamottöl

Von den Hauptkomponenten des Bergamottöls schien insbesondere das Linalool von Interesse, da sich dessen Enantiomere an einer permethylierten β-Cyclo-

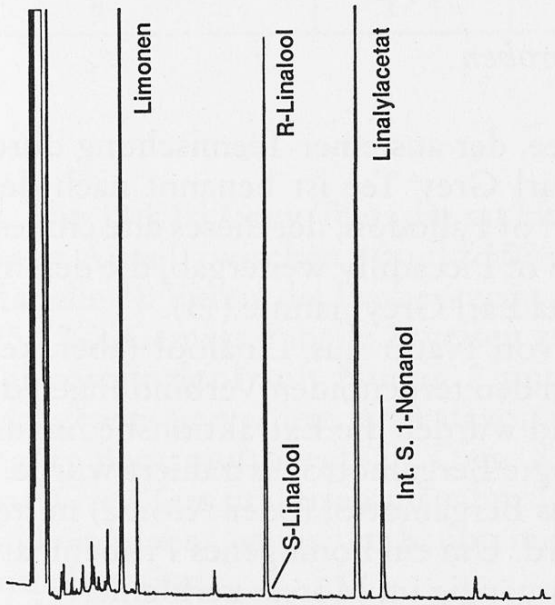

Abb. 1. Kapillar-Gaschromatogramm der Monoterpene eines natürlichen Bergamottöls an einer modifizierten Cyclodextrinphase mit 1-Nonanol als internem Standard (int. S.) der Probe Nr. 2

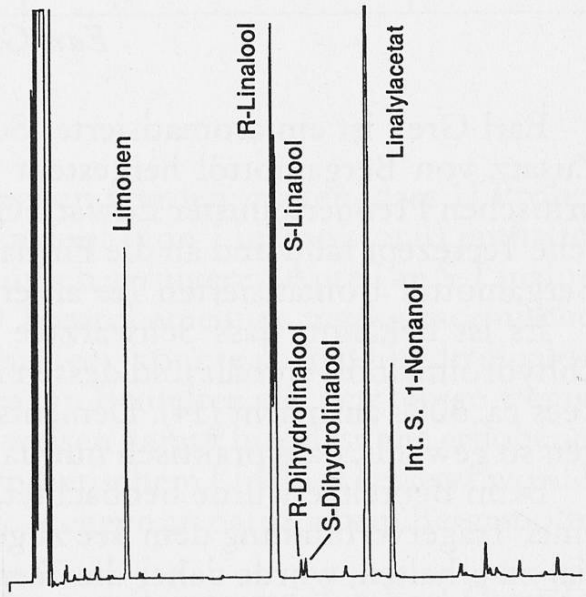

Abb. 2. Kapillar-Gaschromatogramm des n-Heptanextraktes der Earl Grey Teeprobe Nr. 3

dextrinphase auftrennen liessen. Wie den GC-Chromatogrammen von Abbildung 1 und 2 zu entnehmen ist, werden die optischen Isomeren R- und S-Linalool nicht basisliniengetrennt. Für die Beantwortung der Frage «natürliches oder synthetisches Bergamottöl» genügte die Auftrennung von Linalool und damit der Nachweis von S-Linalool. Nach neuerer Literatur gibt es jedoch eine Cyclodextrinphase, die eine noch bessere Auftrennung der Enantiomeren des Linalools gewährleistet (9).

Die Tabelle 1 zeigt, dass die natürlichen Bergamottöle der Firma Givaudan einen Anteil an S-Linalool zwischen 0 und 16,7% enthalten. *A. Cotroneo* et al. (6) haben aber gezeigt, dass bei Untersuchungen von 150 verschiedenen Bergamottölen der S-Linaloolgehalt in natürlichen kaltgepressten Bergamottölen immer weniger als 1% beträgt.

