CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

legier, Erich:

Die natürlichen und künstlichen Aromen / Erich Ziegler. – Heidelberg : Hüthig, 1982. ISBN 3-7785-0740-0

© 1982, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH Heidelberg Printed in Germany

Vorwort des Herausgebers

Im Jahre 1935 erschien das Buch der Aromen von Alfons M. Burger. Darin und in zwei weiteren Auflagen wurde erstmals der gelungene Versuch unternommen, nicht ein wissenschaftliches Handbuch, sondern ein Buch für den Praktiker der Aromenherstellung und für den Verarbeiter zu schreiben.

Die großen technischen Fortschritte in den letzten zwölf Jahren erfordern ein völlig neues Konzept.

Da gerade in der Essenzenindustrie kaum noch jemand alle Bereiche der Aromaherstellung, -verarbeitung und -beurteilung bis ins Einzelne kennt, wurden die jeweiligen Kapitel von entsprechenden Facharbeitern aus Industrie und öffentlicher Verwaltung gestaltet.

Nach einer Einleitung in die »Analytik« werden die wichtigsten »chemisch-einheitlichen Aromastoffe« behandelt. Festgelegt sind diese durch ihre chemische Bezeichnung, während die oftmals aufwendigen Formelbilder entfielen. In dem Kapitel »Komplexe Aromastoffe« sind neben den natürlichen Produkten auch deren Auf- und Nachbau beschrieben. »Verfahrenstechnik« macht mit den physikalischen Operationen der Aromengewinnung bekannt. Das Kapitel »Anwendungstechnik« beschreibt den Einsatz der Rohstoffe für die entsprechenden Fertigprodukte. Dadurch sollen vor allem die Interessen der Aromenverarbeiter, auch der gesamten Lebensmittelindustrie, berücksichtigt und gewürdigt werden.

Da in der Literatur die Aromen für alkoholfreie Getränke trotz ihrer weiten Verbreitung wenig behandelt wurden, sind diese hier eingehend besprochen. Für Spirituosenessenzen gibt es dagegen zahlreiche Handbücher und Lexika; dieses Kapitel wurde deshalb bewußt ausgeklammert.

Chemische Verfahrenstechnik wird ebenfalls nicht behandelt, da man damit die gesamte organisch-synthetische Chemie verbindet.

Abschließend werden auch »Lebensmittelrechtliche Hinweise« nach dem heute gültigen Lebensmittelrecht besprochen. Wenn in absehbarer Zeit einheitliche neue europäsche Vorschriften erscheinen, erhält diese der Leser kostenfrei bis 1983 nachgeliefert mit beiliegender Anforderungskarte.

Alle Manuskripte des Buches wurden Mitte 1980 fertiggestellt. Eine beteiligte Firma zog das Manuskript des Kapitels 3.3, Sekundäraromen, unerwartet zurück. Es dauerte bis Anfang 1981, ehe neue Autoren gefunden wurden, die diesen Stoff bearbeiteten. Die Neufassung der deutschen Aromenverordnung vom 22.12.1981 verzögerte die Herausgabe nochmals.

Es gestaltet sich schwierig bei einem Kollektiv von 20 Autoren eine einheitliche Schreibweise und Nomenklatur zu finden. Es wurden folgende Anhaltspunkte und Regeln benutzt.

- Die chemische Nomenklatur wurde anhand der deutschsprachigen Ubersetzung der IUPAC-Regeln vorgenommen, soweit sie zugänglich waren. Auf die Wiedergabe von Formelbildern wurde aus technischen Gründen verzichtet.
- In den Literaturzitaten wurden so weit wie möglich die Abkürzungen der Chemical Abstracts benutzt. Dort nicht referierte Zeitschriften wurden analog behandelt.
- 3) Die Länderbezeichnung in den zitierten Patent- und Offenlegungsschriften wurden

×

3.4.5.3.4

Banane.....

4.1.1. Einleitung......

221 221

221

besonders darauf achten, daß in der vorgesehenen Konzentration noch kein Bittergeschmack durchkommt. Bei Benzylalkohol muß man die Spontanbildung von Benzaldehyd bei Luftzutritt berücksichtigen und beachten, daß dessen Konzentration noch keine störende Geschmacksbeeinflussung verursacht.

Für pulverförmigere Endprodukte werden Aromen in Trockenform benötigt. Gerade bei den konzentrierteren synthetischen Aromen gibt es dafür verschiedene Herstellungsmethoden:

- 1.) Das Aroma wird auf einen Trägerstoff aufgezogen. Geeignet sind hierfür u.a. Dextrose, Lactose, Molkenpulver, Maltodextrin, Stärke und Speisesalz. Durch Zusatz von Siliciumdioxid (z.B. Silicagel) als Trockenmittel (Höchstmenge in Lebensmittel < 50 ppm) kann man bis zu 5 % Aromaanteil bei noch ausreichender Rieselfähigkeit erreichen.
- 2.) Das Aroma wird mit einem Trägermaterial zusammen sprühgetrocknet. Als Trägermaterial hat sich besonders Gummi arabicum bewährt. Dieses hüllt das Aroma relativ gut ein und bildet damit auch einen gewissen Oxidations- und Verdampfungsschutz. Allerdings ist der auf der Oberfläche adsorbierte Teil ungeschützt. Aus Preisgründen werden als Trägermaterialien für die Sprühtrocknung auch Dextrine und Glucosesirup in Mischung mit Gummi arabicum eingesetzt, denn letzterer ist relativ teuer geworden.

