

## Flüchtige Aromastoffe in Lebensmitteln

Von Hans Gerhard Maier<sup>[\*]</sup>

*Der Geruch der meisten Lebensmittel wird durch Gemische vieler flüchtiger Aromastoffe verursacht. Im letzten Jahrzehnt wurde eine größere Anzahl von Lebensmittelaromen genügend genau analysiert, so daß ein Überblick über die in Frage kommenden Stoffklassen, über die Genese einzelner Aromastoffe sowie über ihre Bindung an die Lebensmittel gegeben werden kann. Als besonders wichtig für die Bildung der Aromastoffe erwiesen sich neben speziellen Biosynthesewegen der Fettabbau und die Maillard-Reaktion. Unter „Lebensmitteln“ werden (entsprechend der Definition des Lebensmittelgesetzes) sowohl Nahrungs- als auch Genußmittel verstanden.*

### 1. Einleitung

Aromastoffe sind wesentliche Bestandteile der meisten Lebensmittel. Fehlen Aromastoffe, so werden die Lebensmittel vom Verbraucher entweder selbst bei Hunger zurückgewiesen oder, wenn sie trotzdem gegessen werden, schlechter verdaut<sup>[1]</sup>. Unter „Aromastoffen“ sollen hier die chemisch definierten Verbindungen verstanden werden, welche das Aroma von Lebensmitteln hervorrufen. Unter „Aroma“ wird einerseits ein Kombinations-eindruck verstanden, den Riech- und Geschmacksstoffe in den Sinnesorganen Nase und Zunge hinterlassen; andererseits wird der Begriff auch auf ein Gemisch von Aromastoffen oder eine Zubereitung aus solchen angewandt. Der Ausdruck „ätherisches Öl“, welcher gelegentlich an Stelle von „Aroma“ benutzt wird, sollte den aus Gewürzen und ausgesprochenen Riechstoffpflanzen gewonnenen Aromen vorbehalten bleiben<sup>[2]</sup>. Die aus den Schalen von Citrusfrüchten erhaltenen Öle nehmen hierbei eine Mittelstellung ein. In diesem Aufsatz sollen die ätherischen Öle nicht berücksichtigt werden (vgl.

aber<sup>[3]</sup>). Auch das Aroma des Tabakrauchs wird weitgehend ausgeklammert (vgl. aber<sup>[4]</sup>).

Es ist schwierig, zwischen flüchtigen Aromastoffen und anderen flüchtigen Lebensmittelbestandteilen zu unterscheiden. Nur wenige flüchtige Stoffe (z. B. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Edelgase) rufen überhaupt keine Geruchsempfindung hervor; die anderen wirken in sehr unterschiedlicher Stärke. Einige Beispiele hierfür zeigt Tabelle 1. Unter den dort angegebenen

Tabelle 1. Geruchs-Schwellenwerte einiger flüchtiger Aromastoffe aus Lebensmitteln in Luft (Mittelwerte für mehrere Versuchspersonen) [5, 6].

Aromastoff	Schwellenwert (mg/l)
Methanol	8 · 10 <sup>0</sup>
Salicylsäuremethylester	1 · 10 <sup>-1</sup>
Essigsäureamylester	4 · 10 <sup>-2</sup>
Safrol	5 · 10 <sup>-3</sup>
Schwefelwasserstoff	2 · 10 <sup>-4</sup>
Cumarin	2 · 10 <sup>-5</sup>
Citral	3 · 10 <sup>-6</sup>
Äthylthiol	7 · 10 <sup>-7</sup>

„Schwellenwerten“ (Grenzkonzentrationen) versteht man die niedrigste Konzentration eines Stoffes, bei welcher sein Vorhandensein im Vergleich zu einer Blindprobe erkannt wird. Bei diesen Konzentrationen kann normalerweise die Art des Geruchs

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Maier  
Institut für Lebensmittelchemie der Universität  
6 Frankfurt/Main, Georg-Voigt-Straße 16

[1] H. Glatzel, Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 64, 1 (1968).

[2] K. Gierschner u. G. Baumann in J. Solms u. H. Neukom: Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln. Forster-Verlag, Zürich 1967, S. 49.

[3] E. Gildemeister u. F. Hoffmann: Die ätherischen Öle. Akademie-Verlag, Berlin 1956–1966.

[4] R. L. Stedman, Chem. Rev. 68, 153 (1968).

[5] J. May, Staub 26, 385 (1966).

[6] M. A. Amerine, R. M. Pangborn u. E. B. Roessler: Principles of Sensory Evaluation of Food. Academic Press, New York 1965, S. 184.

Tabelle 2. Geschmacks-Schwellenwerte einiger flüchtiger Aromastoffe in verschiedenen Medien [11].

Aromastoff	Wasser (mg/kg)	Öl (mg/kg)	Milch (mg/kg)	Butter (mg/kg)
n-Hexanal	0.016	0.19	0.05	0.80
n-Heptanal	0.031	0.75	0.12	0.90
Biacetyl	0.0054	0.055	0.014	0.032
Essigsäureäthylester	6.6	22.0	4.7	—
Buttersäureäthylester	0.015	0.60	0.016	—
Dimethylsulfid	—	0.009	0.919	0.17

noch nicht festgestellt werden. Sie sind in verschiedenen Medien unterschiedlich groß, wie Tabelle 2 am Beispiel der Geschmacksprüfung, bei welcher die Aromastoffe aber auch mit der Nase wahrgenommen werden, zeigt. Die Schwellenwerte werden von anderen Aromastoffen beeinflusst [7,8]; z.B. können sich in geeigneten Mischungsverhältnissen die Gerüche zweier Aromastoffe gegenseitig aufheben [9], es kann aber auch der Geruch stark riechender Komponenten durch sehr schwach oder nicht riechende verändert werden.

Aus diesen Gründen ist die Einteilung der flüchtigen Stoffe in duftende und geruchlose mehr oder weniger willkürlich [10]. Es sollen daher alle flüchtigen Stoffe als Aromastoffe bezeichnet werden, mit Ausnahme der geruchlosen „Permanentgase“ und des Wassers. Besonders interessant sind Aromastoffe, die sich entweder in relativ großer Konzentration in den Lebensmitteln finden oder sehr starken Geruch aufweisen, so daß sie schon in kleineren Konzentrationen wirksam werden können.

Die meisten Lebensmittelaromen bestehen aus vielen Aromastoffen, von denen keiner allein für das betreffende Aroma typisch ist. Ausnahmen finden sich vor allem bei Gewürzen. Der Gesamtgehalt an Aromastoffen in Lebensmitteln liegt größenordnungsmäßig zwischen 1 und etwa 1000 mg/kg (Obst z.B. 10–100 mg/kg [12]). Über die Gehalte an einzelnen Aromastoffen sind wir noch relativ schlecht unterrichtet; man kann annehmen, daß sie sich von <0.001 bis 100 mg/kg bewegen. Dies gilt nicht für Gewürze, in welchen die Mengen größer sind, z.B. bis 29 g/kg Vanillin in Vanilleschoten.

Da die Aromastoffe normalerweise nur in geringen Mengen vorliegen, konnte die komplizierte Zusammensetzung der meisten Aromen erst in den beiden letzten Jahrzehnten durch Anwendung der chromatographischen Arbeitsverfahren, insbesondere durch Kombination der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie, ermittelt werden. Früher galten oft nur wenige Aromastoffe als typisch für

[7] G. Bennett, B. J. Liska, W. L. Hempenius, J. Food Sci. 30, 35 (1965).  
 [8] A. M. Burger: Die natürlichen und künstlichen Aromen. Huthig, Heidelberg 1968, S. 15.  
 [9] R. H. Wright, Chem. Can. 10, 37 (1958); Chem. Zbl. 130, 5647 (1959).  
 [10] T. Bassiri, Soap, Perfumery Cosmetics 36, 877 (1963).  
 [11] Th. J. Siek, I. A. Albin, L. A. Sather u. R. C. Lindsay, J. Food Sci. 34, 265 (1969).  
 [12] K. Herrmann: Obst, Obstdauerwaren und Obsterzeugnisse. Parey, Berlin-Hamburg 1966, S. 106.