Bei Untersuchungen an verschiedenen Lavendelölen wurde kürzlich von *A. Mosandl* et al. gezeigt, dass bei der Gewinnung durch Wasserdampfdestillation oder Lösungsmittelextraktion eine partielle Racemisierung des Linalools, besonders im sauren Bereich, eintritt, so dass im natürlichen Lavendelöl bis zu 15% S-Linalool vorhanden sein können (9, 11). Es ist daher denkbar, dass auch bei Bergamottölen, je nach Herstellungsmethode eine partielle Racemisierung des R-Linalools eintreten kann, welche den relativ hohen Anteil an S-Linalool in den Proben 1, 4 und 6 in Tabelle 1 erklären würde. Die Abwesenheit von racemischem Dihydrolinalool (Nebenprodukt bei der Linaloolherstellung über die Acetylensynthese (12), mit GC-MS identifiziert) in allen 8 Proben bestätigt zusätzlich die Echtheit der Bergamottöle (kein Zusatz von synthetischem Linalool).

Earl Grey Teeproben

Earl Grey ist ein aromatisierter Schwarztee, der aus einer Teemischung durch Zusatz von Bergamottöl hergestellt wird. Earl Grey Tee ist benannt nach dem britischen Premierminister Edward Grey, Earl of Fallodon, der dieses alte chinesische Teerezept fand und an die Firma Jackson of Piccadilly weitergab, die den mit Bergamottöl aromatisierten Tee als erste Firma Earl Grey nannte (13).

Es ist bekannt, dass Schwarztee bereits von Natur aus Linalool (aber kein Dihydrolinalool) enthält und dessen Anteil an den terpenoiden Verbindungen des Tees ca. 50% ausmacht (14). Dementsprechend wurden die Extraktionsbedingungen so gewählt, dass praktisch nur das zugefügte Bergamottöl extrahiert wurde.

Beim Beuteltee wurde beobachtet, dass das Bergamottöl (oder Aroma) mittels einer Trägerverbindung dem Tee zugefügt wird. Um ein homogenes Probenmaterial zu erhalten, wurde daher die Teeprobe vorgängig im Mörser zerkleinert.

Vergleicht man die Gehalte an Limonen, Linalylacetat und Linalool im Earl Grey Tee-Extrakt (Tabelle 2) mit denjenigen im Bergamottöl (Tabelle 1), so fällt der erheblich tiefere Limonengehalt im Tee auf. Ein Versuch, bei dem Earl Grey Tee während 1 Tag bei RT offen stehen gelassen wurde, ergab, dass der Limonengehalt gegenüber Linalylacetat und Linalool, wahrscheinlich durch Verflüchtigung, stark reduziert war.

Tabelle 1. Zusammensetzung der vorherrschenden Monoterpene von 8 verschiedenen natürlichen Bergamottölen
(interner Standard: 1-Nonanol 5,0 Massenprozent)

Probe	Limonen (%)	Linalylacetat (%)	Linalool R (%)	Linalool S (%)	% S von Linalool Total
Bergamottöl (I) 1	18,0	18,0	7,7	1,0	*11,5*
Bergamottöl (F) 2	17,6	17,3	11,9	0	*0*
Bergamottöl (I) 3	18,7	16,4	6,3	0,1	*0,9*
Bergamottöl (D) 4	21,9	16,4	4,5	0,7	*13,5*
Bergamottöl (I) 5	18,6	18,1	6,1	0,1	*1,0*
Bergamottöl (USA) 6	17,6	19,0	6,0	1,2	*16,7*
Bergamottöl (CH) 7	15,3	19,9	6,8	0,3	*4,2*
Bergamottöl (CH) 8	17,4	19,5	9,4	0	*0*

Die 12 Earl Grey Tees, die im Handel erhoben wurden, zeigen, dass 11 Proben einen Anteil zwischen 40 und 50% an S-Linalool (von Linalool total) enthalten (Tabelle 2). Einzig die Probe 6 zeigt einen deutlich geringeren Anteil an S-Linalool (15,7%). Gemäss Tabelle 2 weisen zudem 10 Teeproben einige mg/kg racemisches Dihydrolinalool auf. Nur in 2 untersuchten Tees konnte kein Dihydrolinalool nachgewiesen werden, einer davon ist zudem ein Beuteltee, der nur einige wenige mg/kg Bergamottöl enthält. Diese Resultate weisen darauf hin, dass alle erhobenen Earl Grey Tees praktisch ausnahmslos mit synthetischem Linalool versetzt worden sind und daher, wenn überhaupt, nur kleinere Mengen an natürlichem Bergamottöl enthalten sind.