Bei den sprühgetrockneten Aromen werden, auf Trockensubstanz berechnet, 10-30%. Aroma in einer wässrigen Suspension des Trägermaterials möglichst fein und gleichmäßig verteilt und im Sprühverfahren getrocknet. Dieses Verfahren ist relativ schonend, da im Sprühgut die Temperaturen < 50 °C bleiben. Wegen der hohen Wasserverdampfung wird aber ein Teil der flüchtigen Aromastoffe mitgerissen.

3.4.5. Fruchtaromen

3.4.5.1. Einleitung

Die Gruppe der Fruchtaromen hat die größte Bedeutung unter den Kompositionsaromen. Die Citrusaromen nehmen aus verschiedenen Gründen eine Sonderstellung ein. Die Citrusfrüchte besitzen in der Schale einen relativ hohen Anteil an Aromastoffen (oft > 0,5 %) unter denen die Terpenderivate stark vorherrschen. Die übrigen Früchte haben einen wesentlich niedrigeren Aromagehalt, der meist im Bereich von 20 – 50 mg/kg liegt, also unter 0,005 %. Außerdem ist bei den meisten übrigen Früchten ein relativ hoher Anteil aliphatischer Ester am Aroma charakteristisch. Wegen der verhältnismäßig guten Zugänglichkeit und leichten Isolierbarkeit der Aromafraktion der Citrusfrüchte, bei der man bekanntlich wie bei den aromatischen Pflanzen von dem etherischen Öl spricht, kennt man die Citrusöle schon lange als Aromatisierungsmittel.

Aus den übrigen Früchten ist es wegen der geringen Konzentration sehr schwierig, das Aroma zu isolieren. Es ist praktisch nicht möglich, es destillativ in ausreichend konzentrierter Form abzutrennen. Aus diesem Grunde wurde schon früh danach gesucht, die

delikaten Aromen von Früchten wie z.B. Erdbeere, Himbeere, Apfel, Birne, Aprikose, Pfirsich mit synthetisch hergestellten Produkten nachzustellen. Bis zur Entdeckung und Einführung der Gaschromatographie war über die natürliche Zusammensetzung dieser Aromen nur wenig bekannt. Die analytische Chemie scheiterte an der Vielzahl von Substanzen und an deren geringen Konzentrationen. Nach heutigem Wissensstand sind z.B. im Erdbeeraroma mehr als 270, im Himbeeraroma mehr als 110, im Apfelaroma mehr als 230 Einzelstoffe bekannt; ihre Konzentrationen liegen hauptsächlich im Bereich von 1-1 × 10D2-D24 mg/kg. Erst die hohe Trennleistung und Anzeigeempfindlichkeit der Gaschromatographie eröffnete einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung dieser Naturaromen. Weitere analytische Marksteine für die Strukturaufklärung waren die Einführung der UV- und Infrarotspektroskopie, der Massenspektrometrie und der inzwischen in ihrer Empfindlichkeit stark gesteigerten Kernresonanzspektroskopie.

3.4.5.2. Citrusaromen

3.4.5.2.1. Einleitung

Die Charakterisierung der einzelnen Citrusfrüchte und die Beschreibung der Hauptbestandteile ihrer etherischen Öle wurde schon im Kapitel »Gewürze, Drogen, etherische Öle« behandelt. In diesem Abschnitt soll daher nur noch auf einzelne Verfahren zur Gewinnung von Citrusprodukte für die Aromenherstellung eingegangen werden.

Die Citrusaromen werden zur Herstellung von Essenzen in Form von etherischen Öler (auch entterpenisiert), alkoholischen Destillaten und alkoholischen Extrakten verwendet

3.4.5.2.2. Ölgewinnung aus den Schalen:

Schematischer Ablauf:

Methode A

- 1.) Die Früchte werden gewaschen
- 2.) Die Früchte werden halbiert und der Saft wird ausgequetscht
- 3.) Aus den Schalen wird das etherische Öl ausgepreßt
- 4.) Aus dem Schalenpreßkuchen wird das restliche etherische Öl durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben.

Das gepreßte Öl ist von besserer Qualität als das destillierte Öl, das unter der thermischen Belastung leidet.

Methode B

- 1.) Die Früchte werden gewaschen
- 2.) Die Schalen werden unter Wasserzufluß auf Schältrommeln abgerieben.
- Durch Zentrifugieren werden aus der abfließenden Emulsion Wasser, Öl und Feststoffe getrennt. Die Feststoffe werden nachgepreßt.

Cumarine, Flavonoide u. ä. Stoffe mitkonzentriert worden sind, ist eine gute Haltbarkeit gewährleistet. Weiter sind nichtflüchtige Sauerstoffverbindungen wie Wachse, Lipide, Phosphorlipide durch das Verfahren angereichert. Ein solches Produkt ist im polaren Alkohol unlöslich, unterscheidet sich also von allen anderen entterpenisierten Citrusölen. Andererseits sind gerade letztere Produkte gute Emulgatoren. Deshalb ist die Verwendung in naturtrüben Limonadengrundstoffen und Emulsionen ideal. Wird jedoch ein lösliches Ölkonzentrat benötigt, so kann man das kohlenwasserstoffreie Produkt durch Extraktion oder Ausfrieren von den wachsartigen Substanzen befreien. Diese konzentrierten Citrusöle besitzen weitgehend das frische Naturaroma in höchster Konzentration.