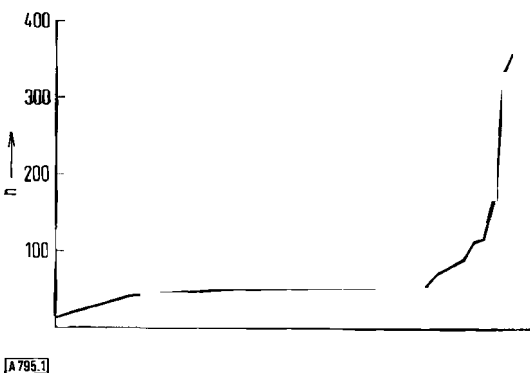


Abb. 1. Anzahl n der im Röstkaffee in den letzten Jahrzehnten identifizierten Aromastoffe.

ein bestimmtes Lebensmittel. Ein Beispiel für die Entwicklung der Aromastoff-Forschung zeigt Abbildung 1, in welcher die seit den zwanziger Jahren identifizierte Anzahl von Aromastoffen im Röstkaffee dargestellt ist. Insgesamt kennen wir heute 370 Substanzen! Etwa noch einmal so viele wurden isoliert, aber noch nicht identifiziert, so daß schätzungsweise insgesamt 600–700 Komponenten vorhanden sein dürften. Die noch nicht identifizierten Bestandteile liegen zwar in geringeren Konzentrationen vor als die anderen, doch da es noch nicht gelungen ist, durch Mischen der schon bekannten Aromastoffe ein befriedigend gutes Kaffeearoma herzustellen, kann vermutet werden, daß auch diese Spurenbestandteile zum Aroma beitragen.

Beispiele für die Stoffklassen, aus denen einige Lebensmittelaromen zusammengesetzt sind, bringt Tabelle 3. Die qualitative Zusammensetzung sagt

[13] R. G. Buttery, R. M. Seifert, D. G. Guadagni, D. R. Black u. L. C. Ling, J. Agr. Food Chem. 16, 1009 (1968).  
 [14] W. Walter u. H.-L. Weidemann, Z. Ernährungswiss. 9, 123 (1969).  
 [15] J. P. Marion, F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, D. Reymond u. R. H. Egli, Helv. Chim. Acta 50, 1509 (1967).  
 [16] G. P. Rizzi, J. Agr. Food Chem. 15, 549 (1967).  
 [17] B. van der Wal, G. Simpa, D. K. Kettens u. A. Th. J. Semper, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 238 (1968).  
 [18] E. L. Wick, T. Yamanishi, A. Kobayashi, S. Valenzuela u. P. Issenberg, J. Agr. Food Chem. 17, 751 (1969).  
 [19] R. Tressl, F. Drawert, W. Heimann u. R. Emberger, Z. Naturforsch. 24b, 781 (1969).  
 [20] F. Drawert u. R. Tressl, Brauwissenschaft 22, 169 (1969).  
 [21] R. Tressl, F. Drawert u. W. Heimann, Z. Naturforsch. 24b, 1201 (1969).  
 [22] W. H. McFadden, R. Teranishi, J. Corse, D. R. Black u. T. R. Mon, J. Chromatography 18, 10 (1965).  
 [23] B. Willhalm, E. Palluy u. M. Winter, Helv. Chim. Acta 49, 65 (1966).  
 [24] F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, D. Reymond u. R. H. Egli, Helv. Chim. Acta 49, 1763 (1966).  
 [25] H. A. Bondarovich, A. S. Giammarino, J. A. Renner, F. W. Shephard, A. J. Shingler u. M. A. Gianturco, J. Agr. Food Chem. 15, 36 (1967).  
 [26] J. Bricout, R. Viani, F. Müggler-Chavan, J. P. Marion, D. Reymond u. R. H. Egli, Helv. Chim. Acta 50, 1517 (1967).  
 [27] K. Ina, Y. Sakato u. H. Fukami, Tetrahedron Lett. 1968, 2777.  
 [28] T. Yamanishi, A. Kobayashi, W. Nakamura, A. Uchida, S. Mori, K. Ohsawa u. S. Sasakura, Agr. Biol. Chem. (Tokyo) 32, 379 (1968).  
 [29] J. Schormüller u. H.-J. Kochmann, Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch. 141, 1 (1969).

Tabelle 3. Zusammensetzung einiger Lebensmittelaromen. (Stand Ende 1969; Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen sind mehrfach gezählt, Verbindungen mit selten vorkommenden funktionellen Gruppen wurden nicht berücksichtigt.)

	Röst- kaffee [14]	Erd- beeren [21—23]	Kakao [15—17]	Bananen [18, 19]	Bier [20]	schwarzer Tee [24—28]	Tomaten [29, 30]	Roggen- knäckebrot [31]
Aromastoffe insges.	370	251	201	194	183	106	98	92
aliphat.	21	18	—	—	3	1	4	—
Kohlenwasserstoffe alicycl.	3	5	4	—	3	1	3	—
Kohlenwasserstoffe aromat.	19	8	18	—	—	—	6	2
Kohlenwasserstoffe Heterocyclen ohne funktionelle Gruppen	67	—	17	—	2	2	3	14
Alkohole	26	40	27	49	42	28	16	9
Phenole	28	—	17	1	2	4	9	7
Äther	12	1	6	4	—	—	3	1
Thiole	4	1	—	—	3	—	—	—
Sulfide	8	1	4	—	1	1	—	1
Di- u. Trisulfide	5	—	4	—	—	—	1	1
sonstige aliphat. und anorg. S-Verb.	4	1	—	—	5	—	—	—
Amine	2	—	9	—	13	—	—	—
Nitrile	3	—	2	—	—	3	2	—
Aldehyde	34	13	29	9	10	21	22	16
Acetale	—	22	—	—	1	1	3	—
Ketone	102	12	30	13	9	18	15	13
Carbonsäuren	15	30	18	40	29	14	5	7
Carbonsäureester	33	94	37	81	61	12	7	12
Lactone	7	6	5	—	1	3	5	5
Anhydride u. Imide	4	—	—	—	—	—	—	—
davon:								
aromat. Verb.	59	21	58	6	11	12	21	17
alicycl. Verb.	27	7	18	—	5	14	11	6
heterocycl. Verb.	151	3	36	—	2	7	3	34

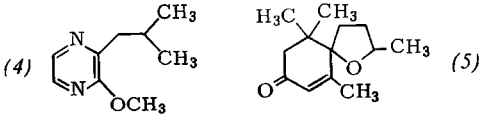
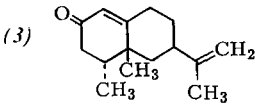
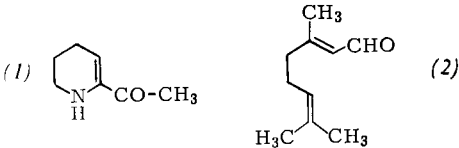
nichts über die geruchsbestimmende Bedeutung einzelner Aromastoffe aus. Man kann diese Bedeutung aber ungefähr abschätzen, wenn die Schwellenwerte der einzelnen Aromastoffe bekannt sind. Tabelle 4

Tabelle 4. Geruchsbeitrag einiger Aromastoffe aus der wasserdampf-flüchtigen Fraktion der Karotten (nach [13]).

Aromastoff	Gehalt (%)	Schwellenwert (µg/l)	Beitrag zum Geruch (%)
Terpinolen	38	200	1
Sabinen	4.0	75	0.5
Myrcen	0.8	13	0.4
Terpinenol-(4)	0.7	340	0.01
α-Terpineol	0.7	350	0.01
Bornylacetat	0.6	75	0.05
Myristicin	0.4	25	0.1
2-Nonenal	0.3	0.08	22
Octanal	0.2	0.7	2
Carotol	0.2	8	0.1
Heptanal	0.05	3	0.1
2-Decenal	0.04	0.3	0.8

zeigt für einige wasserdampf-flüchtige Stoffe der Karotten die prozentualen Beiträge zum Geruch, welche aus den Gehalten und den Schwellenwerten berechnet wurden [13]. Die in relativ großen Mengen vorhandenen Terpene tragen demnach wenig, die in kleinen Mengen vorhandenen Aldehyde aber sehr viel zum Aroma bei. Da ein Synergismus oder Antagonismus vorliegen kann, müssen diese Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Dies gilt auch für die

[30] R. Viani, J. Bricout, J. P. Marion, F. Müggler-Chavan, D. Reymond u. R. H. Egli, *Helv. Chim. Acta* 52, 887 (1969).  
[31] E. v. Sydow u. K. Anjou, *Lebensm.-Wiss. Technol.* 2, 15 (1969).