Es stellt sich nun die Frage, wie der Zusatz von Bergamottöl in Earl Grey Tee auf den Packungen deklariert werden muss.

Bei der Angabe von Bergamottöl oder natürlichem Bergamottöl in Earl Grey Tee darf nur 100% natürliches Bergamottöl verwendet werden. Ein Zusatz von rekonstituierten Bergamottölen, mit oder ohne synthetischen Aromastoffen, muss als Hinweis darauf im Zusammenhang mit der Sachbezeichnung deklariert werden.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Heptanextrakte von Earl Grey Tees (im Handel erhobene Proben)
(interner Standard: Nonanol 100 mg/kg Tee)

Probe	Limonen (mg/kg)	Linalylacetat (mg/kg)	Linalool R (mg/kg)	Linalool S (mg/kg)	% S von Linalool Total	Dihydrolinalool R (mg/kg)	Dihydrolinalool S (mg/kg)
Earl Grey Tee 1	210	720	190	180	*48,7*	4,5	4,6
Earl Grey Tee 2	5	770	130	120	*48,0*	3,5	4,0
Earl Grey Tee 3	200	1170	490	470	*49,0*	10,0	9,8
Earl Grey Tee 4	–	15	5	5	*50,0*	–	–
Earl Grey Tee 5	5	420	100	80	*44,4*	2,3	2,5
Earl Grey Tee 6	260	1900	700	130	*15,7*	3,0	4,6
Earl Grey Tee 7	330	3910	800	780	*49,4*	10,6	8,1
Earl Grey Tee 8	390	7120	1600	1520	*48,7*	<1	<1
Earl Grey Tee 9	130	445	130	120	*48,0*	2,6	2,5
Earl Grey Tee 10	315	2240	460	310	*40,3*	5,7	5,3
Earl Grey Tee 11	5	450	170	160	*48,5*	4,1	3,8
Earl Grey Tee 12	30	740	220	215	*49,4*	3,0	2,5

Dank

Für anregende Diskussionen und Informationen zum Thema chirale Aromastoffe sind wir Prof. Dr. *A. Mosandl,* Institut für Lebensmittelchemie, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt, zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Bergamottöl wird dem Earl Grey Tee (Schwarztee) zur Geschmacksmodifizierung zugefügt. Um die Echtheit der zugesetzten Bergamottöle zu überprüfen, wurde die Trennung der

optischen Isomeren des Linalools benützt. Das R-Linalool ist eine der Hauptkomponente der terpenoiden Verbindungen des Bergamottöls. Die Trennung erfolgte an einer modifizierten Cyclodextrinphase mittels Kapillar-GC. Acht untersuchte Bergamottöle von verschiedenen Lieferanten erwiesen sich mit der von uns angewandten Methode als natürliche Bergamottöle. Im Gegensatz dazu lag bei 11 von 12 im Handel erhobenen Earl Grey Teeproben das Linalool als Racemat vor. Nur bei einer Probe wurde lediglich ein Anteil von 15,7% S-Linalool (von Linalool total) gefunden. Der Nachweis von geringen Mengen an racemischen Dihydrolinalool deutete aber auch hier darauf hin, dass teils synthetisches Linalool zugefügt wurde.

Résumé

L'utilisation de l'essence de bergamote comme additif permet de modifier la saveur du thé noir Earl Grey. Dans le présent travail, l'authenticité des essences de bergamote ajoutées au thé a été examinée par la méthode de séparation des énantiomères de linalol. R-linalol est une des substances principales des composés terpéniques de l'essence de bergamote. Les isomères optiques ont été séparés par chromatographie capillaire en phase gazeuse, en utilisant une colonne de cyclodextrine modifiée. Huit essences de différents fournisseurs, analysées avec la méthode décrite ci-dessus, se sont avérées comme naturelles. Or, dans 11 de 12 échantillons de thé Earl Grey se trouvant dans le commerce, le linalol était présent sous forme de racémate. Dans un échantillon uniquement, une proportion de 15,7% de S-linalol seulement n'a pu être mise en évidence, ceci par rapport à la teneur totale en linalol. D'autre part, une petite quantité de dihydrolinalol racémique a été déterminée dans ce même échantillon. En partie, il y a donc eu adjonction de linalol synthétisé.