Zur Herstellung wird das analytische Verfahren der Säulenchromatographie benutzt. Auf einer Säule mit SiO₂ oder Al₂O₃ wird das Citrusöl aufgegeben, die Kohlenwasserstoffe mit unpolaren Lösungsmittel eluiert und die polare Fraktion mit polaren Lösungsmitteln ausgewaschen und daraus das kohlenwasserstoffreie Produkt isoliert. Eine Verfahrens- und Patentübersicht siehe [7]. Auf diese Weise kann ein natürliches Hochkonzentrat von Schalen- und Saftaromen von Orange, Mandarine, Grapefruit und Zitrone gewonnen werden.

3.4.5.3. Aromen der in Europa handelsüblichen Früchte

1.4.5.3.1. Einleitung

Unter den Aromen werden die der Früchte mit am meisten geschätzt. Sie sind häufig relativ leichtfluchtig, so daß sie auch geruchlich deutlich wahrgenommen werden. Physiologisch betrachtet ist die Aromabildung eng mit den Reifungsvorgängen verbunden. Die geerntete, bei Raumtemperatur gelagerte Frucht durchläuft innerhalb weniger Tage das sog. Klimakterium, ein Ausdruck für die verschiedenen Reifephasen der Frucht nach der Ernte. Dieses Klimakterium ist gekennzeichnet durch einen deutlichen Atmungsanstieg, der in der späteren Reifephase wieder langsam abfällt. Viele Früchte produzieren mit Beginn dieses Atmungsanstiegs Ethylen, das wahrscheinlich die Funktion eines Reifungshormons hat und die weiteren Reifephasen auslöst. Anschließend bildet die Frucht Protein, das wahrscheinlich mit der Bildung von Enzymen, die die weiteren Reifungsvorgänge katalysieren, zusammenhängt. Aroma ist zu Beginn des Klimakteriums noch kaum vorhanden. Erst in der zweiten Hälfte, wenn auch die übrigen Reifungsveränderungen wie das Weichwerden, die Farbänderung von grün nach gelb bis rot, das Süßwerden (Zuckerbildung) und die Säureabnahme bemerkbar werden, bilden sich auch die Aromastoffe (8).

Es scheint so, daß im Gegensatz zu den Citrusfrüchten das Aroma nicht bevorzugt in der Schale, sondern gleichmäßig im gesamten Parenchymgewebe gebildet wird. Es giht auch keine spezifischen Öldrüsen. Als Aromastoffe kommen hauptsächlich Vertreter der aliphatischen Ester, Ketone, Aldehyde, Säuren und Laktone vor. Terpenoide und benzoide Verbindungen sind weniger beteiligt.

Die Konzentration der Aromastoffe ist bei diesen Früchten außerordentlich klein. Der gesamte Aromenanteil liegt meist unter 30 ppm (mg/kg). Die einzelnen Aromastoffe bewegen sich zwischen einigen ppm bis herab zu weniger als 1 ppb ($1 \mu/kg$).

nol, cis-3-Hexenol, 2-trans-6-cis-Nonadienal. Diese Körper haben Geschmacksnoten von wichtigsten dieser sekundär gebildeten Aromastoffe sind: trans-2-Hexenal, trans-2-Hexearomaintensive Aldehyde und Alkohole mit jeweils 9 bzw. 6 C-Atomen. Einige der schnell ihr Aroma ändern. Das bekannteste Beispiel hierfür ist der Geschmacksunterstehen. zu einer deutlichen Abnahme der estrigen Noten im Aroma. Diese Prozesse sinc auch ein Abbau bestehender Aromastoffe zu Geschmacksveränderungen. Ebenfalls beim sen) oxidieren die ebenfalls in den Früchten vorkommenden ungesättigten Fettsäuren schied zwischen ganzen Äpfeln und Apfelsaft. Zelleigene Oxidationsenzyme (Lipoxigena-Früchten angewandt werden, zu berücksichtigen [13]. natürlich bei allen Verfahren, die zur Gewinnung von Aromatisierungsprodukten aus den langsamer ab als der Fettsäureabbau, führt aber doch, wenn Fruchtmaischen etwas länger Alkohole unterschiedlich stark gebildet. Neben der Bildung neuer Komponenten führt Apfelgrün über Grasgrün bis Gurkengrün. Je nach Frucht werden diese Aldehyde und Enzyme (Lyasen) gespalten. Dabei entstehen in einer sehr rasch ablaufenden Reaktion Linolsäure und Linolensäure zu entsprechenden Peroxiden. Diese werden durch weitere heit vermerken, daß sie beim Zerkleinern und damit bei Zerstörung der Zellen sehr Hydrolyse der Aromaester in die Alkohol- und Säurenkomponenten. Dieser Prozeß läuft Zerkleinern der Zellen bewirken fruchteigene esterspaltende Enzyme (Esterasen) die Bei verschiedenen Früchten (z. B. Apfel, Bananen, Erdbeeren) kann man als Besonder-