Ergebnisse in Tabelle 5, in welcher einige Lebensmittel mit charakteristischen Aromastoffen aufgeführt sind. Die Aufzählung soll lediglich als Anhaltspunkt dienen; es gibt nämlich Beispiele dafür, daß in einem Aroma zwar ein Aromastoff vorkommt, welcher ähnlich riecht wie das gesamte Aroma, aber nicht geruchsbestimmend ist, weil er in zu geringer Konzentration vorliegt und weil zufällig die Mischung aller übrigen Aromastoffe ähnlich riecht wie dieser eine Aromastoff. Dies gilt z.B. für das α-Furylmethanthiol im Kaffee. Auf jeden Fall aber können sich solche charakteristischen Aromastoffe zur künstlichen Aromatisierung eignen.

[32] F. Drawert, A. Rapp u. H. Ullemeyer, *Vitis* 6, 177 (1967).  
[33] F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* 140, 65 (1969).

Tabelle 5. Besonders charakteristische Aromastoffe einiger Lebensmittel.

Lebensmittel	Aromastoff	Lit.
Brotrinde (frisch)	1,4,5,6-Tetrahydro-2-acetylpyridin (1)	[36]
Zitronen	Citral (2)	[37]
	2-Nonanon	[12]
Grapefruit	Nootkaton (3)	[38]
Hamlin-Orangen (unverletzt)	Essigsäurebutylester	[39]
Paprika (grün)	2-Methoxy-3-isobutylpyrazin (4)	[40]
Sojabohnen (roh)	Äthylvinylketon	[41]
Süßmais-Konserven	Dimethylsulfid	[42]
Tee (schwarz)	Theaspiron (5)	[27]

## 2. Allgemeine Bildungswege

In Abschnitt 3 werden die in Lebensmitteln gefundenen Gruppen von Aromastoffen, nach Stoffklassen geordnet, besprochen, wobei nach Möglichkeit auch auf ihre Genese eingegangen wird. Vorweg aber sollen einige Bildungswege skizziert werden, durch welche verschiedene Arten von Aromastoffen entstehen können. Botanisch nahe verwandte Arten enthalten oft ähnliche Aromastoffe [34, 35].

Die Biosynthese der in lebendem Material vorliegenden Aromastoffe erfolgt auf sehr unterschiedlichen Wegen [2, 32, 33]. Beim Verletzen oder Absterben sowie bei der Lagerung und der Verarbeitung der Pflanzen treten mikrobielle, enzymatische, oxidative und thermische Veränderungen ein. Dabei spielt der Abbau der Fette eine besonders wichtige Rolle. Insbesondere aus ungesättigten Fettsäuren entstehen durch Autoxidation nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus über Hydroperoxide die als Aromastoffe wirkenden gesättigten und ungesättigten Aldehyde, Alkohole, Ketone und niederen Fettsäuren [41, 43]. Lipoxygenasen und Alkohol-Dehydrogenasen bewirken die Bildung von Aldehyden und Alkoholen aus ungesättigten Fettsäuren [44–46]. Beim

- [34] W. G. Jennings, *Lebensm.-Wiss. Technol.* 2, 75, (1969).  
 [35] E. v. Sydow u. K. Anjou, *Lebensm.-Wiss. Technol.* 2, 78 (1969).  
 [36] I. R. Hunter, M. K. Walden, J. R. Scherer u. R. E. Lundin, *Cereal Chem.* 46, 189 (1969).  
 [37] H. Drews in J. Schormüller: *Handbuch der Lebensmittelchemie*. Springer, Berlin 1968, Bd. V/2, S. 33.  
 [38] W. D. MacLeod, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4779.  
 [39] J. A. Attaway u. M. F. Oberbacher, *J. Food Sci.* 33, 287 (1968).  
 [40] R. G. Buttery, R. M. Seifert, R. E. Lundin, D. G. Guadagni u. L. Ling, *Chem. Ind. (London)* 1969, 490.  
 [41] L. R. Mattick u. D. B. Hand, *J. Agr. Food Chem.* 17, 15 (1969).  
 [42] D. D. Bills u. T. W. Keenan, *J. Agr. Food Chem.* 16, 643 (1968).  
 [43] H. v. Pezold in J. Schormüller: *Handbuch der Lebensmittelchemie*. Springer, Berlin 1969, Bd. IV, S. 289.  
 [44] F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, *Liebigs Ann. Chem.* 694, 200 (1966).  
 [45] W. Grosch, *Nahrung* 13, 393 (1969).  
 [46] W. Grosch u. D. Schwencke, *Lebensm.-Wiss. Technol.* 2, 109 (1969).

Erhitzen bilden sich auch aus gesättigten Fettsäuren – begünstigt durch Metallkatalyse – Aldehyde, Ketone, Lactone und niedere Fettsäuren [47, 48].

Kohlenhydrate sind wichtige Aromavorstufen in erhitzten Lebensmitteln. Bei der Pyrolyse von Kohlenhydraten allein (bei Zuckern Karamelisierung genannt) entstehen ab 300 °C zahlreiche Aromastoffe, unter welchen Furanderivate, Ketone und aromatische Kohlenwasserstoffe besonders auffallen [49, 50]. Schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, gelegentlich bei Raumtemperatur, reagieren Kohlenhydrate mit Aminosäuren. Dieser Maillard-Reaktion genannte Komplex von Reaktionen führt zur Bildung von braunen Farbstoffen und von Aromastoffen, welche für erhitzte und manchmal auch für

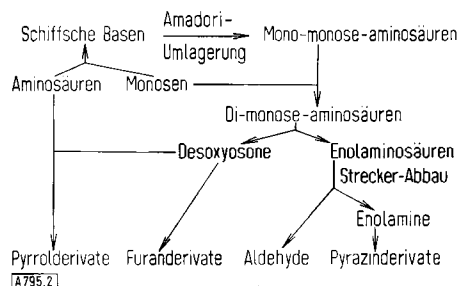


Abb. 2. Diskutierte Hauptwege der Bildung von Aromastoffen im Verlauf der Maillard-Reaktion.

gelagerte Lebensmittel, insbesondere aber für Koch- und Röstaromen charakteristisch sind. Abbildung 2 gibt eine Übersicht über die Hauptwege, auf denen Aromastoffe bei der Maillard-Reaktion entstehen können [51–58].

## 3. Die wichtigsten Aromastoffe

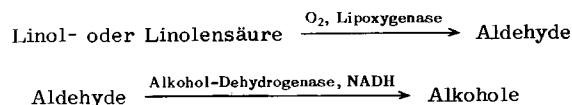
### 3.1. Aliphatische und alicyclische Verbindungen

Aliphatische Kohlenwasserstoffe haben normalerweise einen sehr schwachen Geruch und spielen deshalb in Lebensmittelaromen kaum eine Rolle. Sie finden sich in geringer Menge in Früchten [2], z. B. Äthylen und Äthan in Äpfeln [59]. In etwas größerer Menge

- [47] H. Thaler u. H.-J. Kleinau, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 70, 465 (1968); 71, 92, 261 (1969).  
 [48] M. H. Brodnitz, *J. Agr. Food Chem.* 16, 994 (1968).  
 [49] K. Heyns u. M. Klier, *Carbohydr. Res.* 6, 436 (1968).  
 [50] I. S. Fagerson, *J. Agr. Food Chem.* 17, 747 (1969).  
 [51] H. Streuli in J. Solms u. H. Neukom: *Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln*. Forster, Zürich 1967, S. 119.  
 [52] R. H. Egli in J. Solms u. H. Neukom: *Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln*. Forster, Zürich 1967, S. 253.  
 [53] J. A. Newell, M. E. Mason u. R. S. Matlock, *J. Agr. Food Chem.* 15, 767 (1967).  
 [54] S. J. Cole, *J. Food Sci.* 32, 245 (1967).  
 [55] K. Heyns, G. Müller u. H. Paulsen, *Liebigs Ann. Chem.* 703, 202 (1967).  
 [56] H. Kato u. M. Fujimaki, *J. Food Sci.* 33, 445 (1968).  
 [57] A. A. Spark, *J. Sci. Food Agr.* 20, 308 (1969).  
 [58] P. E. Koehler, M. E. Mason u. J. A. Newell, *J. Agr. Food Chem.* 17, 393 (1969).  
 [59] F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, *Phytochemistry* 7, 881 (1968).

entstehen sie beim Erhitzen von Fetten<sup>[60,61]</sup> und beim Lagern von Trockenkartoffeln<sup>[62]</sup>. Am wichtigsten dürften die Terpenkohlenwasserstoffe sein, welche der Hauptbestandteil der ätherischen Öle der Citrusfrüchte sind und dort zum Teil aus Linalool gebildet werden<sup>[63]</sup>. Außerdem finden sie sich vor allem in schwarzen Johannisbeeren in größerer Zahl<sup>[2]</sup>. Die Terpenkohlenwasserstoffe im Röstkaffee entstehen vermutlich durch Pyrolyse der Lipide (Kafestol, Kahweol, Squalen)<sup>[64]</sup>. Die im Hopfen vorkommenden Terpenkohlenwasserstoffe (vor allem Myrcen, Caryophyllen und Humulen) gehen nicht ins Bier über<sup>[65]</sup>. Geruchsbestimmend sind auch die Terpene nicht; sie können aber beim Lagern von Lebensmitteln Geruchsverschlechterungen hervorrufen, z.B. wenn im Zitronenöl das  $\gamma$ -Terpinen in *p*-Cymol übergeht<sup>[12]</sup>.