Summary

Bergamot oil is used as a flavour additive to black tea in the preparation of Earl Grey tea. Since R-linalool is one of the principal terpenes of Bergamot oil, the investigation of its optical purity has been used to verify the authenticity of the added Bergamot oil. The optical isomers of linalool were separated by capillary GC using a modified cyclodextrin column. Eight Bergamot oils from different suppliers were tested by our method and found to be of natural origin. In 11 of 12 commercial samples of Earl Grey teas however linalool was present as a racemate. One sample contained only 15.7% S-linalool (based on total linalool). However, the detection of racemic dihydrolinalool in this sample also indicated a partial addition of synthetic linalool.

Literatur

1. *Ziegler, E.:* Die natürlichen und künstlichen Aromen, S. 55. Verlag Hüthig, Heidelberg 1982.
2. *Janstin, J.:* Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, Bd. 2, S. 19–20. Verlag Hüthig, Heidelberg 1969.
3. *Falbe, J.* und *Regitz, M.:* Römpp Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Bd. 1, S. 393. Verlag Thieme, Stuttgart 1989.

4. *Dugo, G., Cotroneo, A., Verzera, A., Donato, M.G.* and *Duce, R.D.:* Genuineness characters of Calabrian bergamot essential oil. Flavour Fragrance J. **6,** 39–56 (1991).
5. *Artho, A.* und *Grob, K.:* Nachweis der Aromatisierung von Lebensmitteln mit γ-Lactonen. Wie identisch müssen «naturidentische» Aromen sein. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81,** 544–558 (1990).
6. *Cotroneo, A., Stagno d'Alcontres, I.* and *Trozzi, A.:* On the genuineness of citrus essential oils. Part XXXIV. Detection of added reconstituted bergamot oil in genuine bergamot essential oil by high resolution gas chromatography with chiral capillaris columns. Flavour Fragrance J. **7,** 15–17 (1992).
7. *Mosandl, A.* und *Schubert, V.:* Stereoisomere Aromastoffe XXXIX. Chirale Inhaltsstoffe ätherischer Öle (I) Stereodifferenzierung des Linalylacetats – ein neuer Weg zur Qualitätsbeurteilung des Lavendelöls. Z. Lebensm. Unters. -Forsch **190,** 506–510 (1990).
8. *Mosandl, A.:* On the assessment of natural and nature-identical flavour and essential oil compounds (Letter to the Editors). Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **14,** 187–188 (1992).
9. *Hener, U., Braunschorf, R., Kreis, P., Dietrich, A., Maas, B., Euler, E., Schlag, B.* and *Mosandl, A.:* Chiral compounds of essential oils. X: The role of linalool in the origin evaluation of essential oils. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **14,** 129–133 (1992).
10. *Grob, K., Neukom, H.-P., Etter, R.* and *Romann, R.:* Food control by governement laboratories: Innovation, flexibility, and no restrictions by reglementation. Chimia **46,** 420–424 (1992).
11. *Kreis, P.* und *Mosandl, A.:* Echtheitskontrolle etherischer Öle. Lebensmittelchemie **47,** 17–18 (1993).
12. *Teisseire, T.:* 7 Industrial quality control of essential oils by capillary GC. In: Sandra, P. and Bicchi, C. (eds.), Capillary gas chromatography in essential oil analysis, p. 215–258. Verlag Hüthig, Heidelberg 1982.
13. *Siegel, S., Siegel, S., Lenger, H., Roman, P.* und *Radl, G.:* Handlexikon der Getränke, Bd. 2, S. 453–528. Verlag Rudolf Trauner, Linz 1990.
14. *Yamanishi, T.:* The aroma of various teas. In: Charalambous, G., Inglett, G.E. (eds.), Flavor of foods and beverages, chemistry and technology, p. 305–328. Academic Press, London 1978.

H.-P. Neukom*
Dr. D.J. Meier
Denise Blum
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich

* Korrespondenzautor