Es wurde schon erwähnt, wie enorm die modernen Analysenmethoden in den letzten eineinhalb Dekaden die Kenntnis über die Zusammensetzung der Naturaromen erweitert haben. Wenn wir nachfolgend die einzelnen Früchte besprechen, wollen wir nicht alle derzeit bei jedem Aroma aufgeklärten Inhaltsstoffe aufführen. Von den meisten Fruchtaromen kennen wir jeweils schon 150 – 300 Einzelstoffe. Dies würde den Rahmen dieses Buches weit sprengen. Wir wollen jeweils nur auf Hauptkomponenten und besondere Charakteristika hinweisen. Eine sehr umfassende Zusammenstellung aller bekannter Einzelstoffe der meisten Aromen hat van Strauten [1] publiziert. Diese Publikation wird auch durch laufende Ergänzungen auf dem neuesten Stand gehalten. Über sie ist auch leicht der Zugang zu der jeweiligen Originalliteratur möglich.

Die umfangreiche Information aus der analytischen Aufklärungsarbeit hat zwangsweise die Komposition der Aromen auf Basis synthetisch hergestellter Stoffe durch den Hinweis auf eine Vielzahl neuer Stoffe stark befruchtet und auch verändert. Allerdings läßt sich das analytische Ergebnis nicht direkt in die Komposition übertragen und es steckt daher sowohl in natürlichen als auch synthetischen Nachstellungen der einzelnen Aromen noch ein umfangreiches Know How, das immer weiter ansteigt. Das Wissen über synergistische, verstärkende, maskierende u. ä. Effekte im Zusammenspiel der einzelnen Aromastoffe, der Einfluß geringster, geschmacksintensiver Spurenstoffe, die Geschmackswirkung und die Stabilität in den verschiedensten Einsatzprodukten, dies alles sind Kriterien, die nur mühsam und in langwierigen, kostspieligen Versuchen über die Kompositionstechnik erarbeitet werden. Es wird daher verständlich, welch wichtiges Kapital dieses Wissen für die einschlägigen Firmen darstellt.

Durch die hohe Nachweisempfindlichkeit unserer heutigen Analysengeräte z.B. wurden viele Aromastoffe aufgeklärt, die nur in geringsten Spuren vorkommen, die aber

3.4 Kompositionsaromen

eingesetzt werden. Zulässig sind sie in USA und all den Ländern, die nicht auf naturidentische Aromastoffe eingeschränkt sind. Von den gängigeren Estern werden allgemein in größeren Anteilen Ethylacetat, Ethylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylcapronat, Ethylheptylat und iso-Amylbutyrat eingesetzt. Der Zusatz von Orangen-, Citronenöl und Vanillin ist ebenfalls allgemein üblich.

3.4.5.3.3. Apfe

Der Apfel (Pirus malus) gehört zur Familie der Rosengewächse. Er wird besonders in Europa und Nordamerika kultiviert.

Die Früchte werden bekanntlich in grossen Mengen zu Saft verarbeitet. Als Bausteine für natürliche Aromen werden daraus durch destillatives Aufkonzentrieren Fruchtsaftkonzentrate hergestellt. Daneben werden in Aromarückgewinnungsanlagen höher konzentrierte Aromadestillate gewonnen (100-150fach). Mitunter werden mit Alkohol auch noch Auszüge aus den Schalen hergestellt, aus denen ebenfalls konzentrierte Aromadestillate abgetrennt werden.

enzymatischen Abbau der fruchteigenen ungesättigten Fettsäuren und sie werden zu ma spielen 2-trans-Hexenal, 2-trans-Hexenol und Hexanal. Diese Komponenten sind in n-Butanol, iso-Pentanol, Pentanol-2 und Hexanol. Eine besondere Rolle für das Apfelarostörung durch zelleigene Enzyme (Esterasen) ein Großteil der geschmacksintensiveren verschieden. Hinzu kommt, daß die geschmackliche Dominanz von 2-trans-Hexenal und diesem Grund sind beim Apfel das Aroma der frischen Frucht und das des Saftes stark nol sehr geschmacksintensiv sind, bestimmen sie vorwiegend das Aroma im Apfelsaft. Aus Hauptkomponenten des Aromas [12]. Da insbesondere 2-trans-Hexenal und 2-trans-Hexe der intakten Frucht nur in Spuren vorhanden. Sobald jedoch die Fruchtzellen unter Typ, in dessen Aroma die Ester und ein Typ, in dessen Aroma die Alkohole überwieger 2-trans-Hexenol im Apfelsaft noch dadurch stärker ausgeprägt ist, daß bei der Fruchtzer-Luftzutritt zerstört werden, bilden sich sehr rasch die Substanzen durch spontaner Hexylcapronat, Octylbutyrat, Butylcaprylat. Bei den Alkoholen sind es hauptsächlich tat, Hexylacetat, Butylbutyrat, Hexylbutyrat, n-Butylcapronat, Hexyl-2-methylbutyrat Interessanterweise scheinen sich zwei Grundtypen unterscheiden zu lassen, und zwar eir Ester in die entsprechenden weniger intensiven Alkohole und Säuren gespalten werder [11]. Unter den Estern sind Hauptkomponenten Ethylacetat, n-Butylacetat, iso-Amylace Uber die Zusammensetzung des natürlichen Apfelaromas wurde viel gearbeitet [1]

Synthetische Apfelaromen

Der Aufbau synthetischer Apfelaromen hat sich mit den Erkenntnissen aus der Aufklärung des Naturproduktes stark verändert.