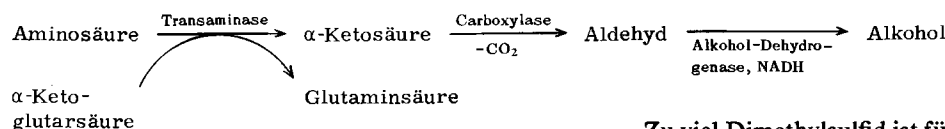
Alkohole finden sich in fast allen Lebensmittelaromen, sind aber meist nicht geruchsbestimmend, obwohl sie in manchen mengenmäßig überwiegen, z.B. im schwarzen Tee<sup>[28]</sup> und im Honig<sup>[66]</sup>. Ausnahmen machen einige ungesättigte Alkohole wie 1-Octen-3-ol, dessen pilzartiger Geruch in oxidierten Lipiden hervortritt. Es bildet sich auch beim Quellen von Sojabohnen in Wasser<sup>[67]</sup>. Isoamylalkohol ist für den Geruch überreifer Bananen bestimmend<sup>[12]</sup>.



Schema 1

Gesättigte und ungesättigte Alkohole bedingen den Geruch gelagerter grüner Erbsen (off-flavor). Sie entstehen größtenteils nach Schema 1<sup>[45]</sup>.

Geruchsbestimmend sind auch die als „Fuselöle“ bezeichneten höheren Alkohole in den alkoholischen Getränken. Sie werden bei der alkoholischen Gärung



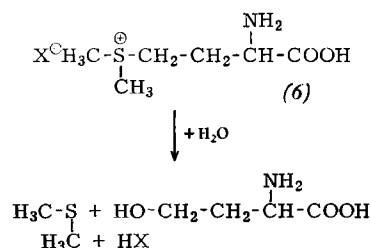
Schema 2

auf verschiedene Weise gebildet<sup>[32]</sup>, wobei der Ehrlich-Mechanismus bei den verzweigt-kettigen Alkoholen überwiegt (Schema 2). Da bei der Bereitung von Hefe- und Sauerteig eine alkoholische Gärung statt-

findet, treten solche Alkohole auch im Brot auf. Geradkettige Alkohole entstammen in Pflanzen wahrscheinlich größtenteils dem Acylstoffwechsel<sup>[33]</sup>.

Aliphatische Äther kommen sehr selten in Lebensmittelaromen vor, z.B. in Äpfeln und Citrusfrüchten<sup>[2]</sup>. Verbindungen mit Epoxidgruppen finden sich gelegentlich, so vor allem in Citrusfrüchten<sup>[2]</sup> und in Trockenkarotten<sup>[68]</sup>. Acetale sind in den Aromakonzentraten mehrerer Früchte<sup>[2]</sup>, im Wein<sup>[69]</sup> und im Bourbon-Whisky<sup>[70]</sup> nachgewiesen worden. Es ist möglich, daß sie sich erst bei der Lagerung gebildet haben.

Schwefelverbindungen haben oft besonders niedrige Schwellenwerte und tragen so schon in kleinen Konzentrationen wesentlich zum Aroma bei. Verbreitet finden sich in Mengen um 1–100  $\mu\text{g/kg}$  Schwefelwasserstoff, Methanthiol, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid. Sie entstehen insbesondere beim Erhitzen, z.B. von Fleisch, Eiern, Milch<sup>[52]</sup>, Tomaten<sup>[71]</sup>, Kartoffeln<sup>[72]</sup> und Erdbeeren<sup>[73]</sup>, manchmal zusammen mit höheren Homologen. Während der Schwefelwasserstoff sich hierbei meist aus SH-Gruppen von (freien oder in Proteinen gebundenen) Ami-



nosäuren bilden soll<sup>[74]</sup>, dient Methionin als Vorläufer des Dimethylsulfids. Dieses entsteht beim Erhitzen von Methionin und Pektin<sup>[42]</sup>, meistens aber aus dem *S*-Methylsulfoniumsalz (6) des Methionins auch in der Kälte in Milch, Tee, Tomaten, Süßmais, Kohl und Spargel<sup>[42,74]</sup>.

Zu viel Dimethylsulfid ist für den „Futtergeschmack“ der Butter verantwortlich. Durch Einwirkung von Licht in Gegenwart von Riboflavin oder durch Strecker-Abbau können aus Methionin (7) auch Methanthiol und Dimethyldisulfid entstehen<sup>[74]</sup>.

Di- und Trisulfide, vor allem die Propenyl-derivate, sind charakteristisch für das Aroma gekochter Zwie-

[60] S. Ota, N. Iwata, A. Mukai u. H. Enei, Yukagaku 12, 403 (1963); Chem. Abstr. 59, 15863 (1963).

[61] W. W. Nawar, J. Agr. Food Chem. 17, 18 (1969).

[62] R. G. Buttery u. R. Teranishi, J. Agr. Food Chem. 9, 245 (1961).

[63] J. A. Attaway u. B. S. Buslig, Phytochemistry 8, 1671 (1969).

[64] F. Gautschi, M. Winter, Y. Flament, B. Willhalm u. M. Stoll, J. Agr. Food Chem. 15, 15 (1967).

[65] R. G. Buttery, D. R. Black, M. J. Lewis u. L. Ling, J. Food Sci. 32, 414 (1967).

[66] E. Cremer u. M. Riedmann, Z. Naturforsch. 19b, 76 (1964).

[67] A. F. Badenhop u. W. F. Wilkens, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 46, 179 (1969).

[68] J. E. Ayers, M. J. Fishwick, D. G. Land u. T. Swain, Nature 203, 81 (1964).

[69] K. L. Stevens, R. A. Flath, A. Lee u. D. J. Stern, J. Agr. Food Chem. 17, 1102 (1969).

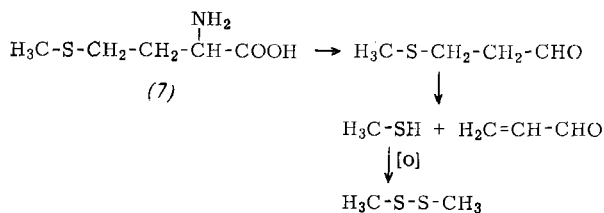
[70] J. H. Kahn, E. G. La Roe u. H. A. Conner, J. Food Sci. 33, 395 (1968).

[71] P. E. Nelson u. J. E. Hoff, J. Food Sci. 34, 53 (1969).

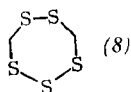
[72] M. R. Gumbmann u. H. K. Burr, J. Agr. Food Chem. 12, 404 (1964).

[73] J. L. Sloan, D. D. Bills u. L. M. Libbey, J. Agr. Food Chem. 17, 1370 (1969).

[74] H. van Duin in J. Solms u. H. Neukom: Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln. Forster, Zürich 1967, S. 91.



beln<sup>[75,76]</sup>. Auf die Sulfen- und Sulfinsäuren sowie die Isothiocyanate (Senföle), welche das Aroma von rohen Zwiebeln, Knoblauch, Porree, Kohlrarten, Rettich, Senf und Kresse bestimmen, soll nur kurz hingewiesen werden, da über diese Aromastoffe schon zahlreiche Veröffentlichungen existieren (vgl.<sup>[77,78]</sup>). An seltener vorkommenden Schwefelverbindungen sind erwähnenswert 2-Mercaptoäthanol in der Butter,  $\beta$ -Methylthiopropionsäuremethyl- und -äthylester in der Ananas und Lenthionin (8), welches das Aroma des ostasiatischen Speisepilzes *Lentinus edodes* bestimmt<sup>[79]</sup>.