Von Burger ist die nachfolgende Formel in modifizierter Form übernommen:

- 2 Melonal (2,6-Dimethylhepten-5-al-l)
- 5 Rosenöl
- 5 Benzaldehyd

Lösungsmittel	ad 1000
Acetessigester	[5]
Hexylacetat	100
iso-Amylisovalerianat	100
Diethylmalonat	
iso-Amylacetat	<u>50</u>
Ethylacetat	Š
trans-2-Hexenal	30
Ethylpelargonat	20
Ethylpropionat	20
Hexanol	20
2-Methylbuttersäure	20
Ethylcapronat	10
Acetaldehyd	10
Geranylacetat	10
Geraniol	10
Essigsäure	10
Citronellylacetat	=
Maltol	10
Vanillin	10

Diese Formel gibt einen blumig-estrig bouquettierten Typ wieder.

Der Verbraucher orientiert sich heute in seiner Geschmacksvorstellung mehr am Aroma des Saftes. Dementsprechend sind die künstlichen Apfelaromen inzwischen stärker in dieser Richtung aufgebaut. Daher werden heute verstärkt die Saftkomponenten wie z.B. 2-trans-Hexanal und 2-trans Hexenol verwendet. Die Auswahl der Ester ist entsprechend dem Naturvorbild zu den Acetaten (Ethyl-, Butyl-, iso-Amyl-, Hexyl-) und den Butyraten (Butyl-, Hexyl-) hin verschoben. Außerdem werden auch die im Naturprodukt stark vertretenen Alkohole (n-Butanol, iso-Amylalkohol, Hexanol) analog in die Komposition eingebaut. Hinzu kommen noch die kleineren Spurenstoffe, die ebenfalls als relevante Aromaträger im Naturaroma erkannt wurden, und die aus der traditionellen Kompositionstechnik bekannten Abrundungs- und Bouquettierstoffe (Vanillin, Maltol, Citrusöle, Rosenöl u. ä.).

3.4.3.3.4. Aprikos

Die Aprikose (Prunus armeniaca L.) gehört ebenfalls in die Familie der Rosaceen. Sie wird in den Mittelmeerländern und in den subtropischen Gebieten Amerikas kultiviert.

Für natürliche Aromen werden Fruchtsaftkonzentrate, mit Alkohol gewonnene Extrakte aus getrockneten Früchten, alkoholische Aromadestillate (Aprikosengeist) und alkoholische Kerndestillate als Bausteine eingesetzt. Für Trockenprodukte werden sprüh- oder gefriergetrocknete Fruchtpulver hergestellt.

Uher die Zusammensetzung des Aprikosenaromas sind noch relativ wenige Arbeiten veröffentlicht worden [1]. Die Aprikose ist eine der wenigen Früchte, bei denen die Ester

Die weiter verwendeten Ester wie Ethylbutyrat, Ethylcapronat, Butylacetat, Butylbutyrat, Hexylacetat, das Vanillin und das Heliotropin u. ä. Substanzen dienen vorwiegend zur Abrundung, Bouquettierung und Fülle.

3.4.J.J.O. pirne

Die Birne (*Pirus communis*) gehört zu den Rosaceen und wird in Mittel- und Südeuropa und in Nordamerika in vielen Sorten kultiviert.

Für natürliche Aromen werden Fruchtsaftkonzentrate und alkoholische Destillate (Birnenbrand) eingesetzt.

Im Birnenaroma sind bisher mehr als 120 Einzelstoffe aufgeklärt [1]. Besonders intensiv befaßte sich die Arbeitsgruppe um *Jennings* mit diesem Aroma. Sie führten ihre Untersuchungen an Bartlett-Birnen durch. Als charakteristische Komponenten dieser Sorte erkannten sie die Methyl- und Ethylester der 2-*trans*-4-*cis*-Decadiensäure. Daneben fanden sie noch weitere Methyl- und Ethylester ungesättigter C₈- und C₁₀-Säuren. Unter den flüchtigen Estern waren Ethyl-, Propyl-, n-Butyl, n-Amyl- und Hexylacetat stärker vertreten [22].

Birnenaroma synthetisch

Dieses Aroma wurde schon immer sehr stark auf der Basis von Estern aufgebaut, wobei iso-Amylacetat, oft direkt als Birnenester bezeichnet, eine wichtige Rolle spielte. Die Aufklärung der 2,4-trans-eis-Decadiensäureester und die Ausarbeitung geeigneter Synthesen brachten neue Effekte in die Komposition. Allerdings sind die Syntheseverfahren noch kostspielig, und so ist der Einsatz dieser Ester nur für teure Produkte möglich.

Ein »konventionelles« Formelbeispiel entstammt einem russischem Patentanspruch [23].

ad 100	0,1-0,25	0,02-0,07	0,1-0,3	0,5-1,0	1,0-1,5	0,001-0,002	10 - 15	0.05 - 0.15	0,6	0,2	20 - 25	0,5-1,0	1 - 2,5
Alkohol	iso-Amylalkohol	Maltol	gamma-Nonalacton	gamma-Undecalacton	Bergamotteöl	Linalylacetat	iso-Amylisovalerianat	Diacetyl	Orangenöl	Ethylacetat	iso-Amylacetat	Vanillin	Butylpropionat

3.4.3.3.7. Erdbeere:

Die Erdbeere gehört ebenfalls zur Familie der Rosaceen. Die Kulturformen der Gartenerdbeere sind aus Kreuzungen der nordamerikanischen Scharlacherdbeere (Fragaria virginiana Duchn.) und der Chileerdbeere (Fr. Chiloensis L.) im 18. Jahrhundert entstanden und haben wegen des vorzüglichen Geschmackes und der vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten weite Verbreitung gefunden.

Es ist besonders schwierig, das Aroma im Naturprodukt anzureichern, da es in konzentrierter Form sehr hitzeempfindlich ist. Für natürliche Aromen werden Fruchtsaft-konzentrate und Aromadestillate gewonnen, die aber in ihrer Geschmackscharakteristik nur selten befriedigen. Bessere Qualitäten werden gewonnen, wenn die Konzentrate durch Gefriertrocknung aus dem Saft hergestellt sind. Ebenso führt die Gefriertrocknung zu guten Fruchtpulvern. Letztere können auch durch Sprühtrocknung in guter Qualität hergestellt werden. Auch unter Zuckerzusatz hergestellte Fruchtzubereitungen behalten ein gutes Aroma, das aber von dem der frischen Frucht verschieden ist. (Marmeladentyp)

Die natürlichen Produkte werden u.a. für Speiseeis, Milchprodukte, Dessertprodukte und Getränkepulver eingesetzt.

Im Erdbeeraroma sind inzwischen mehr als 200 Einzelsubstanzen aufgeklärt [1]. Das Erdbeeraroma besitzt keine Komponente, die das Aroma besonders stark prägt. In einem Patentanspruch [24] wird dem 2,5-Dimethyl-3-hydroxy-4-oxo-4,5-dihydrofuran deutlicher Erdbeercharakter nachgesagt. Die Substanz kommt im Naturaroma vor und ist ein wichtiger Bestandteil synthetischer Aromen. Das Erdbeeraroma enthält als Hauptmenge aliphatische Ester, vor allem Essigsäure-, Buttersäure-, 2-Methylbuttersäure-, Capronsäure- und Caprylsäure-Ester. Diese sind vornehmlich mit den Alkoholresten Methyl-, Ethyl-, iso-Butyl-, n-Butyl-, iso-Amyl-, Butyl-, Hexyl-, cis-3-Hexenyl- und trans-2-Hexenol hauptsächlich für die »grünen« Geschmacksnoten der frischen Erdbeeren verantwortlich. Eine Besonderheit unter den Früchten ist auch das Vorkommen von trans-Zimtsäuremethylester und -ethylester als Hauptkomponenten [25].

Eine wichtigere Gruppe sind die Lactone, unter denen gamma-Deca- und gamma-Dode- calacton am stärksten sind. Eine besondere Bedeutung kommt bei Erdbeeren dem flüchtigen, aliphatischen Säuren zu. Willhalm und Mitarb. [26] befaßten sich eingehender damit und fanden, daß in dieser Gruppe iso-Buttersäure, 2-Methylbuttersäure und Capronsäure die stärksten Vertreter sind. Als eine weitere Eigenart des Erdbeeraromas ist das Vorkommen leichtflüchtiger Schwefelverbindungen anzusehen. M. Winter [27] untersuchte spezifisch diese Gruppe und fand Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und Dimethylsulfid.

Erdbeeraroma, synthetisch

Erdbeere ist eine der wichtigsten Geschmacksrichtungen für künstliche Aromen. Sie ist ein Beispiel dafür, wie vielfältig und unterschiedlich nuanciert ein bestimmtes Aroma dargestellt werden kann. Aus der Tradition heraus sind Stoffe wie der sog. Aldehyd C 16 (Methylphenylglycidsäuremethylester) als tragender Erdbeerkörper und Methylheptin-

carbonat als »Grünkörper« auch heute noch in vielen Rezepturen vertreten. Beide Stoffe ergeben einen bestimmten Grundtyp. In Deutschland ist ersterer allerdings nicht und der zweite nur begrenzt zugelassen, da beide nicht naturidentisch sind. Daher verkörpert die nachfolgende Rezeptur mehr die Richtung wie wir sie z.B. in USA häufiger antreffen.

w	Terpineol chem. rein
ယ	Methylheptincarbonat
S	Geraniol
S	Phenylethylalkohol
S	Jonon beta
5	Maitol
15	gamma-Decalacton
20	Essigsäure
20	Ethylmaltol
20	Erdbeerfuran
25	Vanillin
30	cis-3-Hexenol
50	iso-Buttersäure
50	Aldehyd C 16 sog.
50	iso-Amylbutyrat
50	Acetessigester
50	Ethylcapronat
100	iso-Amylacetat
200	Ethylbutyrat
d 1000	Lösungsmittel