Flüchtige *Amine* sind in Lebensmittelaromen nicht sehr verbreitet, riechen aber meist stark. Trimethylamin findet sich neben zahlreichen anderen Aminen als typischer Geruchsstoff in Fischen. Es entsteht dort enzymatisch aus Trimethylaminoxid. Auch für den fischigen Geschmack von Kondensmilch ist es verantwortlich; wahrscheinlich bildet es sich aus Lecithin. Im Wein wurden neun flüchtige Amine nachgewiesen<sup>[80]</sup>, im Kakao acht<sup>[15]</sup>, in rohen Kartoffeln fünf<sup>[81]</sup> und in Äpfeln drei, welche dort wahrscheinlich durch Transaminierung aus den Aldehyden entstehen<sup>[82]</sup>. Ammoniak kommt in geringer Menge u. a. in gekochtem Fleisch vor<sup>[52]</sup>. In Fischen bildet es sich durch Stickland-Reaktion aus Aminosäuren.

*Aldehyde* finden sich in praktisch allen Lebensmittelaromen und sind oft infolge ihres starken Geruchs für die Aromen bestimmend, z. B. in Gurken<sup>[83]</sup> und in schwarzem Tee neben Theaspiron und Dihydroactinidiol (9)<sup>[27,28]</sup>. Mengenmäßig am meisten verbreitet ist der Acetaldehyd<sup>[34]</sup>, welcher als Hauptaromastoff des Yoghurts gilt<sup>[84]</sup> und, auch in

anderen Milchprodukten, aus Pyruvat entsteht<sup>[85]</sup>, aber relativ schwach riecht. Wichtiger sind die n-Alkanale, n-2-Alkenale und n-2,4-Alkadienale mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen. Sie entstehen durch Abbau von Fetten oder Aminosäuren, Maillard-Reaktion, Karamelisierung oder photosensibilisierte Zersetzung („Sonnenlichtgeschmack“<sup>[86]</sup>) von Lebensmittelbestandteilen. In Früchten und Blättern entstehen sie erst nach Verletzung des Zellverbandes<sup>[33]</sup> und können als Phytoncide (Schutzstoffe höherer Pflanzen gegenüber Kleinlebewesen) wirken<sup>[87]</sup>. Eine Ausnahme machen die Citrusfrüchte, in welchen sie sich wahrscheinlich nativ vorfinden. Es handelt sich hier um höhere Aldehyde (Octanal und Decanal) als in anderen Früchten<sup>[2]</sup>, in denen 2-Methylbutanal und 2-Hexenal besonders häufig sind. Der ranige Geruch von Fischen ist auf n-Alkanale und n-Alkenale mit 6 und 7 C-Atomen, der ranzige, talgige Geruch auf solche mit 8–10 C-Atomen zurückzuführen.

*Ketone* sind ebenfalls sehr verbreitet (besonders Aceton), liegen aber meist in geringerer Menge als die Aldehyde vor. Sie sind auch nicht so geruchsbestimmend wie diese. Ausnahmen bilden z. B. Biacetyl (in Butter und vielen anderen Lebensmitteln), 1-Octen-3-on, welches den Metallgeschmack der Butter verursacht, sowie einige Methylketone, die wesentlichen Anteil am Aroma der Blauschimmelmilchkäse<sup>[88]</sup>, der Kokosnuß<sup>[89]</sup> und am Kochgeschmack der Milch<sup>[90]</sup> haben. Im Käse entstehen diese Methylketone durch Einwirkung von Schimmelpilzen aus Fettsäuren, welche ein C-Atom mehr besitzen<sup>[91]</sup>. Biacetyl stammt in Milchprodukten und im Bier aus der Acetylmilchsäure, die aus Lactose oder Citronensäure über Brenztraubensäure gebildet werden kann<sup>[74,92]</sup>. Biacetyl entsteht auch bei der Pyrolyse von Zuckern<sup>[51]</sup>. Die Bildung von Ketonen wird bei der Fettoxidation, der Maillard-Reaktion und bei der Karamelisierung beobachtet<sup>[50]</sup>. An interessanten Ketonen, welche sich aber nur vereinzelt finden, seien erwähnt das 2-Hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexan-1-on (in Tee und Tomaten<sup>[24,30]</sup>),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon (in Tee und Himbeeren<sup>[2,24]</sup>) sowie mehrere Hydroxycyclopentenone, die im Röstkaffee vorkommen und auch in alkalischer Fructoselösung beim Erhitzen entstehen<sup>[93]</sup>.

[75] R. A. Bernhard, J. Food Sci. 33, 298 (1968).

[76] M. H. Brodnitz, C. L. Pollock u. P. P. Vallon, J. Agr. Food Chem. 17, 760 (1969).

[77] A. Klemmer in J. Schormüller: Handbuch der Lebensmittelchemie. Springer, Berlin 1965, Bd. I, S. 542.

[78] A. I. Virtanen, Angew. Chem. 74, 374 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 299 (1962).

[79] S. Wada, H. Nakatani u. K. Morita, J. Food Sci. 32, 559 (1967).

[80] E. Puputti u. H. Suomalainen, Mitt. Rebe Wein, Obstbau Früchteverwert. (Klosterneuburg) 19, 184 (1969).

[81] J. Schormüller u. J. Weder, Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch. 130, 158, 213 (1966).

[82] H. Hartmann, Z. Pflanzenphysiol. 57, 368 (1967).

[83] K. Herrmann: Gemüse und Gemüsedauerwaren. Parey, Berlin-Hamburg 1969, S. 78.

[84] F. Görner, V. Palo u. M. Bertan, Milchwissenschaft 23, 94 (1968).

[85] T. W. Keenan u. D. D. Bills, J. Dairy Sci. 51, 1561 (1968).

[86] N. Kobayashi, H. Imaoka u. S. Kobayashi, Nippon Nogeikagaku Kaishi 43, 257 (1969); Chem. Abstr. 71, 90094 B (1969).

[87] H. Schildknecht u. G. Rauch, Z. Naturforsch. 16b, 422 (1961).

[88] W. Pilnik, Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 65, 67 (1969).

[89] K. Arai u. M. Noda, Nippon Nogeikagaku Kaishi 42, 418 (1968); Chem. Abstr. 70, 16862 P (1969).

[90] R. A. Scanlan, R. C. Lindsay, L. M. Libbey u. E. A. Day, J. Dairy Sci. 51, 1001 (1968).

[91] C. Franzke u. V. Thurm, Mitt.-Bl. GDCh-Fachgr. Lebensm.-Chem. 24, 9 (1970).

[92] T. Inoue, K. Masuyama, Y. Yamamoto, K. Okada u. Y. Kuroiwa, Amer. Soc. Brewing Chemist Proc. 1968, 158; Chem. Abstr. 70, 86231 F (1969).

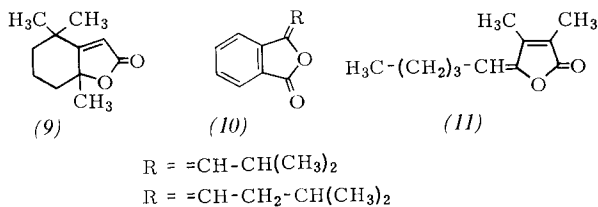
[93] P. E. Shaw, J. H. Tatum u. R. E. Berry, J. Agr. Food Chem. 16, 979 (1968); 17, 907 (1969).

Carbonsäuren sind in den meisten Lebensmittelaromen vorhanden. Sie sind manchmal bei Käse und bei gebräunter Butter geruchsbestimmend, besonders aber für den ranzigen Geruch von Lebensmitteln verantwortlich [94]. Es finden sich hauptsächlich n-aliphatische Säuren, welche sich durch Biosynthese [95] oder Fettabbau bilden. Das Preiselbeeraroma besteht zu 50 % aus  $\beta$ -Methylbuttersäure [96].

Einzelne Nitrile kommen im schwarzen Tee sowie in Kaffee und Kakao vor. Der Cyanwasserstoff trägt zum Aroma einiger Lebensmittel bei (bittere Mandeln, Kirschwasser). Er bildet sich bei der enzymatischen Hydrolyse der cyanogenen Glykoside und kommt auch im Fruchtfleisch von Kirschen und Pfirsichen vor [2], insbesondere aber in Mengen bis 100 mg/kg in mit den Steinen eingedosten Aprikosen, Kirschen und Pflaumen [12].