zugt verwendet werden. Aus diesem z.T. durch den lebensmittelrechtlichen Zwang cis-3-Hexenol, trans-2-Hexenol und die entsprechenden Acetate als Ersatz für das Methyl-Effekte wie Maltol und Ethylmaltol, ist aber für manche Typen sogar noch besser hydroxy-4-oxo-4,5-dihydrofuran (Erdbeerfuran) synthetisch verfügbar. Es hat ähnliche oft noch besser das Ethylmaltol wichtige Bestandteile, die den fruchtig-karamelliger Vanillin und Maltol ist letzteres hervorzuheben. Bei Erdbeeraromen sind das Maltol oder verhaftet blieben. Unter den sonst vorwiegend zur Abrundung eingesetzten Stoffen auf dem amerikanischen Markt befindlichen, die stärker der traditionsbedingten Richtung deutschen Markt entwickelten Typen in ihrer Geschmackscharakteristik deutlich von den bedingten naturanalogeren Aufbau der Aromen unterscheiden sich die z.B. für den die Lactone und die Säuren stärkere Beachtung, wobei die dort hervortretenden bevorbild wird ein breiteres Spektrum eingebaut. Durch den Hinweis aus der Natur finden auch leichtflüchtigen Ester hat sich nicht grundsätzlich geändert. Entsprechend dem Naturvorten anders und sie geben ein natürlicheres »Grün« wieder. Die Zusammensetzung der heptincarbonat übernommen. Allerdings ist die Geschmackswirkung dieser Komponen-Hintergrund ergeben. Seit neuerer Zeit ist auch das schon erwähnte 2,5-Dimethyl-3-Aus der Zusammensetzung des Naturaromas wurden vor allem die Grünkörper

Heidel- oder Blanheeren (Vaccinium Myrtill

3.4.5.3.8. Heidelbeere:

Heidel- oder Blaubeeren (*Vaccinium Myrtillus L.*) wachsen vor allem in den Wäldern Mittel- und Nordeuropas, sowie in Asien und Nordamerika.

Für natürliche Aromen werden aus den Säften Fruchtsaftkonzentrate und aus den ganzen Früchten für den Einsatz in Trockenprodukten Fruchtpulver hergestellt.

Die wichtigsten Arbeiten über die Zusammensetzung des Heidelbeeraromas veröffentlichten von Sydow [28 und 29] und Parliment [30]. Sydow gibt den Gesamtgehalt mit 2,5 ppm an. Terpenderivate und aromatische Verbindungen sind unter den Aromastoffen relativ stärker vertreten als bei den bisher behandelten Früchten. Unter ersteren sind Linalool und alpha-Terpineol, unter letzteren 2-Phenylethylalkohol und 2-Phenylethylbenzoat mengenmäßig am stärksten. Nach den Angaben von Parliment sind trans-2-Hexenal und 2-trans-Hexenol in den höchsten Konzentrationen anzutreffen.

Heidelbeeraroma synthetisch

In der Literatur findet man hierzu keine Formeln. Für den Aufbau eines synthetischen Aromas kann man die sensorischen Befunde von v. Sydows heranziehen. Für die Heidelbeernote hält er die richtige quantitative Kombination von trans-2-Hexenal, Ethyl-3-methylbutyrat und Ethyl-2-methylbutyrat für wichtig. Der Anspruch in einem US-Patent [31] besagt, daß die Mischung von 1 Teil Linalool mit 1 – 4 Teilen einer Mischung aus trans-2-Hexenol, trans-2-Hexenal, cis-3-Hexenol und cis-3-Hexenal ein Heidelbeeraroma ergibt.

3.4.5.3.9. Himbeere:

Die Himbeere gehört ebenfalls zur Familie der Rosengewächse. Die rotfrüchtigen Sorten (Rubus idaeus L.) sind in Europa, Nordasien und Nordamerika weit verbreitet. In letzterer Region findet man daneben auch die schwarze Himbeere (Rubus occidentalis L.).

Für natürliche Aromen lassen sich aus Himbeeren interessante Produkte gewinnen. Aus dem Saft können bei vorsichtiger Aufarbeitung relativ aromareiche Fruchtsaftkonzentrate hergestellt werden. Durch Lagerung der Früchte unter Alkohol, eventuell sogar nach vorheriger leichter Angärung, und anschließende Destillation ergeben sich gute Aromadestillate (Himbeergeist). Aus dem Trester der Saftgewinnung werden in analogen Verfahren Tresterdestillate hergestellt. Ebenfalls aus Trestern werden Auszüge hergestellt. Durch Sprüh- oder Gefriertrocknung gewinnt man sowohl Frucht- als auch Saftpulver für den Einsatz in Trockenprodukten.

Das Himbeeraroma zählt zu den besonders geschätzten Aromen und daher wurden schon früh erste Versuche zu seiner Aufklärung unternommen [32 + 33]. Inzwischen sind mehr als 120 Inhaltsstoffe bekannt [1]. Das Himbeeraroma enthält relativ wenige Ester im Gegensatz z. B. zum Erdbeer- oder Bananenaroma. Die charakteristischste Substanz ist das sog. Himbeerketon (4-(p-Hydroxyphenyl)-butanon-2). Es wurde erstmals von Schinz [34] gefunden.