Carbonsäureester finden sich in besonders großer Menge in Fruchtaromen und sind dort neben Alkoholen und Aldehyden geruchsbestimmend [12, 33]. Sie entstammen wahrscheinlich dem Acylstoffwechsel der Pflanzen. Besonders häufig sind Essigsäure- und Buttersäureester von Alkoholen, welche sich auch frei in den Früchten finden. Auch in Milch, Kaffee, Brot, Bier und Whisky [34, 70, 97] kommen mehrere Carbonsäureester vor. Kirschen, Himbeeren, Grapefruit und Ananas sind relativ esterarm [2].

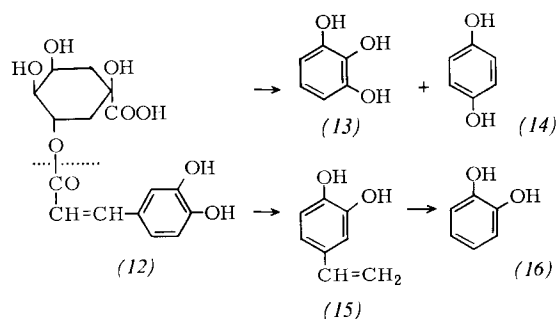
Wie die Ester, so spielen auch die Lactone eine wichtige Rolle in Lebensmittelaromen, obwohl sie nicht so weit verbreitet sein dürften. Einfache  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone finden sich in mehreren Früchten [98–100], in der Kokosnuß, in gerösteten Erdnüssen [101] und in erhitzten Fetten [102, 103]. Der Geruch der Trockenmilch ist maßgeblich auf sie zurückzuführen; auch zum Butteraroma tragen sie bei. In Fetten entstehen sie aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Hydroxyfettsäuren, die sich wahrscheinlich in vivo durch Oxidation gesättigter Fettsäuren bilden. Die Hydroxyfettsäuren werden beim Erhitzen aus den Fetten freigesetzt und gehen spontan in Lactone über [61, 103]. Die Möglichkeit der Bildung aus Ascorbinsäure wird diskutiert [104]. An speziellen Lactonen sind außer Cumarin erwähnenswert das Dihydroactinidiolid (9), welches sich im



Tabak [105], im schwarzen Tee [27], in der Tomate [30] und im Knäckebrot [31] findet, sowie die Phthalide (10), die neben Dihydrophthaliden das Aroma des Selleries bestimmen [106]. Auch das in der Butter vorkommende, wahrscheinlich dem Grünfutter entstammende Bovolid (11) riecht sellerieartig [74].

### 3.2. Aromatische und heterocyclische Verbindungen

Aromatische Verbindungen kommen in zahlreichen Lebensmittelaromen vor. So sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe weit verbreitet, finden sich aber nie in größeren Mengen [29, 107, 108]. Sie könnten durch Biosynthese aus Äthylen entstehen [95] und beim Erhitzen aus Carotinoiden, vielleicht auch aus Fetten, gebildet werden [107]. Von den Alkoholen sind Benzylalkohol und 2-Phenyläthanol bemerkenswert, das bei der alkoholischen Gärung aus Phenylalanin entsteht. Phenole spielen eine entscheidende Rolle für manche Lebensmittelaromen, so des Kaffees [109] und des Tabakrauchs. Auch im Knäckebrot-Aroma sind sie reichlich vorhanden [31]. Pyrogallol (13), Hydrochinon (14), *p*-Vinylbrenzcatechin (15) und Brenzcatechin (16) bilden sich beim Rösten des Kaffees wahrscheinlich aus der Chlorogensäure (12) [51], Guajakol und entsprechende Verbindungen aus Ferulasäureestern [110].



An Aldehyden ist insbesondere der Benzaldehyd verbreitet, vor allem in Früchten [98]. Vanillin findet sich im Kaffee, in alkoholischen Destillaten, welche in

[94] M. R. McDaniel, L. A. Sather u. R. C. Lindsay, J. Food Sci. 34, 251 (1969).

[95] W. Heilmann, Mitt.-Bl. GDCh-Fachgr. Lebensm.-Chem. 24, 2 (1970).

[96] K. Anjou u. E. v. Sydow, Acta Chem. Scand. 23, 109 (1969).

[97] N. Hashimoto u. Y. Kuroiwa, J. Inst. Brewing 72, 151, (1966).

[98] T. H. Schultz, D. R. Black, J. L. Bomben, T. R. Mon u. R. Teranishi, J. Food Sci. 32, 698 (1967).

[99] R. K. Creveling, R. M. Silverstein u. W. G. Jennings, J. Food Sci. 33, 284 (1969).

[100] E. H. Ramshaw u. P. J. Hardy, J. Sci. Food Agr. 20, 619 (1969).

[101] B. A. Brown, K. S. Königsbacher, F. E. Ellison u. G. E. Mann, J. Food Sci. 33, 595 (1968).

[102] K. Watanabe u. Y. Sato, Agr. Biol. Chem. (Tokyo) 32, 191, 1318 (1968).

[103] P. S. Dimick, N. J. Walker u. S. Patton, J. Agr. Food Chem. 17, 649 (1969).

[104] J. H. Tatum, P. E. Shaw u. R. E. Berry, J. Agr. Food Chem. 17, 38 (1969).

[105] W. C. Bailey, A. K. Bose, R. M. Ikeda, R. H. Newman, H. V. Secor u. C. Varsel, J. Org. Chem. 33, 2819 (1968).

[106] H. J. Gold u. Ch. W. Wilson: Conference on Advances in Flavor Research. New Orleans, Louisiana 1964; Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch. 127, 36 (1965).

[107] A. E. Johnson, H. E. Nursten u. R. Self, Chem. Ind. (London) 1969, 10.

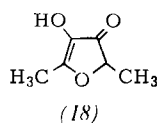
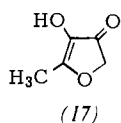
[108] H. E. Nursten u. A. A. Williams, J. Sci. Food Agr. 20, 613 (1969).

[109] R. Radtke, R. Springer u. W. Mohr, Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch. 128, 321 (1966).

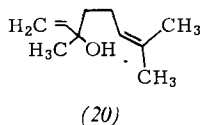
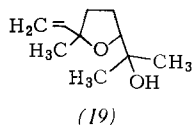
[110] W. Fiddler, W. E. Parker, A. E. Wasserman u. R. C. Doerr, J. Agr. Food Chem. 15, 757 (1967).

Holzfässern gelagert wurden<sup>[111]</sup>, und in erhitzter Milch, die auch Acetophenon enthält<sup>[90]</sup>. Anthranilsäure-methyl- und -äthylester sowie Phthalsäure-n-butylester kommen in manchen Traubensorten vor<sup>[2]</sup>, der erstgenannte Ester auch in Citrusölen und -honigen<sup>[112]</sup>. An Nitrilen finden sich Benzonitril in Kakao<sup>[17]</sup> und UHT-Milch (durch Dampf-injektion bei 150 °C sterilisiert)<sup>[90]</sup> sowie Phenylacetonitril in Tomaten<sup>[30]</sup> und schwarzem Tee<sup>[26]</sup>. Cumarin und Derivate finden sich in Himbeeren und Citrusfrüchten<sup>[2]</sup>. Besonders viel aromatische Verbindungen, vor allem auch Benzoesäure und deren Ester, enthalten die Aromen der Preisel- und der Heidelbeeren<sup>[35,96,113]</sup>. Aromatische Alkohole und Ester sind wesentlich für den Typengeruch der Bienenhonige.

*Furanderivate* bilden sich bei der Maillard-Reaktion und bei der Karamelisierung aus Kohlenhydraten oder Ascorbinsäure<sup>[104]</sup> und finden sich deshalb sehr häufig in erhitzten Lebensmitteln, z.B. in Knäcke-brot<sup>[31]</sup> und Sultaninen<sup>[100]</sup>. Im Röstkaffee könnte auch ein Teil der Furanderivate aus den beim Abbau der Lipide entstandenen Terpenen gebildet werden<sup>[64]</sup>. Besonders häufig sind Furfural, Hydroxymethylfurfural und Furfurylalkohol, welche aber meist wenig zum Aroma beitragen. Sie werden gelegentlich für „Kochgeschmack“ verantwortlich gemacht<sup>[114]</sup>. Wesentlich für den Geruch von Rindfleischbrühe sind die Furanonderivate (17) und (18)<sup>[115]</sup>. Für den Reversionsgeschmack der Fette ist



2-Pentylfuran verantwortlich<sup>[116]</sup>. In der Ananas finden sich 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanon (18)<sup>[2]</sup> und *trans*-Tetrahydro- $\alpha,\alpha,5$ -trimethyl-5-vinylfurfurylalkohol (19)<sup>[99]</sup>. Die Bildung zumindest von (19) aus Linalool (20) ist wahrscheinlich.



*Thiophen-, Pyrrol- und Pyridinderivate* finden sich nur vereinzelt in Lebensmitteln, am meisten im Röstkaffee. Die Bildung bei der Maillard-Reaktion erscheint möglich<sup>[100]</sup>, ebenso die Entstehung von Thiophenderivaten aus Thiamin<sup>[117]</sup>. *N*-Methyl-

pyrrol und Pyridin bilden sich beim Rösten des Kaffees aus Trigonellin<sup>[51]</sup>. Pyridin spielt im Aroma überrosten Kaffees eine wichtige Rolle. Allgemein wichtiger sind aber die *Pyrazinderivate*, welche sich in Röstaromen finden (Kaffee, Kakao, Erdnüsse, Kartoffelchips<sup>[118]</sup>, Knäcke-brot<sup>[31]</sup>). Es handelt sich meist um mehrere Verbindungen mit Alkylgruppen. Sie entstehen bei der Maillard-Reaktion. Die C-Atome dieser Verbindungen stammen aus den Zuckern, die N-Atome aus den Aminosäuren<sup>[58]</sup>. Nur sehr vereinzelt finden sich Derivate des Dioxolans<sup>[29]</sup>, Oxolanons<sup>[31]</sup>, Thiazols<sup>[30]</sup>, Oxazolins und Trithiolans<sup>[119]</sup> sowie Indol. Bemerkenswert ist das  $\gamma$ -Pyronderivat Maltol, welches sich im Malzkaffee, im Bohnenkaffee und in anderen Lebensmitteln findet<sup>[51]</sup> und auch in Konzentrationen von 0.005 bis 0.025 % als künstlicher Aromaverstärker in süßen Lebensmitteln verwendet wird.

#### 4. Bindung der Aromastoffe

Aromastoffe können den Lebensmitteln durch Oxidation, Polymerisation, Reaktionen mit anderen Lebensmittelbestandteilen und durch Entweichen verloren gehen. Zumindest das Entweichen kann durch eine geeignete Bindung der Aromastoffe verzögert oder verhindert werden. Unter „Bindung“ sollen sowohl ein Zustand verstanden werden, in welchem die Flüchtigkeit der Aromastoffe vermindert ist, als auch ein Vorgang, durch den sie herabgesetzt wird. Für den Technologen sind nur reversible Bindungen interessant, denn durch eine – auch beim Verzehr – irreversible Bindung geht der Aromastoff ja verloren. Eine gute Bindung von Aromastoffen an Lebensmittel ist wichtig bei der Lagerhaltung und beim längeren Transport. Insbesondere sind die Trockenprodukte betroffen, bei deren Herstellung Aromastoffe entweichen, welche an das trockene Produkt oft nicht mehr in ausreichendem Maße gebunden werden können. Dies ist z.B. bei Kaffee-Extrakten der Fall, während der Röstkaffee sein Aroma sehr gut bindet<sup>[120]</sup>.

Die Bindung der Aromastoffe hängt einerseits von der Struktur der Lebensmittel ab, andererseits von den Inhaltsstoffen. Intakte Zellen binden die Aromastoffe besser als homogenisierte Massen. Durch Einlagerung von Suberin (Korkstoff in den Zellwänden der Korkzellen) oder Auflagerung von Cutin (Polymerisationsprodukt aus Hydroxyfettsäuren an der Oberfläche pflanzlicher Epidermiszellen) kann die Permeabilität für Aromastoffe herabgesetzt werden. Lebende Zellen haben für manche Stoffe, z.B. Methanol, eine geringere Permeabilität als tote Zellen<sup>[121]</sup>.

[111] S. Baldwin, R. A. Black, A. A. Andreasen u. S. L. Adams, J. Agr. Food Chem. 15, 381 (1967).

[112] J. W. White, J. Food Sci. 31, 102 (1966).

[113] R. J. Croteau u. I. S. Fagerson, J. Food Sci. 33, 386 (1968).

[114] E. v. Sydow in J. C. Somogyi u. P. Roine: Minor Constituents of Foods. Karger, Basel 1967, S. 59.

[115] C. H. T. Tonsbeek, A. J. Plancken u. T. v. d. Weerdhof, J. Agr. Food Chem. 16, 1016 (1968).

[116] R. G. Krishnamurthy, T. H. Smouse, B. D. Mookherjee, B. R. Reddy u. S. S. Chang, J. Food Sci. 32, 372 (1967).

[117] R. G. Arnold, L. M. Libbey u. R. C. Lindsay, J. Agr. Food Chem. 17, 390 (1969).

[118] M. E. Mason u. B. Johnson, J. Agr. Food Chem. 14, 454 (1966).

[119] St. S. Chang, C. Hirai, B. R. Reddy, K. O. Herz, A. Kato u. G. Sipma, Chem. Ind. (London) 1968, 1639.

[120] A. C. Shuman u. L. W. Elder, Ind. Eng. Chem. 35, 778 (1943).

[121] A. S. Troshin: Problems of Cell Permeability. Pergamon Press, Oxford 1966, S. 18.



Besser untersucht als die Bindung von Aromastoffen an Zellsysteme ist die semipermeable Membran, welche sich an der Oberfläche trocknender Tröpfchen aus Kaffee-Extrakt oder Maltodextrinlösung bildet und wohl Wasser durchläßt, nicht aber Aromastoffe<sup>[122]</sup>. Sie besteht wahrscheinlich aus makromolekularen Kohlehydraten und bindet dann die Aromastoffe ähnlich wie es von nichtstöchiometrischen Einschlußverbindungen bekannt ist. Solche Einschlußverbindungen entstehen beim Trocknen

mittelaromen<sup>[126,127]</sup>, denn die meisten Aromastoffe sind lipophil. In Emulsionen dürfte sich deshalb die Hauptmenge der Aromastoffe in der Lipidphase befinden. Modellversuche wurden mit Paraffinöl/wäßriger Natriumsulfatlösung ausgeführt<sup>[128]</sup>.

Die Bindung der Aromastoffe an fettarme, wasserhaltige Lebensmittel wird nicht nur durch den Verteilungskoeffizienten der Aromastoffe zwischen Luft und Wasser bestimmt. Gelöste Zucker und Salze erhöhen normalerweise den Dampfdruck der Aromastoffe.

Tabelle 6. Änderungen der Konzentration von Aromastoffen im Dampfraum über ihrer wäßrigen Lösung (angegebener Konzentration) nach Zusatz von 1 % Festkörper. Angaben in Prozent des Ausgangswertes; negative Werte bedeuten dabei eine Abnahme der Konzentration, positive eine Zunahme. Die Werte wurden gaschromatographisch bestimmt (diejenigen der letzten vier Aromastoffe bei je einem Versuch nebeneinander).

Zusatz	Aromastoff				
	Aceton 0.01 mol/l	Äthanol 0.1 mol/l	Acetaldehyd $9 \cdot 10^{-3}$ mol/l	Essigsäure- äthylester $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	Diäthyläther $0.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Casein	- 7.9	- 4.6	- 2.1	+ 4.0	-1.9
Dextrin	- 4.0	- 4.4	- 8.4	0	0
Fructose	- 0.5	+ 5.3	- 3.1	+ 4.9	+4.1
Gelatine	- 5.5	- 3.6	- 9.5	- 1.0	0
Methylcellulose	-10.0	-19.1	- 8.4	- 0.5	0
Ovalbumin	- 5.0	+ 5.3	-14.6	+ 1.0	+2.0
Pektin	-10.0	-23.6	-11.6	-10.0	-1.4
Saccharose	- 2.1	0	- 6.3	+ 1.5	+2.0
Sorbit	- 6.2	- 5.3	-12.5	+ 1.0	-2.0
Stärke	- 2.1	0	-11.5	- 1.5	+2.0

von Polysacchariden, die Wasser und Aromastoff enthalten. Sie wurden zunächst bei Cellulose<sup>[123]</sup> und Stärke<sup>[124]</sup> untersucht, bilden sich aber auch mit Dextrin, Pektin, Agar-Agar und Methylcellulose sowie mit Lebensmitteln, welche diese Stoffe enthalten<sup>[125]</sup>. Nur sehr kleine Aromastoffmoleküle und solche, die besonders starke Wasserstoffbrücken zu den Festkörpern ausbilden können, wie Methanol, Äthanol, Ameisensäure und aliphatische Amine, lassen sich auf diese Weise nicht binden. Da die anderen Aromastoffe unterschiedslos gebunden werden und da die Bindung hierbei im Idealfall nur durch sterisches „Einklemmen“, nicht aber durch Hauptvalenz- oder Molekularkräfte zustande kommt (die letztgenannten Kräfte sind in der Praxis allerdings mehr oder weniger beteiligt), werden hierdurch die Aromen schonend und weitgehend vollständig gebunden. Durch Wasserzusatz können sie leicht wieder freigesetzt werden.