In den besonders aromareichen Waldhimbeeren erreicht es eine Konzentration von 600 – 700 ppb [35]. Es wurde bisher in keinem anderen Aroma nachgewiesen. Weitere relevante Inhaltsstoffe sind alpha-Ionon und beta-Ionon, die eine Konzentration von ca. 100 ppb erreichen können und in keiner anderen Frucht eine entsprechende Bedeutung für das Aroma haben. Unter den Alkoholen sind stärkere Komponenten iso-Amylalkohol, cis-3-Hexenol, Geraniol und Terpineol-4. Bei den Aldehyden sind Hexanal, cis-3-Iexenal, 609trans-2-Hexenal und Geranial [36] hervorzuheben.

Himbeeraroma synthetisch

Schon vor eingehender Kenntnis des Naturaromas waren die Ionone wichtige Bestandteile künstlicher Himbeeraromen. Zusammen mit Iron, Geraniol und Rosenöl gaben sie die »blumige« Note. Das Himbeerketon ist seit seiner Entdeckung ein Grundbestandteil eines künstlichen Himbeeraromas. Die wichtigsten Fruchtester sind iso-Amylacetat, iso-Amylbutyrat, Ethylbutyrat, Ethylacetat, Benzylacetat. Die Grünnoten cis-3-Hexenol und trans-2-Hexenal geben einen natürlichen Charakter in Richtung der frischen Frucht. Eine gewisse »Spritzigkeit« geben Ameisensäure und Essigsäure. Vanillin und Maltol dienen zur Abrundung.

Formelbeispiel: (nach Burger)

ad 1000	100	100	50 100	50	50	30	30	25	25	20	20	10	10	5	S	Connencers
Lösungsmittel	Himbeerketon	Ethylacetat	iso-Amylformiat	iso-Amylpropionat	Ethylbutyrat	Phenylethylalkohol	Essigsäure	Benzylisobutyrat	Vanillin	Maltol	Anisylacetat	Jonon beta	Allylcapronat	Benzaldehyd	Rosenöl	Cormewerspier, (macii burger)

3.4.5.3.10. Johannisbeere schwarz

Die Johannisbeere zählt zur Familie der Steinbrechgewächse. Die schwarze Johannisbeere (Ribes nigrum L.) wird hauptsächlich in Europa und dort besonders in Frankreich

kultiviert. Sie hat ein eigenwilliges, relativ kräftiges Aroma. Sie gewinnt zunehmend an Bedeutung, insbesondere für die Saftherstellung.

Für natürliche Aromen werden Fruchtsaftkonzentrate hergestellt, unter denen die französischen Cassissaftkonzentrate besonders gute Aromaqualitäten besitzen. Aus den Trestern der Saftherstellung gewinnt man alkoholische Tresterdestillate und -auszüge. Aus den Knospen werden Absolues (Cassis absolue) hergestellt, deren Aroma sehr ähnlich dem der Frucht ist.

Sehr verwandt dem Aroma der schwarzen Johannisbeere ist auch das des Buccoblätteröls. Aus diesem Grunde wird letzteres für natürliche Aromen in diesem Geschmackstyp sehr verbreitet eingesetzt.

Im Aroma der schwarzen Johannisbeere sind mehr als 150 Einzelstoffe aufgeklärt. Besonders intensiv befaßte sich die Gruppe um von Sydow [37] damit. Nach deren quantitativen Angaben machen den Hauptanteil in diesem Aroma die Terpenkohlenwasserstoffe aus, wobei besonders stark \(\triangleq_3\)-Caren und Caryophyllen hervortreten. Die normalen aliphatischen Fruchtester sind kaum vertreten. Die quantitative Zusammensetzung schwankt stark je nach Sorte. Die Gesamtaromamenge schwankt zwischen 10 und 30 ppm. In den stärksten Konzentrationen sind bei den verschiedenen Sorten zu finden: \(\triangleq_3\)-Caren, gamma-Terpinen, Terpineolen, Terpinen-4-ol, Citronellylacetat, Caryophyllen [38]. Eine für das Aroma charakteristische Komponente wie z. B. das Himbeerketon wurde in der Schwarzen Johannisbeere noch nicht gefunden. Die bisher aufgeklärter Stoffe sind nicht entscheidend für das eigenwillige Aroma verantwortlich.

In dem ähnlichen Aroma des Buccoblätteröls klärten Sundt [39] und Lamparsky [40] das p-Menthan-8-thiol-3-on als charakteristische Komponente auf. Diese Substanz ist sehr aromaintensiv und kann daher schon im Spurenbereich ein Aroma beeinflussen. Es ist vorstellbar, daß eine oder mehrere ähnlich strukturierte Verbindungen auch entscheidend am Aroma der Schwarzen Johannisbeere beteiligt sind.

Schwarze Johannisbeere synthetisch

Es ist schwierig, auf rein synthetischer Basis ein akzeptables Aroma dieses Typs zu komponieren. Meist baut man auch die künstlichen Aromen mit Buccoblätteröl als charakteristischen Bestandteil auf. Mit der Aufklärung des p-Menthan-8-thiol-3-on steht ein entsprechendes synthetisch darstellbares Analogprodukt zur Verfügung. Sein Einsatz wird in zwei Patentansprüchen beschrieben [41 + 42].

Aus dem Patentanspruch [42] ist das nachfolgende Formelbeispiel übernommen:

w	w	'n	ıs	-	-	_
alpha-Terpineol	Rosmarinöl	Lorbeeröl	Nelkenöl	Anisaldehyd	Benzaldehyd	Lavendelöl