Wenn keine Inklusion vorliegt, ist die Hauptmenge der Aromastoffe durch physikalische Sorption (Lösung oder Adsorption) an die Lebensmittelbestandteile gebunden. Flüssige Phasen (Wasser, Fett) haben eine größere Sorptionskapazität als feste. Insbesondere die Fette sind sehr gute Bindemittel für Lebens-

stoffe, Casein erniedrigt ihn<sup>[129,130]</sup>. Tabelle 6 zeigt die Änderungen der Konzentrationen an Aromastoffen im Dampfraum über den wäßrigen Lösungen nach Zusatz von 1 % Festkörper (gelöst oder suspendiert).

Die Sorptionskapazität der festen Lebensmittelbestandteile, die von deren verfügbarer Oberfläche abhängt, ist meist klein bei kristallisierten niedermolekularen Substanzen und größer bei makromolekularen. An Kohlenhydrate werden Amine besonders gut sorbiert (gelegentlich tritt dabei Maillard-Reaktion ein), auch Alkohole, Ketone und Aldehyde. Proteine binden Alkohole besonders gut, dann Amine, Aldehyde und Ketone. Carbonsäuren (mit Ausnahme von Ameisensäure und Essigsäure) und Ester werden von beiden Stoffgruppen wesentlich schlechter sorbiert, noch schlechter Thiole, Äther und Kohlenwasserstoffe<sup>[125]</sup>. Läßt man einzelne Aromastoffe auf trockene Lebensmittelbestandteile einwirken, so findet man normalerweise Sorptionswärmen, welche in der Größenordnung der Verdampfungswärmen der Aromastoffe liegen<sup>[131]</sup>; die IR-Absorptionsbanden sind gegenüber denen im Dampfzustand nur wenig verschoben. Beides läßt auf physikalische Bindung schließen. Chlorophyll kann Metallchelatverbindungen bilden<sup>[132,133]</sup>.

[122] L. C. Menting u. B. Hoogstad, J. Food Sci. 32, 87 (1967).  
[123] H. Staudinger, K. H. In den Birken u. M. Staudinger, Makromol. Chem. 9, 148 (1953).  
[124] M. Ulmann u. F. Schierbaum, Kolloid-Z. 156, 156 (1958).  
[125] H. G. Maier, Habilitationsschrift, Universität Frankfurt 1968.  
[126] W. Heimann u. K. H. Strackenbrock, Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch. 120, 273 (1963).  
[127] H. G. Maier, Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch. 143, 24 (1970).

[128] P. E. Nelson u. J. E. Hoff, J. Food Sci. 33, 479 (1968).  
[129] A. G. Wientjes, J. Food Sci. 33, 1 (1968).  
[130] G. A. Reineccius u. S. T. Coulter, J. Dairy Sci. 52, 1219 (1969).  
[131] H. G. Maier, J. Chromatography 45, 57 (1969).  
[132] G. R. Seely, Spectrochim. Acta 21, 1847 (1965).  
[133] W. Hendrich, Roczniki Chem. 41, 743 (1967); Chem. Zbl. 138, 57-0017 (1967).

In speziellen Fällen sind die Aromastoffe durch Hauptvalenzkräfte gebunden. Diese Bindung tritt naturgemäß während ihrer Genese auf; man spricht dann von Aromavorstufen oder -vorläufern („precursors“). Aber auch die fertigen Aromastoffe können reversible Hauptvalenzbindungen zu nichtflüchtigen Lebensmittelbestandteilen eingehen. So wurde eine Salzbildung zwischen nichtflüchtigen Säuren und flüchtigen Aminen sowie Ammoniak und zwischen nichtflüchtigen basischen Lebensmittelbestandteilen (z.B. Proteinen) und flüchtigen Säuren nachgewiesen. Säuren und Alkohole können als Ester gebunden werden, doch ließ sich dies in enzymfreien, festen Lebensmitteln nur selten beobachten<sup>[125]</sup>.

Am reaktionsfähigsten von den wichtigen Aromastoffen sind die Aldehyde. Sie werden besonders leicht an NH<sub>2</sub>- und SH-Gruppen gebunden. Diese Bindungen sind, besonders bei den höheren Gliedern der homologen Reihen, oft reversibel, zumindest teilweise beim Erhitzen in Wasser. Mit Proteinen und Aminosäuren bilden sich wahrscheinlich Schiffsche Basen, mit Harnstoff Dialkylidenharnstoffe, mit Cystein oder Cysteiniumsalzen 2-Alkyl-thiazolidin-4-carbonsäuren<sup>[134, 135]</sup>. Die mit Reinsubstanzen leicht zu erreichende Bildung von Halbacetalen, Acetalen und Ketalen konnte unter praxisnahen Bedingungen in Lebensmitteln noch nicht beobachtet werden. Dithio- und Monothiohalbacetale wurden bisher nur beim Kaffeeearoma nachgewiesen<sup>[136]</sup>.

## 5. Ausblick

Die Forschung auf dem Gebiet der Lebensmittel-Aromastoffe läßt drei Richtungen erkennen:

Die meisten der zur Zeit erscheinenden Arbeiten befassen sich mit der *Analyse der Aromen*. Dabei steht die qualitative Zusammensetzung im Vordergrund,

wobei das Interesse an den Spurenbestandteilen zunimmt. Auch quantitative Analysen der einzelnen Aromastoffe werden immer häufiger ausgeführt. Sie sind für die Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse notwendig, z.B. für die künstliche Darstellung von Aromen. In Zukunft dürfte dabei die Bestimmung des Geruchsbeitrags der einzelnen Aromastoffe und das Studium der synergistischen Wechselwirkungen steigende Bedeutung erhalten.

Eine zunehmende Zahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der *Genese der Aromastoffe*. Bei lebenden Systemen hat in den letzten Jahren das Verfahren der Inaktivierung der Enzyme (z.B. durch Methanol<sup>[33]</sup>) bei der Analyse einen Fortschritt gebracht. Die weitere Aufklärung der komplizierten Vorgänge bei der Fettoxidation und der Maillard-Reaktion läßt Fortschritte erwarten. Genaue Kenntnisse über die Genese der Aromastoffe dürften uns in die Lage setzen, diese bei Bedarf aus nichtflüchtigen Vorstufen zu entwickeln, auch in aromaarmen, getrockneten Lebensmitteln. Bis jetzt ist dies (durch Enzymeinwirkung) erst in einzelnen Fällen möglich<sup>[88]</sup>.

Das Studium der *Bindung und der Veränderung der Aromastoffe* hat direkte Beziehung zur Technologie. Zwei Ziele stehen im Vordergrund: Einerseits sollen die Aromastoffe des frischen Lebensmittels bei der Verarbeitung und bei der Aufbewahrung erhalten bleiben, andererseits versucht man, ein „künstliches“ Lebensmittel derart zu aromatisieren, daß es wie ein bekanntes riecht und schmeckt. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß es überhaupt in größerem Umfang konsumiert wird, vor allem in den Entwicklungsländern. Besonders die aus Fischen oder aus Erdöl gewonnenen Proteinkonzentrate und die Lebensmittel aus Algen stellen in dieser Hinsicht eine weltweite wichtige Aufgabe.

Eingegangen am 23. April 1970 [A 795]

[134] R. Riemenschneider u. G.-A. Hoyer, Z. Naturforsch. 18b, 25 (1963).

[135] Niederländ. Auslegeschr. 6503576 (27. Sept. 1965), Unilever; Chem. Abstr. 64, 4860 (1966).

[136] T. Reichstein u. H. Staudinger, Ciba-Z. 127, 4692 (1951).